

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA CHIMICA DELL'AMBIENTE E DELLA SICUREZZA

XXVII Ciclo

**Settore Concorsuale di afferenza: 09/D3 IMPIANTI E PROCESSI INDUSTRIALI
CHIMICI**

Settore Scientifico disciplinare: ING-IND/25 IMPIANTI CHIMICI

Processi integrati per l'intensificazione di processo:
reazione di fotocatalisi accoppiata alla pervaporazione, la dialisi e
all'ozonizzazione

Presentata da: *Dott. Antonio Gaetano Cardillo*

Coordinatore Dottorato

Relatore

Prof. Ing. Serena Bandini

Prof. Ing. Giovanni Camera Roda

Esame finale anno 2015

Indice

Sommario

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna.....	1
DOTTORATO DI RICERCA IN.....	1
INGEGNERIA CHIMICA DELL'AMBIENTE E DELLA SICUREZZA	1
Indice	1
Introduzione. Vantaggi derivanti dall'integrazione di processi	5
Capitolo 1 - La fotocatalisi.....	9
1.1. Introduzione.....	9
1.2. Meccanismo della fotocatalisi	9
1.3. Fotocatalizzatore : il biossido di titanio	11
1.4. Parametri che influenzano la reazione di fotocatalisi TiO₂/UV.....	15
1.5. L'equazione di bilancio di energia raggiante (radiative transfer equation).....	21
1.6. Modellazione dei reattori fotocatalitici.....	33
1.7. Reattori fotocatalitici.....	38
I parte - Accoppiamento della fotocatalisi con pervaporazione o dialisi per la produzione di Vanillina	46
Capitolo 2 Introduzione: produzione di vanillina e potenzialità di un Photocatalytic Membrane Reactor.....	46
Capitolo 3 Il trasporto di materia attraverso membrane dense.....	50
3.1. Introduzione: trasporto di materia nelle membrane.....	50
3.2. Modello soluzione-diffusione	52
3.3. Il fenomeno della polarizzazione di concentrazione (27)	55
3.4. La dialisi	59
3.5. La pervaporazione.....	64
3.6. Processi integrati.....	69
Capitolo 4 - Impianto sperimentale	76
4.1. Reattore fotocatalitico piano.....	76
4.2. Impianto con reattore fotocatalitico piano	79
4.3. Il reattore fotocatalitico anulare.....	80
4.4. Impianto con reattore fotocatalitico anulare	83
4.5. Cella di pervaporazione	84
4.6. Impianto di pervaporazione	85
4.7. Cella di dialisi.....	86
4.8. Impianto di dialisi.....	87

4.9.	Impianto integrato fotocatalisi-pervaporazione	88
4.10.	Impianto integrato fotocatalisi-dialisi	89
4.11.	Unità ausiliarie	90
Capitolo 5 - Strumentazione ed analisi		94
5.1.	Cromatografia liquida (HPLC e HPIEC)	94
5.2.	Total Organic Carbon (TOC)	100
5.3.	Spettrofotometro UV-Vis (e tecniche colorimetriche)	101
5.4.	Fotometro	103
5.5.	Quantum foto radiometro	103
5.6.	Misuratore di ossigeno disciolto	104
5.7.	Analisi del pH	104
5.8.	Materiali	104
Capitolo 6 Dati sperimentali, produzione e separazione di Vanillina: risultati e discussione		106
6.1.	Fotocatalisi e produzione di vanillina	106
6.2.	Produzione e caratterizzazione delle membrane	124
6.3.	Simulazioni del processo integrato fotocatalisi-pervaporazione	151
6.4.	Processo integrato fotocatalisi-pervaporazione, risultati sperimentali	154
6.5.	Processo integrato fotocatalisi-dialisi, risultati sperimentali	158
Capitolo 7 - Analisi dei costi		163
7.1.	Principali voci di costo	163
7.2.	Modello	172
7.3.	Riepilogo dei costi	174
Capitolo 8 - Conclusioni Produzione di Vanillina		185
II parte: Purificazione di acque		192
Capitolo 9 - Introduzione: Le opportunità di un processo integrato di “ozonizzazione fotocatalitica” nella purificazione di acque per diverse applicazioni.		192
Capitolo 10 – Ozonizzazione		195
10.1.	Meccanismo di decomposizione dell’ozono	195
10.2.	Generazione dell’ozono	196
10.3.	Meccanismo di formazione del bromato	198
10.4.	Cinetica di ossidazione	202
10.5.	Ossidazione fotocatalitica	203
Capitolo 11 - Impianto sperimentale		206
11.1.	Impianto integrato fotocatalisi-ozonizzazione	209
Capitolo 12 - Dati sperimentali: risultati e discussione		212
12.1.	Acido formico in reattore piano slurry	212

12.2.	Acido formico in reattore anulare con fotocatalizzatore immobilizzato	218
12.3.	Acido formico in reattore anulare slurry	222
12.4.	Trattamento di acque contaminate da fenolo in reattore anulare slurry	228
	Capitolo 13 – Conclusioni: Purificazione di Acque	245
	Considerazioni finali	249
	Bibliografia	251
	Appendice I – Prove di fotocatalisi per produzione di Vanillina	257
	Appendice II – Prove di dialisi	272
	Appendice III – Prove di processo integrato	284
	Lavori a stampa	293

(intentionally left blank page)

Introduzione. Vantaggi derivanti dall'integrazione di processi

L'integrazione di processi è usualmente finalizzata alla cosiddetta "intensificazione di processo", che è ritenuta una delle vie più interessanti per lo sviluppo richiesto oggi all'industria chimica e di Processo. Infatti attraverso l'intensificazione di processo si può arrivare sia a ridurre l'impatto che l'industria in generale ha sullo sfruttamento delle risorse naturali del pianeta, sia ad ottenere importanti economie di produzione.

Le definizioni di intensificazione di processo fornite dai diversi studiosi suggeriscono diversi approcci, ma concordano sulla necessità di sviluppare l'intensificazione a partire dalla scala molecolare fino alla macroscale lavorando su quattro principi:

- Massimizzare l'efficacia degli eventi molecolari lavorando sull'efficacia delle reazioni, sul numero e la frequenza delle collisioni, sull'approccio geometrico ed energetico.
- Processare ogni molecola nello stesso modo: idealmente riuscire a produrre prodotti uniformi minimizzando gli scarti; facendo attenzione non solo alle grandezze macroscopiche come il tempo di residenza nei reattori ma anche a grandezze operanti su scala più piccola: micro mixing, gradienti di temperatura ecc.
- Ottimizzare la forza motrice ad ogni scala e massimizzare l'area alla quale tale forza è applicata. Spesso questa esigenza equivale a favorire lo scambio di materia e di energia, anche se nelle reazioni porta a cercare di alzare la concentrazione media dei reagenti all'interno dei reattori.
- Massimizzare gli effetti sinergici che si possono sviluppare nei processi parziali.

Per ottenere l'intensificazione di processo perseguendo i suddetti fini si può lavorare a su diversi fattori:

- **Fattore geometrico:** una geometria ottimizzata permette di migliorare la fluidodinamica e permette di massimizzare l'area specifica minimizzando le spese energetiche; favorisce un elevato scambio di massa e di energia; facilita una precisa descrizione matematica per comprendere i fenomeni coinvolti e semplifica lo scale-up.
- **Fattore termodinamico:** è estremamente importante fornire e/o rimuovere la quantità e la qualità di energia più adatte al processo riducendo sprechi. Ad esempio nella fotochimica si cerca sia di massimizzare l'assorbimento di energia raggianti sia di farlo nelle condizioni di maggiore resa quantica.
- **Fattore sinergico:** si dovrà cercare di attivare meccanismi sinergici tra i diversi processi e di massimizzarne gli effetti a tutti i livelli molecolare, mesoscale e macroscale. Ad esempio per

manifestare al meglio la sinergia nella macroscala potrà tornare utile cercare il rapporto ottimale tra le velocità dei diversi processi, nella mesoscala si potrà operare sulla fluidodinamica per favorire l'accoppiamento dei processi e a livello molecolare sui meccanismi di reazione o separazione.

- **Fattore temporale:** manipolando la scala dei tempi a cui i processi avvengono oppure si introducendo degli stati dinamici nel processo, spesso sotto forma di periodicità che ne migliorano la prestazione. (1)

La fotocatalisi rientra tra le tecnologie avanzate di ossidazione (AOTs) e trova applicazione in diversi campi, come nella sintesi chimica, nelle tecnologie ambientali, ed anche in medicina. Le applicazioni pratiche attuali sono soprattutto nell'utilizzo passivo di materiali fotocatalitici nell'edilizia con funzioni di autopulizia delle superfici (self-cleaning materials) e di abbattimento di inquinanti presenti nell'aria in ambienti interni ed esterni. Tuttavia le potenzialità per altre future applicazioni appaiono rilevanti, come testimoniato dal numero eccezionalmente elevato e tuttora in crescita di pubblicazioni e brevetti concernenti la fotocatalisi. D'altra parte la possibilità di operare in condizioni blande (temperatura ambiente, pressione atmosferica, senza agenti chimici eccetto il fotocatalizzatore che comunque è di norma assolutamente atossico) e di utilizzare direttamente la radiazione solare sono di per sé interessanti. Se si considera inoltre che il processo, seppure tecnologicamente avanzato, è di semplicissima conduzione e controllo si capisce il perché di tanta attenzione verso la fotocatalisi.

Inoltre la fotocatalisi è facilmente integrabile con altri processi, sia di separazione sia di trasformazione chimica, anche con effetti sinergici che determinano un'intensificazione di processo. In questa tesi si studierà la "intensificazione di processo" (process intensification) che si ottiene utilizzando la fotocatalisi in un "processo integrato" (integrated process) per la sintesi di aromi o per la detossificazione e/o purificazione di acque contaminate.

Nella sintesi per via fotocatalitica di composti aromatici, quali la vanillina, l'intensificazione si ottiene accoppiando all'ossidazione parziale fotocatalitica di un opportuno substrato un processo di separazione a membrana per il recupero del prodotto. Si evita in questo modo la reazione di ulteriore ossidazione del prodotto (vanillina od altre aldeidi aromatiche) che lo degraderebbe. Questo meccanismo porta quindi ad un aumento della resa che evidentemente è possibile solo se i due processi (reazione e separazione) avvengono assieme, cioè se il processo è "integrato".

Per la purificazione e/o detossificazione di acque contaminate, la fotocatalisi è utilizzata in un processo integrato con l'ozonizzazione (denominato di regola "ozonizzazione fotocatalitica"). In teoria anche l'ozonizzazione fa parte delle AOTs, in quanto vengono prodotti in una certa misura i radicali ossidrilici che sono gli agenti fortemente ossidanti caratterizzanti le AOTs. In realtà la

produzione di radicali ossidrilici in ozonizzazione è di solito limitata, ma utilizzando fotocatalisi e ozonizzazione assieme si incrementa la loro produzione rispetto a quella ottenibile con i due processi operanti in semplice sequenza. Inoltre si attivano altri meccanismi sinergici per l'ossidazione dei composti organici anche più "recalcitranti" e allo stesso tempo si può evitare o ridurre la formazione di sottoprodotti di reazione dannosi.

Capitolo 1 - La fotocatalisi

1.1. Introduzione

Fin dalla scoperta di Fujishima e Honda nel 1972, le proprietà fotocatalitiche di alcuni materiali sono state utilizzate per convertire l'energia solare in energia chimica e per ossidare o ridurre composti chimici al fine di ottenere prodotti di interesse, e per rimuovere inquinanti e batteri dall'aria e/o dall'acqua.

Dei tanti materiali con proprietà fotocatalitiche, il biossido di titanio, TiO_2 , è quello più studiato ed utilizzato.

Il biossido di titanio per molti aspetti può essere considerato un fotocatalizzatore ideale: funziona molto bene per degradare i composti organici; è economico; è chimicamente stabile e durevole nel tempo; non è tossico; può essere immobilizzato sulle superfici per dare super-idrofilicità; trasparente alla luce solare.

1.2. Meccanismo della fotocatalisi

Un sistema fotocatalitico contiene il fotocatalizzatore, che deve essere un materiale semiconduttore, a contatto con un fluido, liquido o gas, contenente i reagenti. Analogamente a quanto succede per la catalisi eterogenea classica, anche nella fotocatalisi c'è bisogno di una serie di passaggi elementari perché la reazione avvenga:

1. Trasporto di materia dei reagenti dalla fase fluida alla superficie del fotocatalizzatore.
2. Adsorbimento dei reagenti.
3. Reazione sulla superficie del catalizzatore.
4. Desorbimento dei prodotti.
5. Trasporto di materia dei prodotti dalla superficie del fotocatalizzatore alla fase fluida.

Va tuttavia osservato che la fotocatalisi e le normali catalisi eterogenee differiscono sostanzialmente per il meccanismo di attivazione della reazione, infatti la reazione di fotocatalisi è attivata per fotoeccitazione, mentre i catalizzatori tradizionali sono attivati termicamente. In fotocatalisi è pertanto indispensabile, oltre alla presenza dei reagenti e del catalizzatore, la presenza di fotoni con un'adeguata energia.

I materiali utilizzati nella fotocatalisi sono semiconduttori: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS . Questi possono intervenire nei processi di ossidoriduzione grazie alla loro particolare struttura elettronica. La differenza tra il livello di energia più basso della banda di valenza e il livello di energia più alto della banda di conduzione è indicato come "energy gap", E_g , che corrisponde alla minima energia richiesta per rendere il materiale conduttore.

Il valore di E_g di diversi semiconduttori è di seguito rappresentato (fig1.1).

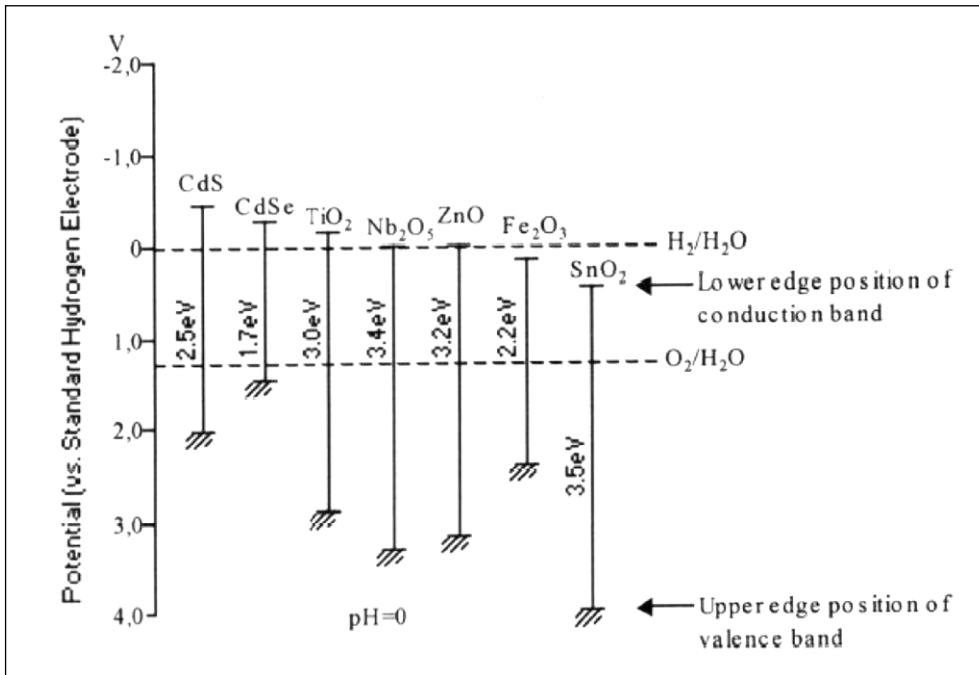


Figura 1. 1 Valore limite delle bande di diversi semiconduttori (2).

In generale, i portatori di carica mobili possono essere generati da tre meccanismi diversi: eccitazione termica, fotoeccitazione e drogaggio.

Nella fotocatalisi, la promozione dell'elettrone alla banda di conduzione può avvenire per assorbimento di un fotone di luce, purché l'energia del fotone sia superiore ad E_g , si parla in questo caso di fotoeccitazione.

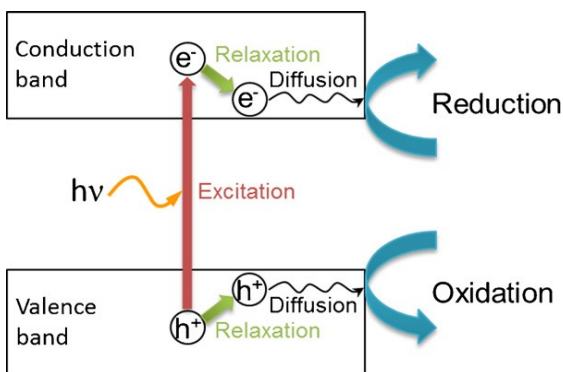


Figura 1. 2 Rappresentazione della banda di valenza e della banda di conduzione.

Le proprietà fotocatalitiche derivano dalla formazione di portatori di carica.

Nel fotocatalizzatore irradiato con luce di opportuna lunghezza d'onda, si formano una lacuna nella banda di valenza e un elettrone promosso nella banda di conduzione.

Se si utilizza biossido di titanio, per la formazione dei portatori di carica è necessaria luce ultravioletta (UV) con energia maggiore o uguale all' Energy Gap (3).

L'energia, E , di un fotone dipende dalla lunghezza d'onda in base alla legge:

$$E = h \times \nu = h \times c / \lambda \quad (1.1)$$

Dove “h” è la costante di Planck, “c” è la velocità della luce, “ν” è la frequenza del fotone in esame e “λ” è la lunghezza d’onda. L’energia del fotone assorbito dovrà essere superiore o uguale all’energy gap del fotocatalizzatore. Per il diossido di titanio $E_g=3 \text{ eV} \rightarrow \lambda < 390 \text{ nm}$.

1.3. Fotocatalizzatore : il biossido di titanio

Il titanio costituisce circa lo 0,6% in massa della crosta terrestre in varie forme cristalline. ed è il nono elemento per abbondanza.

Gli atomi di titanio e di ossigeno si legano in una struttura a cristalli ionici. Tipiche forme cristallografiche del biossido di titanio sono il rutilo(ortorombico), l’anatasio(tetragonale) e la brookite, queste strutture sono considerate ottaedriche (TiO_6) (4). Le strutture differiscono per come la luce viene distorta quando attraversa materiali delle tre diverse forme cristallografiche e per come le celle di base si legano tra loro.

Il biossido di titanio non è tossico né nocivo, poco costoso, stabile alla foto-corrosione ed insolubile in un ampio intervallo di pH.

Caratteristiche importanti del catalizzatore per i processi fotocatalitici sono:

- le dimensioni delle particelle: per avere un alto valore della superficie specifica, minore le dimensioni delle nano polveri, maggiore la superficie specifica;
- tendenza a formare aggregati in sospensione acquosa: per evitare la riduzione della superficie specifica disponibile e l’alterazione dei parametri ottici;
- il coefficiente di assorbimento;
- il coefficiente di scattering;
- la funzione di fase.

I parametri ottici verranno ripresi e definiti successivamente.

Diversi tipi di biossido di titanio commerciale sono stati utilizzati in questo lavoro. In tabella 1.1 sono riportati le principali caratteristiche geometriche dei foto catalizzatori utilizzati:

	AEROXIDE Degussa P 25	Merck Eusolex® T-2000	Sachtleben Hombikat UV100
% anatasio	99.5	76-82	99%
Dimensione media nanoparticelle (nm)	21	100-150	10<

Superficie specifica(m ² /g)	50±15	~10	>300
---	-------	-----	------

Il biossido di titanio è un semiconduttore con un gap energetico pari a $E_g = 3\div 3,3$ eV, l'energia necessaria varia con la forma allotropica utilizzata; se il TiO₂ viene irradiato con fotoni di energia maggiore di E_g (lunghezza d'onda, $\lambda \leq 390$ nm), un elettrone è in grado di superare il gap energetico ed essere promosso dalla banda di valenza a quella

Tabella 1.1 Biossido di titanio commerciale

di conduzione. Questo è il processo primario per la generazione dei portatori di carica:



Le lacune nella banda di valenza, diffuse sulla superficie del fotocatalizzatore, reagiscono con le molecole di acqua assorbite formando il radicale ossidrilico ($\bullet\text{OH}$) o direttamente con eventuali composti organici adsorbiti. Sia la lacuna che il radicale ossidrilico possono ossidare le molecole organiche in prossimità della superficie del fotocatalizzatore.

Gli elettroni promossi nella banda di conduzione possono partecipare in processi di riduzione, in genere reagendo con ossigeno molecolare disciolto in soluzione, o in aria, producendo il radicale superossido ($\bullet\text{O}_2^-$).

1.3.1. La fotocatalisi nel diossido di titanio

Nel meccanismo di fotocatalisi sono molte le molecole ossidanti che partecipano alla reazione e ognuna di esse gioca un ruolo più o meno importante in funzione del tipo di reagente da trattare.

Le specie ossidanti sono:

- lacuna (h^+)
- radicale ossidrilico ($\bullet\text{OH}$)
- ione superossido ($\bullet\text{O}_2^-$)
- Singlet oxygen ($^1\text{O}_2$)
- Ossigeno molecolare
- Perossido di idrogeno

Le lacune: sono le prime specie ossidanti che si formano nelle reazioni fotocatalitiche; possono ossidare direttamente i composti organici oppure formare il radicale ossidrilico reagendo con l'acqua. In generale le lacune possono ossidare le molecole del donatore (3), mentre gli elettroni della banda di conduzione possono ridurre le molecole dell'accettore di elettrone (4).



L'elettrone e la lacuna possono ricombinarsi, perdendo così l'opportunità di attivare una reazione. Tale possibilità si riduce se l'elettrone reagisce con una sostanza in grado di catturarlo (electron scavenger). L'ossigeno e altri composti tra cui l'ozono e i carbonati, sono in grado di partecipare alla reazione estraendo l'elettrone ed evitandone la ricombinazione.

Inoltre gli elettroni e le lacune possono non ricombinarsi immediatamente, avendo la possibilità di portarsi sulla superficie delle particelle, dove reagiscono con composti donatori o accettori. (5)

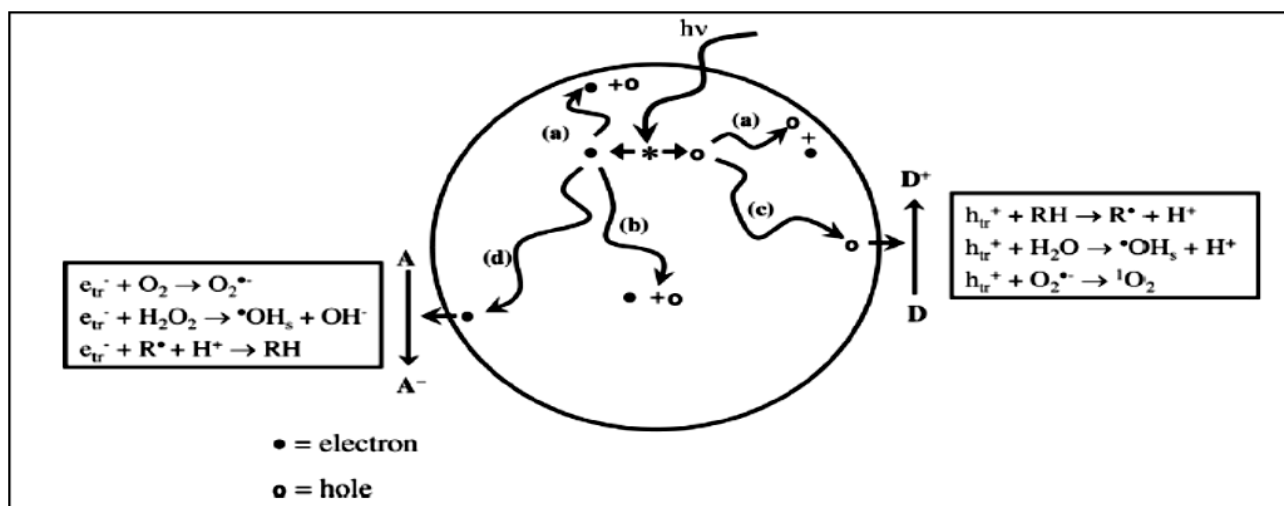


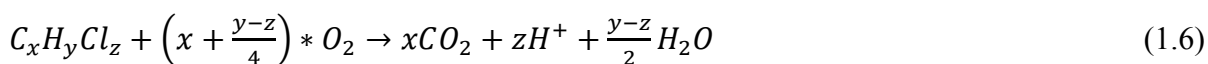
Figura 1. 3 Mobilità dei portatori di carica sulla superficie del fotocatalizzatore (5)

Una caratteristica della fotocatalisi è il forte potere ossidante delle lacune, h^+ , che possono reagire con l'acqua assorbita sulla loro superficie, come mostrato nella reazione (5). Si ha così la formazione di un radicale ossidrile altamente reattivo ($\cdot OH$). Le lacune e i radicali ossidrili sono entrambi fortemente ossidanti, in grado di ossidare la maggior parte dei composti organici.



I composti organici e adsorbiti sulle superfici del diossido di titanio vengono ossidati dalle lacune; se invece viene adsorbita l'acqua si formano i radicali ossidrili ($\cdot OH$) che successivamente reagiscono con la materia organica.

La fotocatalisi è in grado di mineralizzare anche i composti organici più recalcitranti, quindi i materiali organici si decompongono in biossido di carbonio ed acqua. Ad esempio per il generico composto organico clorurato si può scrivere la seguente reazione:

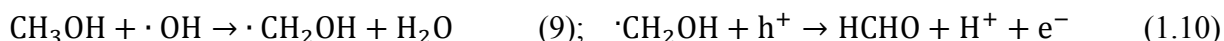


La superficie del TiO_2 si ricopre di gruppi ossidrili quando viene in contatto con l'acqua:

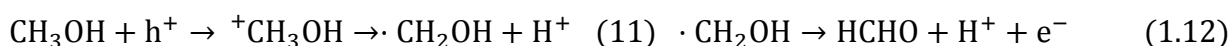


Il radicale ossidrile detiene un ruolo fondamentale nell'innesco delle reazioni di ossidazione specie per quei reagenti che sono debolmente adsorbiti dal biossido di titanio e che quindi non possono essere ossidati dalle lacune. La stessa reazione può essere attivata sia dalle lacune sia dal radicale ossidrile.

Quando l'attivazione è data dal radicale ossidrile abbiamo le reazioni (9) e (10):



Allo stesso risultato si arriva con le reazioni (11) e (12) attivate dalla lacuna sul fotocatalizzatore:



Oltre alla formazione del radicale ossidrile, la fotocatalisi è in grado di produrre lo ione superossido. Lo ione superossido è meno importante per quanto riguarda l'attivazione delle reazioni di ossidazione. La sua formazione deriva da:



L'ossigeno molecolare svolge però un ruolo indispensabile nella fotocatalisi: bilancia le cariche elettriche con conseguente formazione di ione superossido e perossido di idrogeno, partecipa alla reazione bilanciando la stechiometria sul catalizzatore. L'ossigeno partecipa alla reazione di ossidazione reagendo con i radicali organici formando radicali organoperossidi ($\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$) che successivamente, attraverso reazioni a catena, si degradano e mineralizzano.

Durante la fotocatalisi in deficit di O_2 può accadere che gli atomi di ossigeno superficiali nel TiO_2 si stacchino con conseguente perdita di stechiometria, seguita dal ri-arrangiamento strutturale e conseguente perdita di attività del fotocatalizzatore. Per questo motivo è importante evitare di lavorare in tali condizioni.

Il perossido di idrogeno è prodotto dalla riduzione di ossigeno molecolare o dalla reazione di dismutazione di superossidi:



Una volta formatosi, anche il perossido di idrogeno porta alla formazione di ioni ossidrile:



1.4. Parametri che influenzano la reazione di fotocatalisi TiO₂/UV

Alla luce di quanto visto nei paragrafi precedenti, sappiamo che le reazioni fotocatalitiche passano attraverso numerosi passaggi, ciascuno dei quali può essere limitante per la reazione globale.

➤ Intensità luminosa

L'intensità luminosa, (o flusso radiante) è uno degli aspetti fondamentali da valutare nello studio della cinetica delle reazioni fotocatalitiche. 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 dell'equazione (19) dipende dall'intensità luminosa, variando tra 0 e 1.

$$R = K(\dot{\epsilon}''')^\alpha \quad (1.19)$$

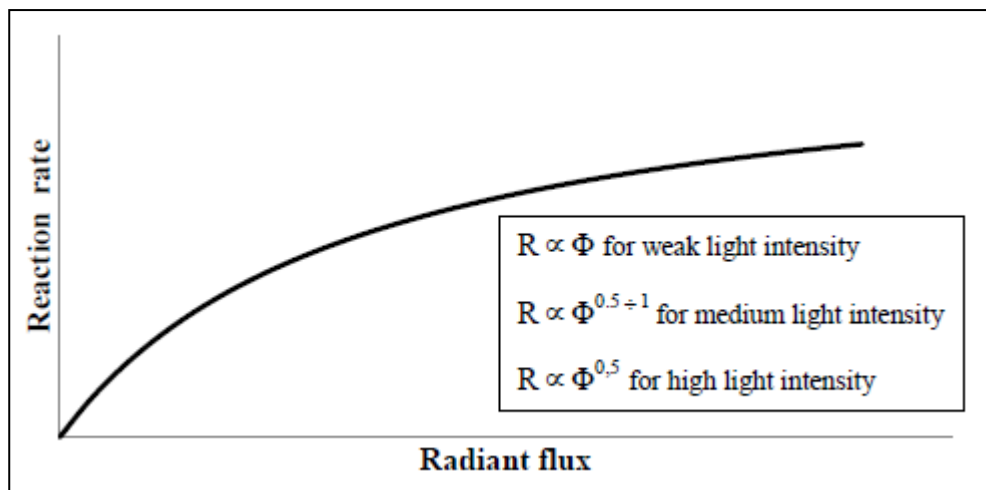


Figura 1. 4 Andamento qualitativo della velocità di reazione con il flusso radiante.

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.

Il cambio di esponenziale, viene spesso attribuito all'aumento della ricombinazione tra la lacuna e l'elettrone con l'aumento della intensità luminosa (5), (6), (7), (8): a intensità luminosa molto elevata, il numero di siti attivi sul catalizzatore si avvicina al limite e un ulteriore aumento dell'intensità luminosa non produrrà un aumento del numero di lacune ed elettroni

➤ Concentrazione del fotocatalizzatore

La concentrazione del fotocatalizzatore: è essenziale per valutare le proprietà ottiche della soluzione reagente. Concentrazioni elevate di catalizzatore non permettono di sfruttare in modo efficiente il volume del reattore creando zone oscure.

Nei diversi lavori che trattano l'argomento viene mostrato come la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione dei catalizzatore.

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

- la curva della velocità di reazione in funzione di C_{cat} ha un comportamento asintotico (7);
- la curva della velocità di reazione presenta un massimo oltre il quale decresce (9) (10).

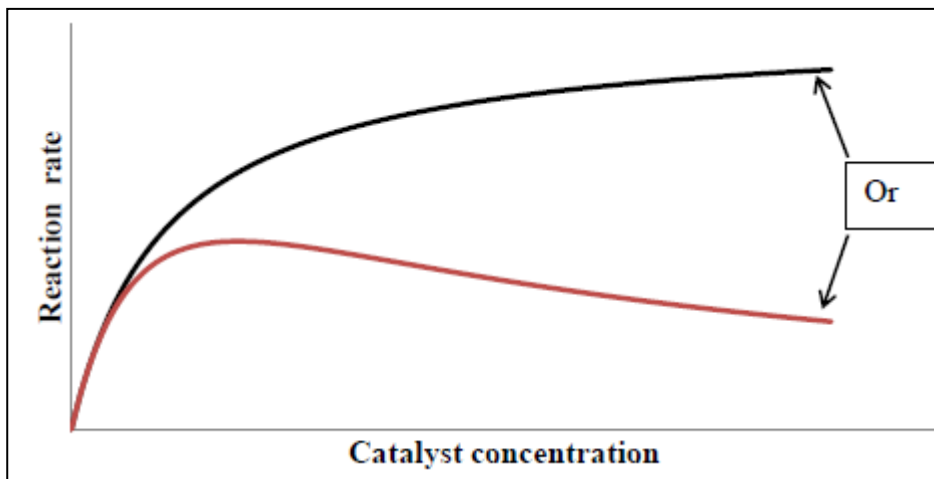


Figura 1. 5 Andamento qualitativo della velocità di reazione con il la concentrazione di catalizzatore.

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 si aumenta la tendenza a formare agglomerati che contribuiscono a ridurre l'efficienza ottica del sistema (11). 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 di catalizzatore: aumento dei siti attivi, e perdita di efficacia nell'utilizzo della luce irradiata.

Va infine ricordato che i valori ottimali riportati dai diversi autori per la concentrazione di catalizzatore sono da ritenersi validi solo per un determinato sistema reagente e non rappresentano un valore universale in quanto il valore ottenuto dipenderà dal tipo di catalizzatore utilizzato, il layout del reattore e l'intensità della luce utilizzata. Considerazioni simili sono valide anche per i valori dell'intensità luminosa ottimale fornita dai diversi autori. Vedremo nei successivi paragrafi come ottimizzare il sistema fotocatalitico in base alla concentrazione di catalizzatore e all'intensità luminosa a disposizione.

➤ **Concentrazione del substrato**

Le reazioni fotocatalitiche avvengono sulla superficie del fotocatalizzatore, il substrato che si vuole ossidare deve pertanto essere adsorbito sui siti attivi disponibili. La velocità di reazione sarà influenzata dalla concentrazione del substrato adsorbito sui attivi, e pertanto dipenderà anche dalla concentrazione del substrato nella soluzione reagente.

In letteratura diversi autori riportano, per la velocità di reazione in funzione della concentrazione di substrato, una dipendenza di tipo Langmuir-Hinshelwood (5) (10) (12) (13).

Semplificando il modello di Langmuir-Hinshelwood, la velocità di reazione è proporzionale alla frazione di siti attivi coperti dal substrato, supponendo che non ci sia competizione tra diversi substrati)

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{max} \frac{K_p C_S}{1 + K_p C_S} \quad (1.20)$$

Dove \mathcal{R} è la velocità di degradazione del substrato; \mathcal{R}_{max} è la velocità massima che si può ottenere quando tutti i parametri eccetto la concentrazione di S sono tenuti costanti.

Se $K_p C_p \ll 1$ la concentrazione del substrato è bassa ed è direttamente proporzionale alla velocità di reazione. Se $K_p C_p \gg 1$ e la concentrazione di substrato è molto elevata allora la velocità di reazione non dipenderà più dalla concentrazione.

➤ **Effetto del pH**

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 $\bullet\text{OH}$, e influisce sul potenziale di ossidoriduzione.

Effetti del pH sull'adsorbimento

Come spiegato nel paragrafo precedente, la velocità di reazione dipende dalla capacità di adsorbimento del inquinante sulla superficie fotocatalitica.

Lo stato di ionizzazione dalla superficie del catalizzatore dipende dal pH (6), ed è possibile definire il punto di zero carica come il valore di pH per cui la superficie del catalizzatore non è carica. Oltre agli effetti di carica sul fotocatalizzatore si hanno anche gli effetti di carica sul substrato, è noto che alcuni composti non sono carichi per valori di pH inferiore al pKa mentre sono caricati negativamente per valori di pH superiori (6). È quindi possibile che si sviluppino dei fenomeni di repulsione che rallentano la reazione di ossidazione.

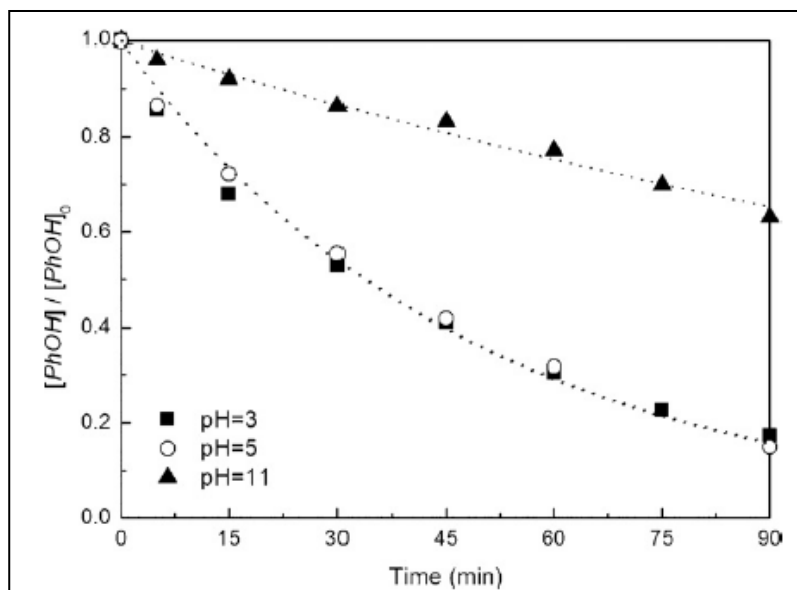


Figura 1. 6 Silva e Faria (7) degradazione del fenolo: la velocità diminuisce all'aumentare del pH. unto di zero carica 6,4 e pKa del fenolo 9,9 si può concludere che la velocità di reazione è minore a pH=11.

Effetto del pH sulla superficie bagnabile .

Le particelle di fotocatalizzatore in sospensione acquosa, quando non sono cariche, tendono ad aggregarsi. Quando il pH coincide con quello di zero carica scompare la repulsione coulombiana. La formazione di questi aggregati riduce la superficie del catalizzatore disponibile riducendo quindi la velocità di reazione.

Effetto del pH sul potenziale redox

Il gap di energia di un semiconduttore-catalizzatore è una proprietà intrinseca di ciascun semiconduttore, che dipende dalla natura chimica, dalla microstruttura e dalla morfologia. Inoltre questo salto di energia può dipendere anche dalla soluzione in cui è immerso, e l'equazione di Nerst ci permette di valutare il salto di energia di un semiconduttore in condizioni standard.

Secondo la legge di Nerst, l'energia della banda di conduzione e della banda di valenza variano di 0.059 V per unità di pH. Aumentando il pH si osserva quindi che la banda di valenza diventa più efficace mentre la banda di conduzione perde efficacia (8).

➤ Effetto della temperatura

La fotocatalisi non è attivata termicamente e la temperatura non ha molto effetto sull'attività del fotocatalizzatore in un intervallo tra 20°C e 80°C. Tuttavia a temperature molto basse la fase di desorbimento ne risente e può diventare lo stadio limitante riducendo la velocità di reazione. Per temperature superiori agli 80°C invece l'esotermicità del processo di adsorbimento è sfavorita, e anche in questo caso si avrà una riduzione della velocità di reazione (11).

➤ Effetto dei Sali

Molte studi ed esperimenti effettuati sulla fotocatalisi utilizzano acqua demi alla quale viene aggiunto l'inquinante modello da degradare. Risulta tuttavia di fondamentale importanza valutare l'effetto che i Sali organici possono avere sulla fotocatalisi dal momento che per il trattamento delle acque non si lavora con acqua demineralizzata, al contrario le acque da trattare contengono generalmente sali.

La concentrazione dei Sali dipenderà fortemente dal tipo di acqua (fiume, oceano, pioggia, acqua di falda, ecc) e dal luogo di origine. Per esempio, la salinità dell'acqua dolce è inferiore a 500ppm, mentre per l'acqua di mare può raggiungere valori di 33000-37000ppm . Vediamo in tabella 1.2 la composizione media dei sali disciolti in acqua di mare e in acqua dolce.

Ion	Average seawater		Typical Freshwater	
	ppm	Percent of total salinity (%)	ppm	Percent of total salinity (%)
Chloride (Cl ⁻)	19300	55.1	5	6
Sodium (Na ⁺)	10700	30.6	5	6
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	2700	7.7	15	19
Magnesium (Mg ²⁺)	1300	3.7	3	4
Potassium (K ⁺)	400	1.1	2	3
Calcium (Ca ⁺⁺)	400	1.1	15	19
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	130	0.4	35	44
Bromide (Br ⁻)	70	0.2	0	0
Tot. Dissolved Solids (ppm)	35000		80	
Salinity (‰)	35		0.08	

Tabella 1. 2 Composizione media dei sali disciolti in acqua di mare e in acqua dolce

Si può affermare che l'attività fotocatalitica viene ridotta in acqua salata principalmente a causa di:

- i. adsorbimento degli ioni sulla superficie catalitica;
- ii. l'effetto di alcuni ioni che funzionano da electronscavenger (soprattutto carbonati e bicarbonati).

Al-Rasheed and Cardin (9) nello studiare la degradazione dell'acido umico in acqua artificiale hanno osservato che la velocità di degradazione è maggiore in acqua con bassa salinità mentre la velocità si riduce nell'acqua con elevata salinità.

Wei et al. (10) hanno valutato l'effetto dell'aggiunta di tracce di ioni inorganici sulla degradazione di un pesticida organofosforoso (methamidophos), gli ioni organici utilizzati sono: Na⁺, K⁺, Mg²⁺,

Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- and Br^- . Si è osservato che la presenza in tracce di questi ioni non influisce sulla velocità di reazione della fotocatalisi.

Naeem and Feng (12) invece hanno effettuato delle prove con delle concentrazioni maggiori di anioni e ioni metallici, valutandone l'effetto sulla ossidazione fotocatalitica del fenolo. I risultati mostrano che tutti gli anioni studiati riducono l'attività della fotocatalisi secondo l'ordine $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$ come si può vedere dalla figura 1.8:

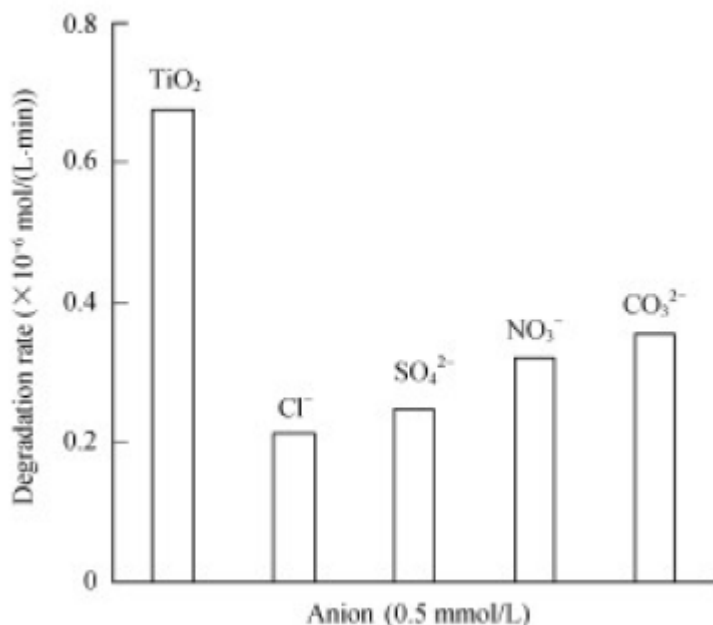
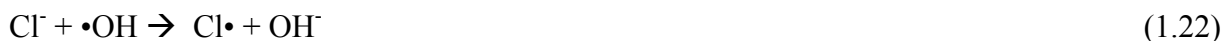


Figura 1. 7 Variazione della velocità di reazione fotocatalitica in presenza di anioni inorganici.

Gli effetti negativi di questi anioni si possono spiegare sulla base delle proprietà di degli ioni, in grado di reagire con $\bullet\text{OH}$. In condizioni acide la superficie del fotocatalizzatore è caricata positivamente, così gli anioni possono essere adsorbiti sul fotocatalizzatore e reagire con la carica positiva della lacuna



Inoltre gli anioni possono reagire direttamente con il radicale ossidrile:



Si riduce in questo modo la quantità di radicali ossidrilici in soluzione, riducendo di fatto la velocità di reazione. Si formano radicali $\text{Cl}\bullet$ che presentano un potenziale di ossidoriduzione più basso (6).

Un discorso diverso meritano gli ioni metallici, infatti questi si comportano come accettori di elettroni, in questo modo riducono la possibilità di ricombinazione delle lacune e degli elettroni che si formano per effetto della fotocatalisi. Questo effetto favorisce l'attività fotocatalitica, tuttavia quando la concentrazione di ioni metallici è elevata, si osservano effetti negativi.

Ad esempio Wei et al. (10) hanno trovato che gli ioni di rame migliorano la velocità di reazione, ma per concentrazioni di Cu^{2+} maggiori di 0.006 mmol/L la velocità di reazione si riduce.

Il miglioramento della ossidazione può essere spiegato chimicamente dalla reazione:



Tuttavia l'aumento della concentrazione di Cu^{+} dovuto alla reazione (1.23) permette l'innescarsi di reazioni consecutive attive solo per concentrazioni significative di Cu^{2+} .



➤ Effetto degli accettori di elettroni (BrO^{3-})

Abbiamo visto che nelle reazioni fotocatalitiche è utile avere degli accettori di elettroni. Quando si effettua l'ossidazione fotocatalitica di inquinanti il principale accettore di elettroni è l'ossigeno.

Tuttavia l'aggiunta di accettori di elettroni veri e propri permette di aumentare la resa della reazione fotocatalitica, riducendo la velocità di ricombinazione della coppia lacuna-elettrone. Ad esempio si possono usare degli ossidanti : H_2O_2 , KBrO_3 , and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10).

Un aspetto che è interessante approfondire, anche alla luce di quanto studiato nel presente lavoro, è il comportamento della fotocatalisi in presenza dei bromati. Questi ultimi influiscono negativamente sulla qualità dell'acqua e sono composti presunti cancerogeni.

I bromati si comportano come accettori di elettroni e la fotocatalisi ne favorisce la riduzione a bromuri, secondo la reazione :



I bromuri a differenza dei bromati sono composti innocui e presenti in natura nell'acqua dolce e salata. (10) (12). Pertanto si può affermare che la fotocatalisi non produce ioni bromati e nel caso siano presenti nella soluzione di partenza è in grado di ridurli a bromuri. (13)

1.5. L'equazione di bilancio di energia raggiante (radiative transfer equation)

Per una efficace modellazione dei reattori fotocatalitici occorre prendere in considerazione gli aspetti che caratterizzano le reazioni fotocatalitiche:

- flusso irradiante;
- le proprietà catalitiche ed ottiche del catalizzatore e la sua concentrazione ottimale;
- l'individuazione e le proprietà ottiche dei reagenti e dei prodotti;
- lo studio del meccanismo di reazione;
- l'analisi cinetica della reazione;
- i metodi per la progettazione del reattore con diverse geometrie.

La valutazione del flusso irradiante può essere fatta risolvendo il bilancio della radiazione luminosa (Radiative Transfer Equation, RTE) (14).

Per la formulazione della RTE vengono fatte delle ipotesi sulla dispersione (scattering) della luce: deve essere multipla, indipendente e deve avvenire in modo elastico. La radiazione quindi può cambiare direzione, trascurando le variazioni della frequenza delle radiazioni.

$$\overbrace{\frac{dI_\lambda(s, \Omega, t)}{ds}}^{\text{variazione di intensità}} + \overbrace{k_\lambda(s, t) \cdot I_\lambda(s, \Omega, t)}^{\text{out-scattering}} + \overbrace{\sigma_\lambda(s, t) \cdot I_\lambda(s, \Omega, t)}^{\text{in-scattering}} = \overbrace{J_\lambda^e(s, t)}^{\text{emissione}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi} \int_{\lambda'} \int_{\Omega'} \sigma_{\lambda'}(s, t) \cdot p(\Omega' \rightarrow \Omega; \lambda' \rightarrow \lambda) \cdot I_{\lambda'}(s, \Omega', t) d\lambda' d\Omega'}_{\text{in-scattering}} \quad (\text{RTE})$$

Definiamo i termini principali di questa equazione come:

- I_λ è l'intensità della radiazione nella direzione Ω per unità di lunghezza d'onda λ ;
- Ω è la direzione considerata a cui è associato un angolo solido infinitesimo;
- s è la coordinata lineare nella direzione Ω ;
- k_λ è il coefficiente lineare di assorbimento;
- σ_λ è il coefficiente lineare di scattering;
- J_λ^e è l'emissione interna;
- $p(\Omega' \rightarrow \Omega; \lambda' \rightarrow \lambda)$ è la funzione di fase, che rappresenta la probabilità che una radiazione in direzione Ω' subisca uno scattering in direzione Ω

I primi due termini della RTE costituiscono la ben nota equazione di Lambert-Beer per sistemi omogenei.

È da notare che per particelle di catalizzatore in sospensione, come le nanopolveri utilizzate nella maggior parte delle prove di fotocatalisi, consideriamo il mezzo come infinitamente eterogeneo, quindi non siamo più in condizioni omogenee, ma eterogenee, e i termini di scattering assumono una notevole importanza. Lo scattering è il fenomeno di deviazione del raggio luminoso, in particolare si parla di:

- *Out - scattering*, quando il raggio luminoso viene deviato ed esce dalla direzione considerata;
- *In - scattering*, quando il raggio luminoso, che è stato deviato dalle particelle in sospensione, entra nella direzione considerata.

L'RTE, nel caso in cui sia presente lo scattering, è una equazione integro-differenziale, quindi è possibile la soluzione analitica solo in casi molto semplici, pertanto si procede normalmente ad una risoluzione per via numerica.

Ad eccezione dei casi in cui si opera a temperature elevate, si può trascurare il termine relativo all'emissione.

Per risolvere il bilancio della radiazione luminosa RTE, si possono utilizzare vari 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 $p(\Omega' \rightarrow \Omega; \lambda' \rightarrow \lambda)$, caratteristica del fotocatalizzatore.

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 (15) (16). In figura 2, figura3 e figura 4 sono riportati risettivamente l'andamento dei coefficienti specifici di estinzione (β), di assorbimento (κ) e di scattering (σ) al variare della lunghezza d'onda della radiazione luminosa, per i fotocatalizzatori commerciali utilizzati in questo lavoro, .

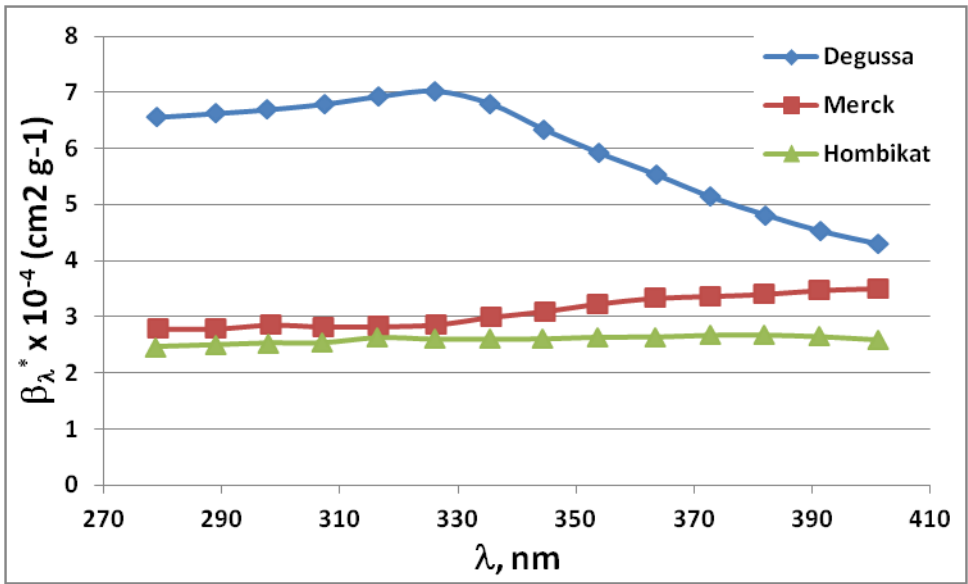


Figura 1. 8 Coefficiente di estinzione specifico, β_{λ} (15)

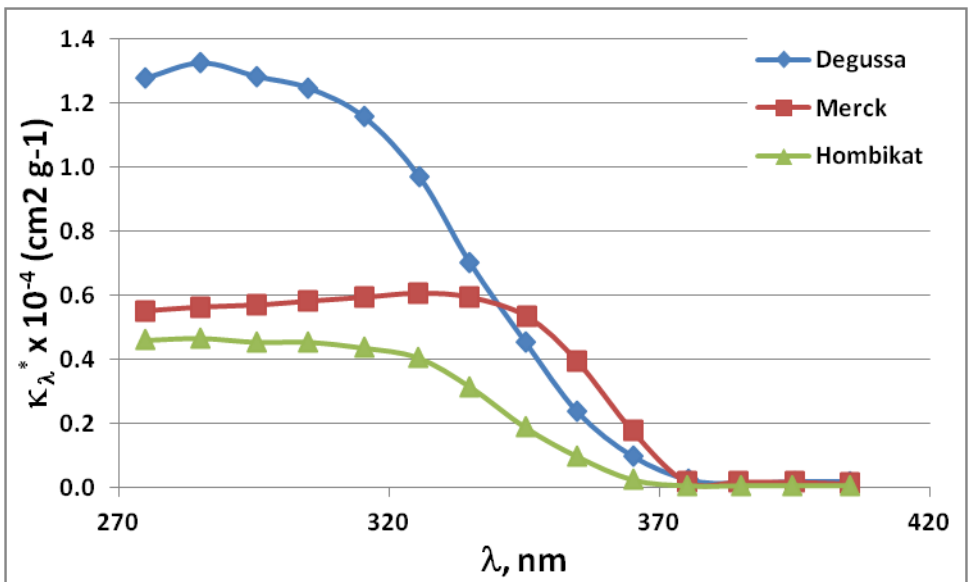


Figura 1. 9 Coefficiente di assorbimento specifico, κ_{λ} (15)

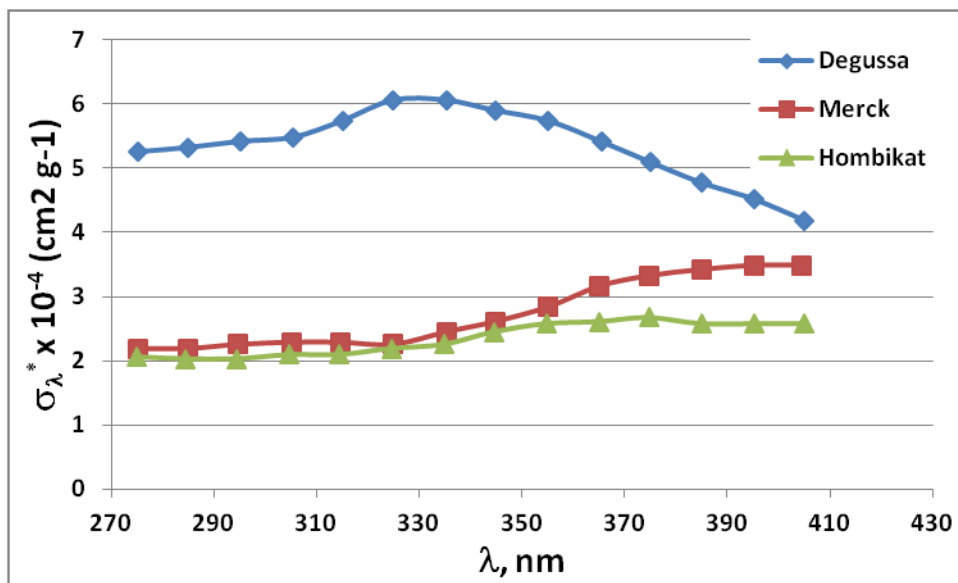


Figura 1. 10 Coefficiente di scattering specifico, σ_λ (15)

I parametri κ e σ indicano rispettivamente i coefficienti di assorbimento e di scattering, sono inoltre legati dal coefficiente di estinzioni dalla relazione: $\beta = \kappa + \sigma$. Questi coefficienti sono proporzionali alla concentrazione delle particelle di catalizzatore, C_{cat} , e si possono esprimere in funzione dei rispettivi valori specifici: β^* , σ^* , κ^* .

In base ai valori di assorbimento e scattering, è possibile definire lo spessore ottico τ_0 l'albedo ω_0 :

$$\tau_0 = \int_0^{l_0} \beta^* C_{cat} ds ; \quad \omega_0 = \sigma / (\kappa + \sigma) \quad (1.27)$$

Lo spessore ottico, τ_0 , esprime il rapporto tra la dimensione caratteristica del sistema e il libero cammino medio dei fotoni, mentre l'albedo, ω_0 , esprime la probabilità che l'interazione tra fotone/fotocatalizzatore sia di scattering e non di assorbimento.

Oltre ai parametri ottici è importante valutare anche altre proprietà del fotocatalizzatore quali:

- I. dimensioni delle particelle elementari;
- II. dimensione degli aggregati delle particelle nelle sospensioni acquose;
- III. superficie specifica.

Tabella 1. 3 Proprietà fisiche del TiO_2 : d_p - diametro particelle; d_a - diametro agglomerati; S_g - superficie specifica.

fotocatalizzatore	d_p [nm]	d_a [nm]	S_g [m ² g ⁻¹]
Degussa	30-90	700	48
Merck	100-200	300	10
Hombikat	80-100	900	352

Spesso la maggiore o minore attività del fotocatalizzatore viene associata solamente alle caratteristiche fisiche riportate nella tabella 1.3, indipendentemente dalle proprietà fotoniche di ciascun catalizzatore. Ci si aspetta quindi una attività catalitica segua l'ordine: Hombikat → Degussa → Merck. Questa semplificazione è però eccessiva poiché il comportamento

ottico, le caratteristiche di assorbimento superficiali, e la presenza di impurezze influenzano fortemente le proprietà fotocatalitiche del diossido di titanio; nonostante ciò le differenze fisiche sono notevoli per i suddetti catalizzatori e vanno tenute in considerazione. (17)

Come detto in precedenza, la funzione di fase rappresenta la probabilità che una radiazione in direzione Ω' subisca uno scattering in direzione Ω . Questo termine dà alla RTE la sua natura integro-differenziale ed è responsabile delle difficoltà che si incontrano nell'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.

Alcuni esempi di funzione di fase possono essere :

- Scattering isotropico: $p=1$
- Scattering diffuso: $p=8/3 \pi [\sin(\alpha)-\alpha \cos(\alpha)]$
- Henvey & Greenstein: $p=(1-g^2)/[1+g^2-2 g \cos(\alpha)]^{3/2}$ (g fattore di asimmetria adimensionale) per $g=0 \rightarrow$ scattering isotropico

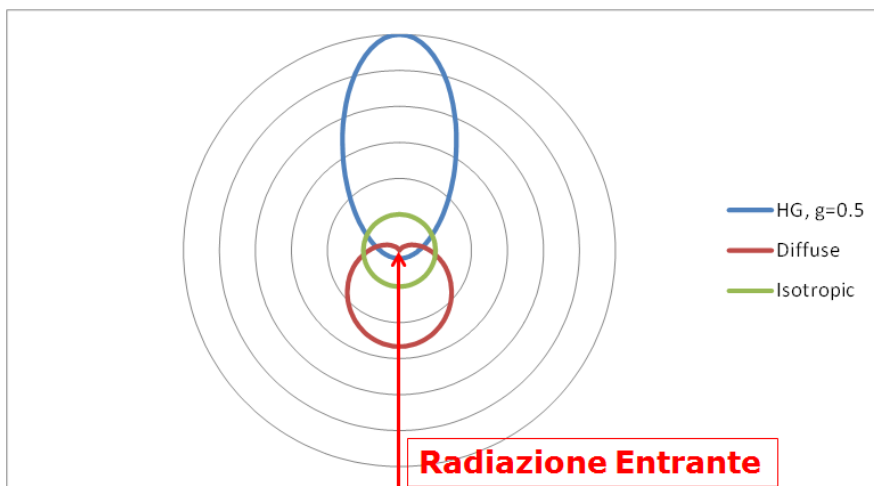


Figura 1. 11 Scattering al variare della funzione di fase

È da notare inoltre che per un problema fisicamente ben posto, la funzione di fase è data e non scelta. Tuttavia funzioni molto complicate portano a calcoli molto laboriosi che necessitano di molto tempo, è quindi accettabile utilizzare una funzione di fase che conservi le principali caratteristiche di scattering della funzione reale ma che permetta di sviluppare un metodo gestibile dal punto di vista computazionale.

1.5.1. Semplificazione considerando i fotoni come reagenti immateriali

Per ottenere un modello cinetico per la reazione fotocatalitica nel tempo, oltre alla risoluzione della RTE, occorre determinare le costanti cinetiche di reazione in funzione dei reagenti e in funzione dall'intensità luminosa.

Come considerazione generale, possiamo dire che la reazione avviene a livello locale solo se c'è la contemporanea presenza di: fotocatalizzatore, fotoni e reagenti.

L'equazione cinetica per la scomparsa di un composto degradato fotocataliticamente può essere espressa utilizzando la seguente equazione:

$$R = k * f(C_s) * g(\dot{e}''') \quad (1.28)$$

dove C_s è la concentrazione del substrato, \dot{e}''' la velocità di assorbimento dell'energia radiante (local volumetric rate of radiant energy absorption, LVREA)

Il LVREA ci permette di valutare la quantità di fotoni adsorbiti che partecipano alla reazione come reagenti immateriali. È facilmente intuibile che la distribuzione di \dot{e}''' all'interno del reattore fotocatalitico gioca un ruolo fondamentale per l'intero processo.

Le capacità di adsorbimento della soluzione reagente influiscono sulla distribuzione delle radiazioni e sulla velocità di reazione. Per risolvere il problema dovremo quindi risolvere le equazioni di bilancio dell'energia radiante (RTE) e i bilanci delle specie reagenti.

Per un sistema reagente possono presentarsi due casi:

- a) le proprietà ottiche variano con il progredire della reazione: di più difficile risoluzione poiché le equazioni che governano i due fenomeni sono legate e le equazioni di bilancio devono essere risolte contemporaneamente;
- b) le proprietà ottiche sono indipendenti dalla reazione e quindi le due equazioni possono essere risolte separatamente e sequenzialmente

Le reazioni fotocatalitiche fanno parte di questa seconda tipologia di reazioni poiché la radiazione all'interno della soluzione reagente dipende solamente dalle particelle di fotocatalizzatore in sospensione (18): in questo caso la soluzione eterogenea viene considerata omogenea e se ne valutano le proprietà ottiche che restano però costanti durante il processo.

La risoluzione della RTE ci permette di valutare il valore dell'intensità della radiazione lungo tutte le direzioni e al variare della lunghezza d'onda λ_i ottenendo quindi il LVREA.

$$\dot{e}'''(\bar{x}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k_{\lambda'} \int_{4\pi} I_{\lambda'\omega'} d\omega' d\lambda' \quad (1.29)$$

Lo scattering e l'assorbimento della luce è quindi dovuto alle particelle di fotocatalizzatore. Pertanto, si cerca un valore ottimale della concentrazione di fotocatalizzatore che evidentemente dipende dalle proprietà ottiche dello stesso e dallo spessore geometrico del reattore.

Dove la velocità di reazione rispetto ad \dot{e}''' secondo diversi autori si può esprimere come:

$$f(\dot{e}''') = K(\dot{e}''')^n \quad (1.30)$$

con n che varia tra 1 e 0, per valori di $n=1$ avremo bassi livelli di intensità luminosa; $n= 0.5$ per livelli intermedi; fino a $n=0$ per elevata intensità luminosa.

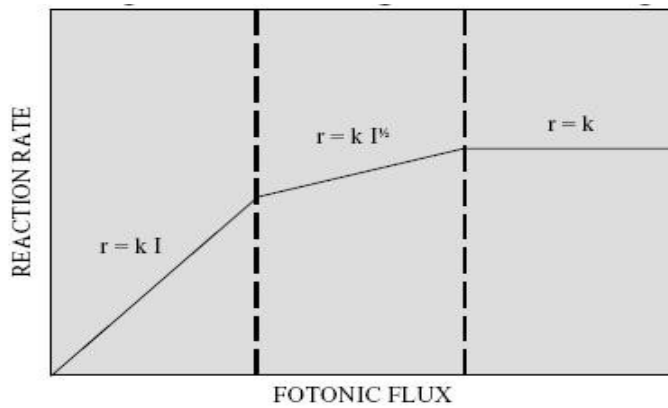


Figura 1. 12 Andamento qualitativo della velocità di reazione con il flusso radiante.

In alternativa si può utilizzare valutare la dipendenza dal LVREA secondo Langmuir-Hinshelwood espresso come:

$$R = R_{max} \frac{(e''')}{c+(e''')} \tag{1.31}$$

con R_{max} e C costanti nell'ipotesi che gli altri parametri siano costanti.

Per quanto riguarda gli effetti della concentrazione del substrato e i meccanismi di reazione, ci sono diversi possibili 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.

In tutti i casi il meccanismo di reazione porta a una equazione cinetica del tipo Langmuir-Hinshelwood. La velocità di reazione può essere espressa come:

$$R = k_r * \frac{c_s}{1+Kc+K_s c_s} = k_r * \frac{c_s}{a+c_s} \tag{1.32}$$

$$a = \frac{1+Kc}{K_s} \tag{1.33}$$

Con R velocità di reazione, k_r costante cinetica, K costante di adsorbimento del solvente, mentre K_s è la costante di adsorbimento del substrato, ne deriva che “a” è funzione dell’adsorbimento.

In generale otteniamo:

$$R = R_{max} \frac{c_s}{a+c_s} \frac{(e''')}{c+(e''')} \tag{1.34}$$

È importante osservare che la presenza di intermedi di reazione influenza la velocità di reazione riducendola. L’attività fotocatalitica viene in genere valutata considerando la sola velocità iniziale di reazione.

Negli esperimenti effettuati per lo studio della cinetica di reazione, sono fissate le operative: concentrazione di fotocatalizzatore, geometria del reattore e sorgente luminosa; in modo da lavorare in condizioni uniformi.

Il reattore fotocatalitico lavora inoltre come un reattore foto differenziale: la quantità di radiazione assorbita per ottenere la reazione fotocatalitica è trascurabile. Questo concetto di reazione foto differenziale è analogo al concetto di reattore differenziale per i reattori convenzionali (per la definizione di reattori differenziali si può vedere ad esempio: Chemical reaction engineering (19)). In entrambi i casi l'obiettivo è di lavorare con reattori in cui si può convenientemente assumere che la concentrazione dei reagenti è quasi uniforme all'interno del reattore.

Nel caso di reattori fotocatalitici, oltre che la concentrazione del substrato, si assumeranno i fotoni come reagenti immateriali.

L'uso di reattori foto differenziali permette di ottenere dati cinetici consistenti trascurando la reale distribuzione di energia radiante all'interno del reattore, come dimostrato da Camera Roda et al. (20). Questa caratteristica risulta essere particolarmente utile in fotochimica e nello studio della fotocatalisi, data la particolare difficoltà nel misurare e/o modellare il campo di radiazione all'interno del reattore.

Succede spesso che l'analisi cinetica venga fatta con reattori di dimensioni finite dove l'intensità luminosa e la velocità di reazione non sono uniformi. In questi casi risulta molto più semplice ed è pratica comune, usare valori medi rispetto al volume sia per la velocità di reazione che per l'energia radiante assorbita.

$$\langle R \rangle = \frac{\int_V R dV}{V}; \langle \dot{e}''' \rangle = \frac{\int_V \dot{e}''' dV}{V} \quad (1.35)$$

Questi valori si possono ottenere misurando l'avanzamento della reazione, e misurando la trasmittanza del reattore, per ottenere l'energia radiante assorbita. In questo caso bisognerà però prestare maggiore attenzione all'interpretazione dei risultati, poiché se anche l'equazione di bilancio locale resta valida $R = R_{max} \frac{\langle \dot{e}''' \rangle}{C + \langle \dot{e}''' \rangle}$, non è in generale valida l'equazione per i valori medi

$$\langle R \rangle \neq R_{max} \frac{\langle \dot{e}''' \rangle}{C + \langle \dot{e}''' \rangle}. \text{ Solo per } C \gg \dot{e}''' \text{ si può approssimare } \langle R \rangle \cong R_{max} \frac{\langle \dot{e}''' \rangle}{C + \langle \dot{e}''' \rangle}.$$

Nel caso in cui I_0 sia l'intensità della radiazione entrante nel reattore a $x=0$ è possibile calcolare lo spessore ottico alla distanza x : $\tau = \tau_0 * x / \delta$ dove δ è lo spessore geometrico e $\tau_0 = \kappa * \delta$ è lo spessore ottico dello slurry.

Vediamo un esempio di quanto detto nella figura 1.14. Il comportamento la distribuzione di \dot{e}''' nella sezione intermedia di un reattore fotocatalitico anulare per diversi valori di τ_0 . Risulta evidente che all'aumentare dello spessore ottico:

- a) la regione dove avviene la maggior parte dell'assorbimento si riduce, con la possibilità di formare zone scarsamente irradiate;
- b) la distribuzione di \dot{e}''' è meno uniforme

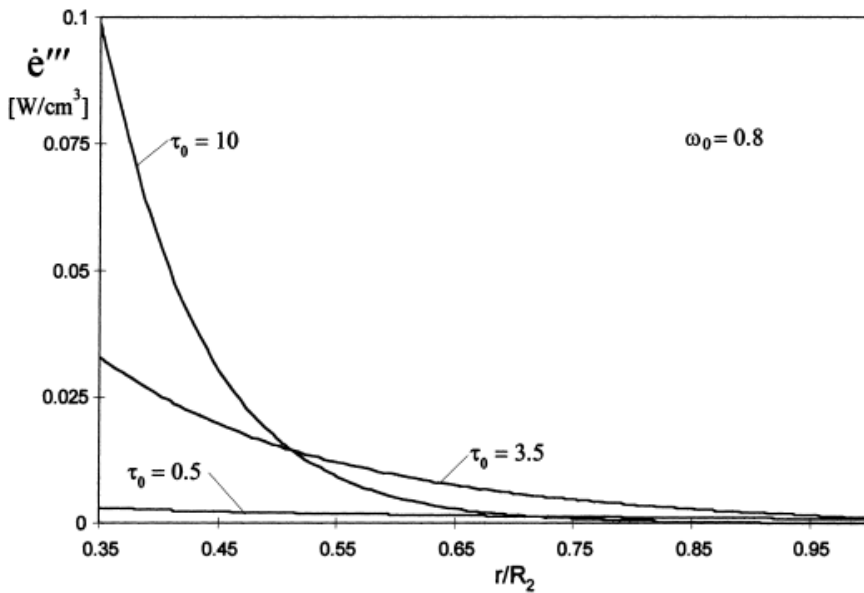


Figura 1. 13 Distribuzione di \dot{e}''' nella sezione intermedia di un reattore fotocatalitico anulare per diversi valori di τ_0 . (21)

Nella fig. 1.15 è possibile vedere il confronto tra la velocità di reazione media adimensionalizzata e la velocità di reazione locale adimensionalizzata a diversi valori del parametro $A = C/(kI_0)$, ottenuto dall'adimensionalizzazione della LVREA inversamente proporzionale alla intensità fornita al reattore e al coefficiente di assorbimento. A è basso quando la I_0 e/o k sono grandi.

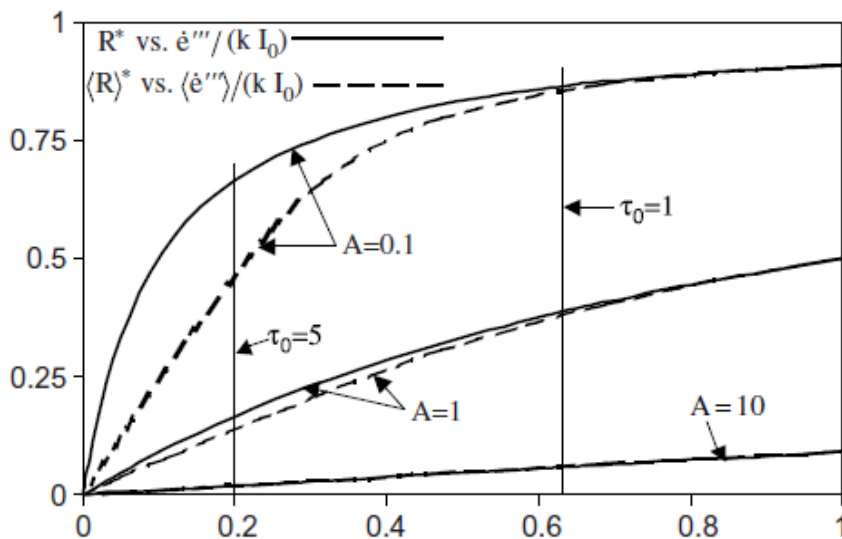


Figura 1. 14 Confronto tra la velocità di reazione media adimensionalizzata e la velocità di reazione locale adimensionalizzata a diversi valori del parametro A

Quando il valore di “A” è elevato la differenza tra le curve della velocità media e quella locale scompare, perché il sistema lavora sostanzialmente con velocità di reazioni basse e una cinetica del primo ordine.

Si può quindi dedurre che l’uso diretto dei valori medi nell’analisi cinetica è affidabile quando:

- a) Il valore di A è elevato ed è possibile osservare la sola cinetica del primo ordine;
- b) τ_0 è basso, la distribuzione dell’energia radiante è quasi uniforme all’interno del reattore (reattore foto differenziale).

In ingegneria chimica per lo studio e l’ottimizzazione dei reattori chimici sono spesso utilizzati dei fattori di resa che descrivono le prestazioni del reattore guidando le scelte per il funzionamento e la geometria del reattore.

Alla luce di quanto detto, i fotoni possono essere considerati sotto molti aspetti come reagenti immateriali, è quindi possibile introdurre dei parametri per descrivere la resa per i reattori fotocatalitici.

È pertanto possibile definire le seguenti rese:

$$\eta_{radiation} = \frac{\text{energia radiante assorbita}}{\text{energia radiante entrante}} = \frac{\langle \dot{e}''' \rangle V_r}{SI_0} = \frac{\langle \dot{e}''' \rangle \delta}{I_0} = [1 - \exp(-\tau_0)] \quad (1.37)$$

$$\eta_{quantica} = \frac{\text{velocità di reazione osservata}}{\text{energia radiante assorbita}} = \frac{\langle R \rangle / R_{max}}{\langle \dot{e}''' \rangle / C} \quad (1.38)$$

$$\eta_{resa} = \frac{\text{velocità di reazione osservata}}{\text{energia radiante entrante}} = \frac{\langle R \rangle / R_{max}}{(I_0 / \delta) / C} \quad (1.39)$$

$$\eta_{volumica} = \frac{\text{velocità di reazione osservata}}{R_{max}} = \langle R \rangle / R_{max} \quad (1.40)$$

Per analogia con le definizioni della resa per i reattori chimici convenzionali abbiamo quindi che:

- a) la resa della radiazione, $\eta_{radiation}$, è l’equivalente della conversione dei fotoni all’interno del reattore;
- b) la resa quantica, $\eta_{quantica}$, rappresenta la selettività dei fotoni assorbiti rispetto alla reazione desiderata, mentre i fotoni restanti assorbiti danno reazioni parallele e/o consecutive o semplicemente ricombinazione di h^+ ed e^- (meccanismo che genera calore);
- c) la resa, η_{resa} , rappresenta la resa della reazione e per la resa nei reattori tradizionali in cui: $resa(\eta) = conversione(\chi) * selettività(\sigma)$, anche nei reattori fotocatalitici abbiamo che $\eta_{resa} = \eta_{quantica} * \eta_{radiation}$;
- d) la resa volumica, $\eta_{volumica}$, è l’analogo del fattore di efficienza utilizzato convenzionalmente per definire la catalisi eterogenea per un catalizzatore poroso. La $\eta_{volumica}$ può anche essere vista come la produttività adimensionale del reattore (moli di substrato reagito per unità di tempo e di volume). Osserviamo che nel caso della reazione fotocatalitica conviene assumere come velocità di reazione di riferimento la velocità di reazione massima R_{max} . Infatti la

situazione ottimale è quella in cui la velocità di reazione è R_{\max} ed uguale in tutto il volume di reazione: $\eta_{volumica}$ esprime pertanto quanto il reattore devia dalle condizioni ideali.

Questo tipo di approccio semplifica l'analisi del sistema. Uno dei maggiori problemi che si incontra nello sviluppo dei reattori è la necessità di conciliare obbiettivi spesso in conflitto come la richiesta di avere una velocità di reazione elevata possibile all'interno del volume di reazione e allo stesso tempo ridurre la perdita di energia radiante.

È possibile quindi valutare le rese al variare dei parametri che governano la reazione fotocatalitica, τ_0 e A , e scegliere quindi i valori ottimali per questi due parametri in base alle rese che si ottengono.

A titolo di esempio vediamo le figure 1.16 e 1.17 ottenute per un sistema reagente da Camera Roda et al (20). Si osserva che:

- data l'intensità entrante I_0 , quindi per un dato valore di A , all'aumentare di τ_0 la resa aumenta, η_{resa} , ma la $\eta_{volumica}$ diminuisce perché molta parte del reattore diventa meno illuminata;
- se l'obiettivo che si vuole raggiungere è una resa elevata, allora sarà preferibile usare valori elevati di $\tau_0 < 10$, questo perché la velocità di reazione con lo spessore ottico ha un andamento asintotico o presenta un massimo. Inoltre per τ_0 elevati il volume di reazione non è efficacemente sfruttato e la produttività si abbassa;
- Valori di A e di τ_0 di circa 1 rappresentano in genere un buon compromesso, poiché in questo caso la resa di radiazione e la resa quantica oltre alla resa volumica sono sufficientemente alte.

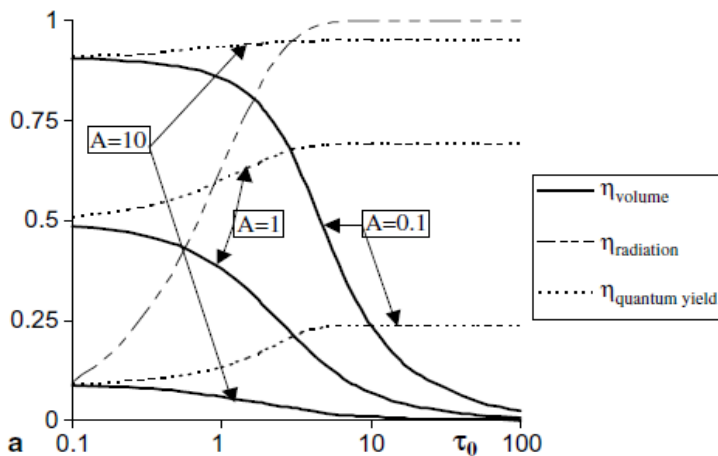


Figura 1. 15 Comportamento della resa della radiazione, la resa quantica e la resa volumica al variare dei parametri τ_0 per diversi valori di A

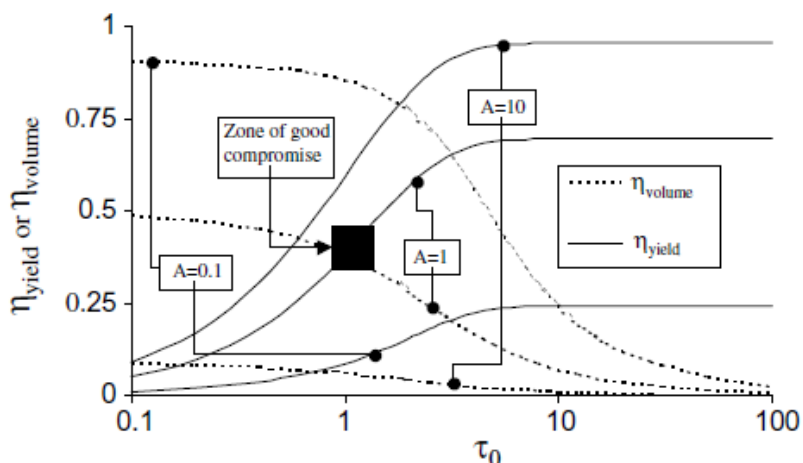


Figura 1. 16 Comportamento della resa e la resa volumica al variare dei parametri τ_0 per diversi valori di A

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.

1.6. Modellazione dei reattori fotocatalitici

Negli ultimi vent'anni, sono stati effettuati numerosi studi col l'intento di individuare la cinetica di degradazione di composti organici inquinanti, e per individuare i parametri che influiscono sulle performance dei impianti per la fotocatalisi. Gli impianti si sono in genere costituiti dal reattore, una lampada e un serbatoio contenente la soluzione reagente che viene ricircolata. Il fotocatalizzatore può essere in sospensione (slurry) o immobilizzato.

Sono necessari dei criteri generali per stimare il ruolo delle variabili che intervengono nella reazione fotocatalitica per determinare e possibilmente ottimizzare le prestazioni del reattore.

Un modello per valutare le prestazioni di un reattore fotocatalitico anulare è stato proposto da Camera Roda e Santarelli (22), investigando diverse condizioni operative ed è stata condotta un'analisi con opportuni parametri adimensionali (modulo di Thiele, numero di Damkohler a numero di Peclet).

Nella figura 8 vediamo lo schema dell'apparato sperimentale utilizzato:

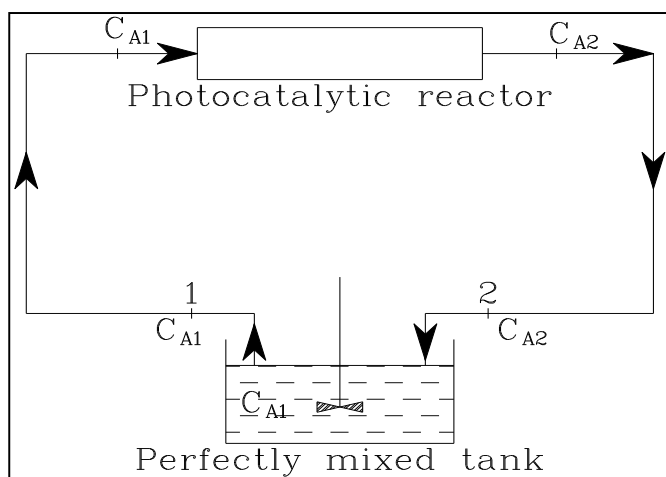


Figura 1. 17 Schema dell'apparato sperimentale batch/ricircolo (22)

Nel precedente paragrafo abbiamo visto la dipendenza della cinetica di reazione dal LVREA, dallo spessore ottico e dalla quantità di catalizzatore utilizzato.

La velocità di reazione e l'abbattimento delle sostanze inquinanti cresce all'aumentare della quantità di catalizzatore. Come detto alcuni autori riportano un andamento asintotico della velocità di reazione mentre altri autori riportano la presenza di un massimo all'aumentare della concentrazione del catalizzatore. Nel primo caso l'asintoto viene giustificato con l'attenuazione del campo di radiazione all'interno del reattore, mentre nel secondo caso gli autori ritengono che oltre un concentrazione di catalizzatore massima, intervenga un effetto barriera (shielding effect) che rende inefficace l'effetto positivo dovuto all'aumento della disponibilità di siti attivi catalitici. È importante sottolineare che sebbene la presenza del massimo sia stato riscontrato da diversi ricercatori, è stato ottenuto con concentrazioni di catalizzatore diverse e con risultati di attenuazione molto diversi: questo fenomeno non è ancora stato giustificato.

Per una corretta modellazione del reattore fotocatalitico, occorre valutare anche eventuali effetti limitanti dovuti alla portata del fluido da trattare e al regime di moto, o ancora a limitazioni dovute al trasporto di massa del substrato.

Lo studio del problema viene sviluppato seguendo i seguenti passaggi:

- a) determinazione del campo radiante e LVREA all'interno del reattore,
- b) valutazione della conversione per passaggio nel reattore operante in modo continuo
- c) conversione globale per il sistema nel suo complesso con ricircolo/batch.

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che è possibile risolvere il problema di bilancio dell'energia radiante separatamente dal bilancio di materia, si è visto inoltre lo sviluppo del campo radiante all'interno del reattore e il relativo LVREA.

Passiamo quindi a valutare gli aspetti relativi alla conversione del substrato organico.

L'equazione del bilancio di massa per il reattore in stato transitorio con moto laminare può essere scritta come:

$$\frac{\partial(C_S^*)}{\partial t^*} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* v_r^* C_S^*) + \frac{\partial}{\partial z^*} (v_z^* C_S^*) = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_S^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\frac{\partial C_S^*}{\partial z^*} \right) - \mathcal{R}^* \quad (1.41)$$

Si veda Camera Roda et al. (23) per le altre per lo sviluppo matematico delle condizioni iniziali, le condizioni al contorno e la definizione dei termini adimensionali. Per l'equazione costitutiva si è scelto di utilizzare l'equazione vista nel paragrafo precedente:

$$\mathcal{R} = K C_S \frac{(e''')}{c+(e''')} \quad (1.42)$$

dove "K" e "c" sono due costanti.

Il bilancio di materia adimensionale per il serbatoio, diventa:

$$\frac{dC_{S1}^*}{dt} = \frac{R_V \phi^2}{Da} (C_{S2}^* - C_{S1}^*) \quad (1.43)$$

In conclusione i parametri adimensionali che governano il sistema sono:

- le dimensioni geometriche adimensionali del reattore ($k=R_i/R$, $L^*=L/R$, $R_{lamp}^*=R_{lamp}/R$).
- il numero di Damkhöler, Da
- Il modulo di Thiele, ϕ
- Il rapporto tra il volume del reattore e il volume totale $R_V=V_r/V_t$
- $A=c/\dot{e}_0'''$ o alternativamente $A_1=A \times \tau$
- Lo spessore ottico τ
- L' albedo ω_0
- I parametri che definiscono la funzione di fase

Lo spessore ottico, la A , l'albedo, i parametri della funzione di fase e i raggio adimensionale della lampada sono relativi al trasporto di energia radiante, quindi i parametri adimensionali risultanti dal bilancio di massa saranno il modulo di Thiele e il numero di Damkhöler che definiti come :

$$Da = K \frac{V_r}{V(1+A)} \quad (1.44)$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{K}{\mathcal{D}(1+A)}} \quad (1.45)$$

Inoltre il numero di Da rappresenta anche la conversione ottenibile all'interno del reattore se i valori di concentrazione fossero uniformi di $C_S=C_{S,0}$ e $I=I_0$.

Nel caso di flusso turbolento è stato adottato un modello di flusso a pistone per il bilancio di massa del reattore. Anche in questo caso dall'adimensionalizzazione del problema si ottengono il numero di Damkhöler e il modulo di Thiele.

Successivamente questi modelli sono stati utilizzare per interpretare dei dati sperimentali ottenuti dalla degradazione fotocatalitica di un colorante organico (indigo blue) (23).

Secondo il principio di funzionamento per reattori batch, la variazione di concentrazione del substrato all'interno del reattore si può esprimere come:

$$C_{S1} = C_{S0} \exp[-K_d t] \text{ con } K_d = \frac{\dot{V}}{V_t} \chi_P \quad (1.46)$$

χ_P è la conversione per passaggio al tempo t ed è definita come :

$$\chi_P = \frac{C_{S1}(t) - C_{S2}(t)}{C_{S2}(t)} \quad (1.47)$$

Le molecole attive hanno una vita molto breve a causa dell'alta reattività e bassa concentrazione. Queste due condizioni portano all'approssimazione di quasi stazionario in cui la velocità di formazione dell'intermedio attivo, viene assunto uguale alla sua velocità di scomparsa, risultando in una velocità di formazione netta uguale a zero. (24). Questa approssimazione riduce i tempi di calcolo del sistema di equazione di due ordini di grandezza.

Le ipotesi di stato pseudo stazionario (pseudo steady state), sono spesso utilizzate quando non è possibile eliminare la concentrazione degli intermedi attivi in forma differenziale dall'equazione del bilancio di massa per ottenere la soluzione analitica, come in questo caso.

A questo proposito però si è visto che l'errore introdotto dall'assunzione dello stato quasi stazionario è trascurabile quando:

$$t_r = \frac{V_r}{\dot{V}} ; \quad (1.48)$$

$$t_d = \frac{\text{moli di S inizialmente nel sistema}}{\text{tempo caratteristico di scomparsa di S dal sistema}} = \frac{C_{S0}(V_r + V_t)}{K \left[\frac{e_0'''}{e_0'''} + c \right] C_{S0} V_r} ; \quad (1.49)$$

$$\frac{t_r}{t_d} = Da \frac{1}{1 + 1/R_V} = 4.2 \times 10^{-4} \ll 1; \quad (1.50)$$

Anche quando il rapporto tra il tempo di residenza nel reattore e il tempo caratteristico di scomparsa del substrato dal sistema risulta molto minore di 1 come in questo caso, l'approssimazione data dallo stato quasi stazionario non interpreta perfettamente il comportamento del transitorio (fig1.19).

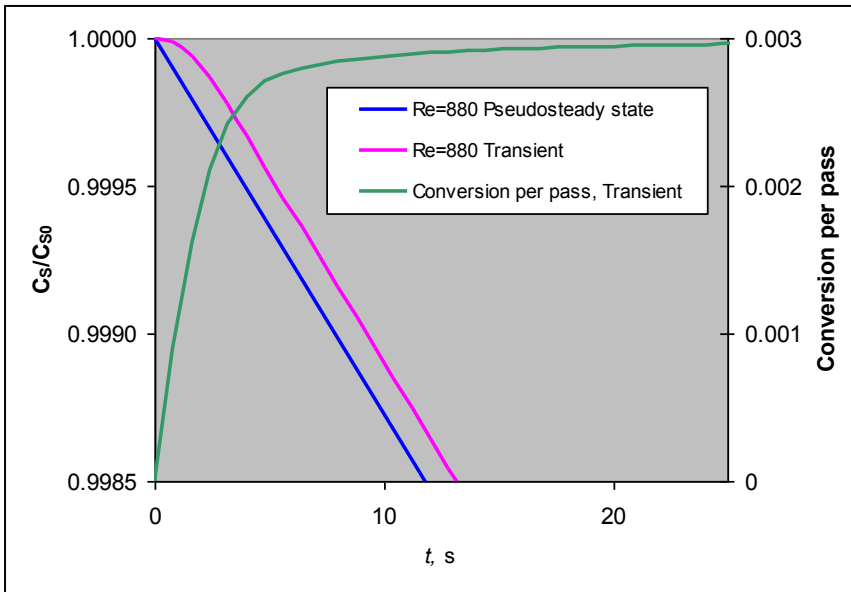


Figura 1. 18

Dallo sviluppo dell'intero processo è possibile valutare gli effetti della portata all'interno del reattore sulla velocità di reazione. Riportiamo graficamente l'andamento della costante di scomparsa del substrato al variare del numero di Reynolds, Re (fig1.20)

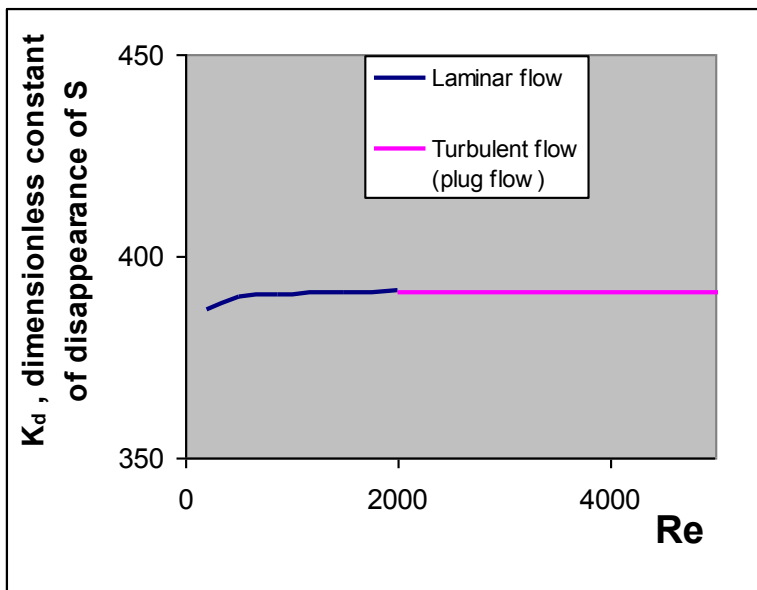


Figura 1. 19 Andamento della costante cinetica di reazione in funzione di Re

Si può notare che non ci sono variazioni evidenti nella velocità di scomparsa del substrato a meno che non si scenda a valori di Reynolds molto bassi.

È stato inoltre modellato il profilo della concentrazione radiale all'interno del reattore (fig1.21). I gradienti di concentrazione sono evidenti in vicinanza delle pareti dell'anulo. In generale il trasporto di materia può limitare la velocità del processo solo per valori del numero di Damkhöler molto elevati: per reattori eccessivamente lunghi, elevate costanti cinetiche di reazione K_s , e/o bassi

valori di portata; oppure per elevati valori del modulo di Thiele dovuti a un basso valore della diffusività.

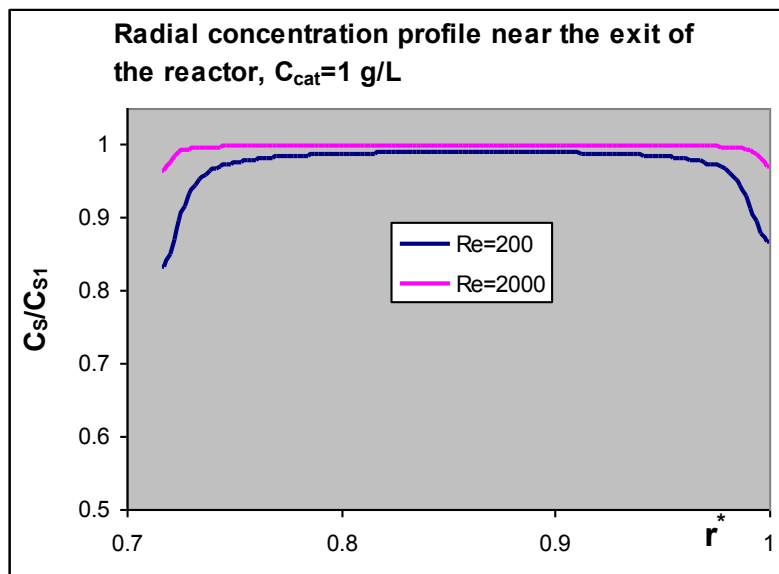


Figura 1. 20 Profilo della concentrazione radiale all'interno del reattore.

1.7. Reattori fotocatalitici

In base a quanto visto nei paragrafi precedenti si può affermare che per una fonte di luce assegnata esiste un reattore e una configurazione in grado di massimizzare la resa. Tuttavia non è un problema triviale trovare la soluzione ottimale.

Il biossido di titanio è, come detto, un composto non tossico e non nocivo ed il sole è sicuramente una fonte di energia economica e pulita. Il maggior limite all'applicazione di questa tecnologia deriva dalla possibilità di utilizzare solo una parte dello spettro solare ($\lambda < 380$ nm).

I reattori fotocatalitici possono essere classificati in base al tipo di fotocatalizzatore utilizzato: disperso in polveri fini (reattori slurry) o reattori con fotocatalizzatore immobilizzato.

L'utilizzo di reattori slurry con fotocatalizzatore in sospensione presenta il vantaggio di avere basse perdite di carico ed elevata area superficiale del catalizzatore. Per contro invece bisogna sottolineare lo svantaggio di dover separare le polveri di catalizzatore a valle del reattore, con tutte le complicazioni impiantistiche derivanti oltre alla perdita di parte del catalizzatore. Oltre all'aspetto tecnico, i processi di separazione quali la sedimentazione o la filtrazione rendono il processo più costoso.

I reattori, a letto fisso, sebbene caratterizzati da una minore efficienza, non necessitano dei processi di separazione del catalizzatore a valle della reazione, si hanno quindi benefici economici e semplificazioni impiantistiche. Bisogna comunque sottolineare che la maggior parte degli impianti pilota sperimentati utilizza come catalizzatore nano polveri di biossido di titanio.

Altro aspetto caratterizzante dei reattori fotocatalitici è la fonte della luce per la fotocatalisi.

Posto che si voglia utilizzare la luce solare, in funzione di come viene utilizzata la luce avremo reattori a luce concentrata o reattori a luce non concentrata.

L'utilizzo di pannelli solari permette di concentrare la radiazione luminosa, in questo modo si può ridurre notevolmente il volume del reattore. I pannelli sono di forma parabolica, con il reattore nel fuoco della parabola. Uno dei principali svantaggi di questo tipo di reattori è che riesce a sfruttare solo la radiazione diretta, ma più del 50% degli UV che ci arrivano dal sole ci arriva come radiazione diffusa.

I reattori solari possono lavorare sia in continuo, senza ricircolo, sia in batch.

Nel primo caso il reattore deve essere progettato in modo che la desiderata conversione sia raggiunta in un singolo passaggio. Poiché l'intensità della radiazione luminosa varia durante il giorno, la portata da trattare non è costante, ma varia anch'essa a seconda delle condizioni atmosferiche.

Nel reattore con funzionamento batch, la soluzione da trattare è contenuta in un serbatoio e verrà ricircolata al reattore finché non si raggiunge il valore desiderato di conversione. La maggior parte dei reattori finora utilizzati è di quest'ultimo tipo.

Vediamo alcuni esempi di reattori fotocatalitici solari (25).

PTR, Parabolic Trough Reactor

Il PTR è un reattore a luce concentrata, con un tubo trasparente dove avviene la reazione (funzionante come un PFR) disposto nel punto focale di un pannello di forma parabolica per concentrare la luce. Questo tipo di pannello permette di concentrare solo la radiazione diretta, dal momento che l'arco di parabola concentra nel suo fuoco solo i raggi che arrivano paralleli al suo asse, dunque non la radiazione diffusa, che ha direzione generica nello spazio. Il sistema è mobile e ruota per seguire il sole. Questo tipo di reattore può raggiungere dei fattori di concentrazione della luce che vanno da 5 a 30 soli (1 sole = energia naturale irradiata dal sole).

In questi reattori è possibile adoperare tubi di diametro minore il che si traduce nella possibilità di ottenere migliori pressioni operative e l'impiego di materiali di qualità superiori senza che il sistema diventi troppo costoso. Avere pressioni abbastanza elevate è importante soprattutto a livello industriale, dove si possono avere centinaia di metri di tubo con elevate perdite di carico.

Un altro vantaggio di questi impianti, è la possibilità sfruttare l'energia termica prodotta in loco abbassando i costi dell'impianto.

Questo tipo di reattore è installato in Colorado, presso il National Renewable Energy Laboratory, in California, e anche in Europa, ad Almeria, in Spagna.

Questo tipo di reattore permette di utilizzare la radiazione a basso costo incidente sulla superficie dei pannelli, in questo modo è possibile lavorare con quantità minori di fotocatalizzatore per

ottenere la stessa velocità di reazione e/o minore volume di reazione. Tuttavia, abbiamo visto che per intensità luminose elevate si hanno basse rese in termini di radiazioni e di resa quantica. Inoltre la luce che viene riflessa da questo tipo di pannelli è quella diretta ed è necessario utilizzare un sistema di orientamento per seguire l'andamento del sole. Altri problemi da tenere in considerazione utilizzando questo tipo di reattore fotocatalitico sono un riscaldamento eccessivo, la perdita della luce solare diffusa e che ogni deformazione del collettore devia i raggi fuori dal fuoco.

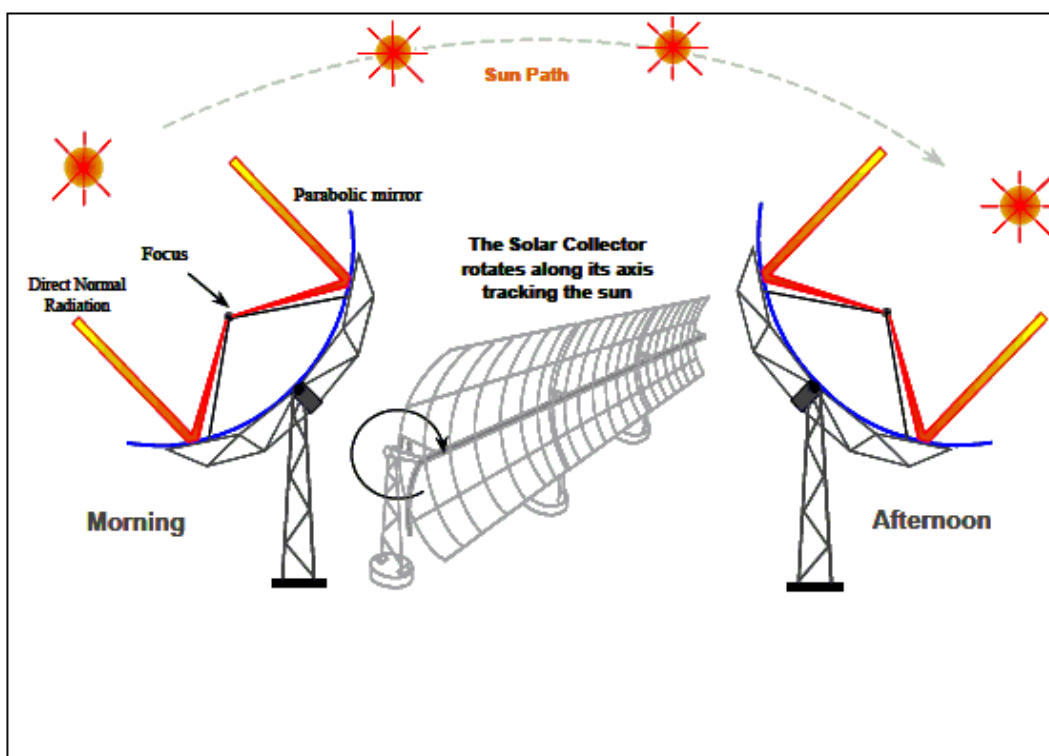


Figura 1. 21 PTR, Parabolic Trough Reactor

Questi reattori trovano impiego nel trattamento di alcuni reflui in cui la quantità di radiazione richiesta non è eccessiva e la luce diffusa non è necessaria, tuttavia non rappresentano in generale la prima scelta nel caso di progettazione di un impianto fotocatalitico.

CPC, Compound Parabolic Collecting Reactor

Il CPC è un reattore a luce non concentrata. Anche in questo caso si utilizzano dei pannelli per raccogliere la luce, che risulta essere formato da due semicilindri invece di un arco di parabola. Grazie alla particolare geometria del pannello, riesce a sfruttare non solo la radiazione diretta, ma anche quella diffusa. Inoltre i costi di fabbricazione di questo sistema sono decisamente inferiori (principalmente perché manca il sistema di orientamento dei pannelli). Si utilizza anche in questo caso un reattore tubolare chiuso, che evita l'evaporazione dei composti volatili ed è in grado di sopportare una pressione maggiore rispetto ad altri tipi di reattore, il che permette di lavorare in regime turbolento evitando il surriscaldamento dell'acqua. Infine si nota che l'efficienza ottica dei reattori CPC è vicina al massimo teorico (bassa intensità luminosa)

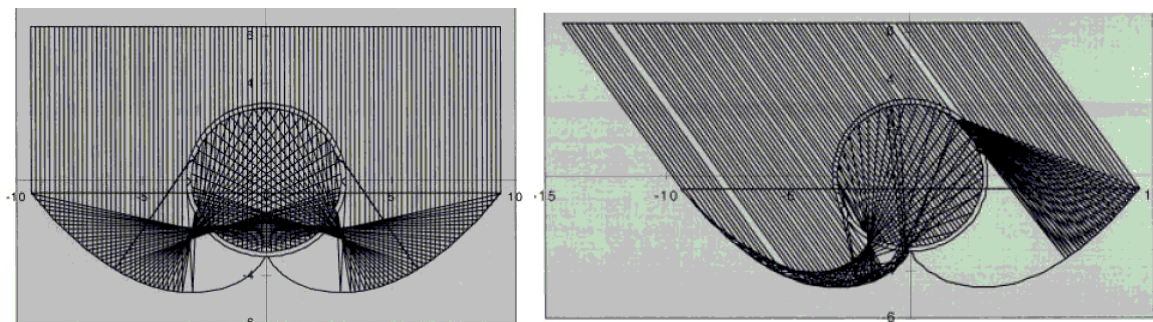


Figura 1. 22 CPC, Compound Parabolic Collecting Reactor

L'unico materiale utilizzabile per la superficie riflettente di questi reattori fotocatalitici è l'alluminio, perchè in grado di riflettere la luce ultravioletta. Si osserva che l'alluminio riflette il 92.3% della luce a 280nm e il 92.5% della radiazione a 385nm. Per fare un confronto, l'argento riflette il 25.25 a 280nm e 92.8% a 385nm.

Viene quindi definito un angolo di funzionamento (acceptance half angle θ_{max}) e cioè l'angolo a cui la luce solare può essere catturata dal concentratore. Per questo i raggi che arrivano con un angolo adeguato vengono convogliati al reattore. Il rapporto di concentrazione sarà massimo a $\theta=90^\circ$ con $C_{R,max}=1$.

Diversi studi hanno dimostrato che l'incremento delle prestazioni passando da un PTR ad un CPC si aggira tra il 30% ed il 200%. Per questo i reattori CPC si sono prestati negli ultimi anni a progetti di scale-up.

Infine riportiamo alcuni esempi di reattori fotocatalitici senza concentrazione di luce:

- reattori **IPC** e **DSS** con un design semplice e con costi molto bassi utilizzabile con catalizzatore supportato senza concentrazione della luce, questi reattori possono utilizzare la luce diffusa e non c'è bisogno di superfici riflettenti

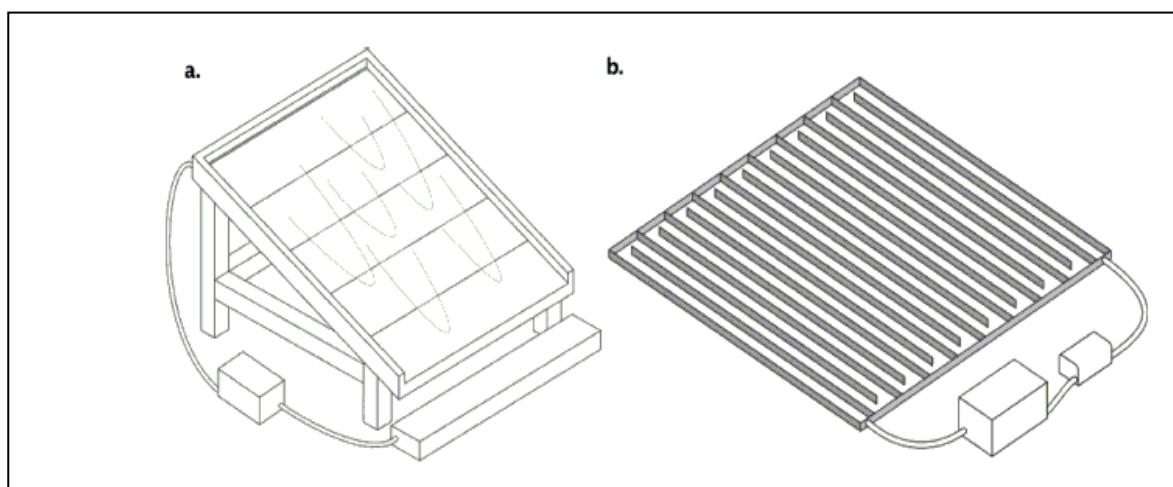


Figura 1. 23 Inclined Plate Collector(IPC)- and Double Skin Sheet Photoreactor (DSS).

- reattori a strato sottile (**RDR** e **reattore a campana**), in questo caso il trasporto di massa e la trasmissione della luce nel film non rappresentano un problema.

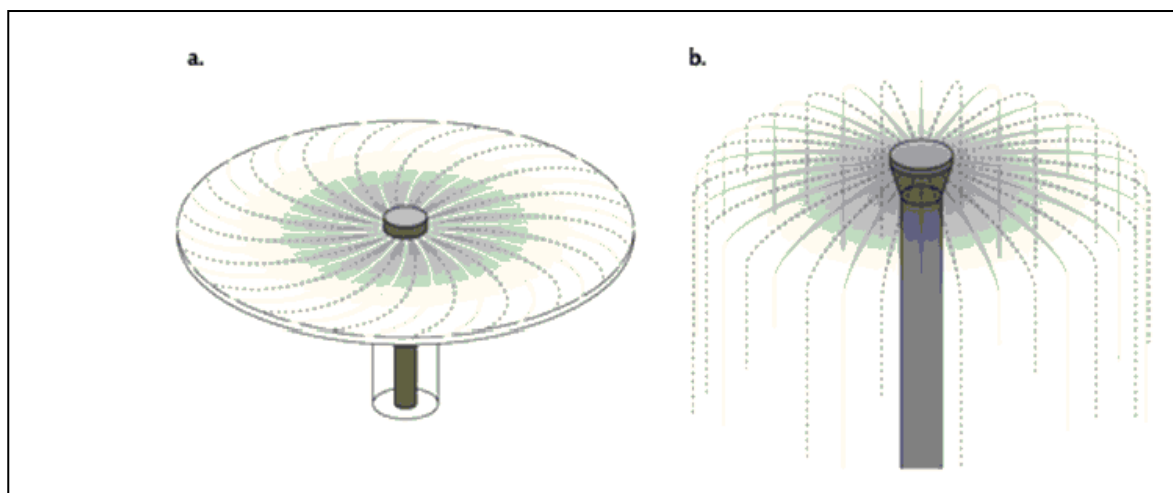


Figura 1. 24 Rotating Disk Reactor (RDR) and Water bell Reactor

Fotocatalisi con lampade

La necessità di operare in maniera continua, indipendentemente dalle condizioni meteorologiche e di sfruttare una radiazione di lunghezza d'onda costante così da garantire una velocità di reazione uniforme ha portato allo sviluppo di reattori che utilizzano lampade UV.

È inoltre possibile immobilizzare i catalizzatori affinché possano essere illuminati correttamente. Anche in questo tipo di installazioni è importante garantire la corretta illuminazione del reattore. Uno schema semplificato è rappresentato nella figura 1.25

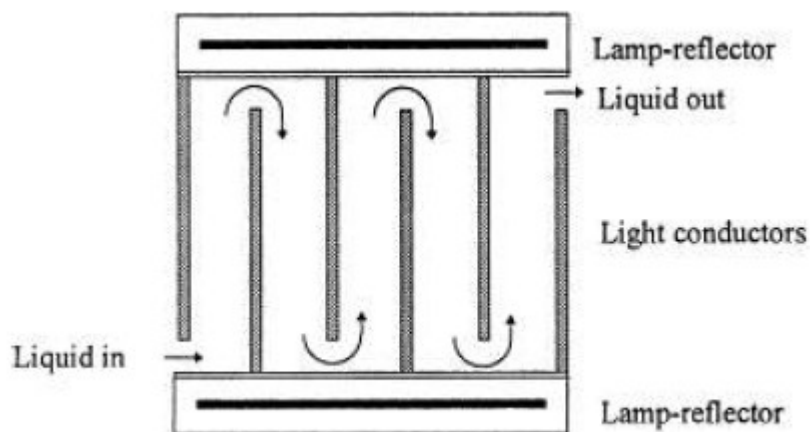


Figura 1. 25 Reattore 'a vasca' per la fotocatalisi con lampade

Il reattore consiste di una vasca rettangolare all'interno della quale sono poste delle pareti conduttrici come placche o bacchette di vetro rivestite di catalizzatore sulla superficie esterna. Le lampade, come i riflettori, sono posti su due lati del reattore mentre il liquido entra ed esce dai lati opposti.

I raggi di luce entrano nei conduttori e sono ripetutamente riflessi internamente lungo tutto il corpo così ogni radiazione entra in contatto col catalizzatore presente sulla superficie. È possibile inserire

nel reattore un grande numero di questi conduttori assicurando un'elevata superficie illuminata per unità di volume.

Il maggior ostacolo nell'utilizzo di questi conduttori consiste nella totale riflessione interna. Quando la luce passa dall'aria al vetro e poi all'aria (o acqua) tutti i raggi di luce sono soggetti al fenomeno della totale riflessione interna e quindi finiscono per uscire assialmente anziché emergere dalla superficie laterale. Tuttavia l'indice di rifrazione dell'ossido di titanio è più alto di quello del vetro (2.4-2.8 contro 1.5) per lunghezza d'onda compresa tra 200-400 nm e la totale riflessione non ha luogo nel caso in cui la superficie sia ricoperta di titanio.

Un modo per bypassare in parte questa problematica è utilizzare una superficie ruvida che favoriscono l'adesione del catalizzatore alle pareti evitando la riflessione totale, oppure utilizzare tubi di quarzo, che garantiscono prestazioni migliori. Tuttavia questo comporta inevitabilmente una lievitazione dei costi dell'apparato.

Hollow tubes

Reattori che utilizzano tubi cavi (figura 1.26) necessitano di un preciso angolo di incidenza della luce grazie ad un sistema combinato di lenti ottiche e riflettori.

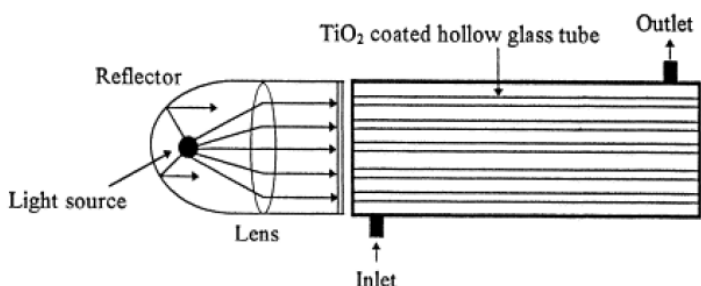


Figura 1. 26 Reattore di tipo Hollow Tubes

I tubi cavi possono essere considerati come pori cavi che portano la luce al catalizzatore. In questa configurazione infatti la radiazione entra da un estremo del tubo e viene continuamente riflessa per l'intera lunghezza del tubo illuminando così il catalizzatore riposto sulla superficie. Essendo il rapporto tra superficie cilindrica e area di base pari circa a 500 evidentemente una grande parte dell'area occupata dal fotocatalizzatore risulta illuminata.

Un altro vantaggio di questa configurazione risiede nel fatto che la luce non deve attraversare la miscela reagente per raggiungere il fotocatalizzatore.

I tubi sono generalmente di vetro in quarzo (o eventualmente di Pyrex) e possono essere disposti in configurazione triangolare, i piatti terminali forati sono di teflon. L'alimentazione è distribuita egualmente da quattro ingressi, così come l'uscita. Una estremità del tubo risulta chiusa per evitare una reazione con il liquido in ingresso, queste chiusure possono essere realizzate in alluminio per

meglio contrastare l'uscita assiale. Uno svantaggio di questa configurazione risulta certamente il costo dei tubi in Pyrex o in quarzo.

Reattori tubolari

Un altro tipo di reattore fotocatalitico che utilizzano lampade per fornire l'intensità luminosa necessaria è rappresentata da reattori con camera anulare cilindrica. Nella parete esterna è contenuto il liquido mentre la guaina interna protegge la lampada UV (Fig. 1.27).

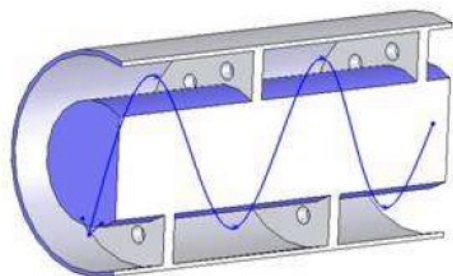


Figura 1. 27 Reattore tubolare in sezione.

La guaina interna è di Pyrex, quarzo, o eventualmente altri materiali polimerici trasparenti. La miscela reagente è introdotta da un'estremità del reattore e scorre quindi per tutta la lunghezza parallelamente alla lampada. Alcuni setti in plexiglass o acciaio forzano il flusso in modo da rendere il più possibile uniforme l'illuminazione del fluido.

Il corpo è costituito da un contenitore di acciaio inossidabile (o PVC per piccoli reattori) per mantenere i raggi luminosi all'interno. La parete interna può essere rivestita di alluminio così da garantire una buona riflessione della luce.

Esistono configurazioni che prevedono più lampade singole all'interno di appositi fori (Fig. 1.28), questo garantisce infatti una maggior superficie luminosa.



Figura 1. 28 Reattori tubolari a più lampade.

Questo tipo di reattore garantisce certamente una maggior luminosità della miscela reagente ma il costo energetico aumenta notevolmente rispetto al caso con una sola sorgente luminosa.

L'impianto (Fig. 1.29) funziona generalmente in continuo ed è previsto un ricircolo della miscela reagita così da aumentare la resa. Spesso i reattori possono essere più di uno ed essere disposti in serie (tipicamente) o in parallelo.

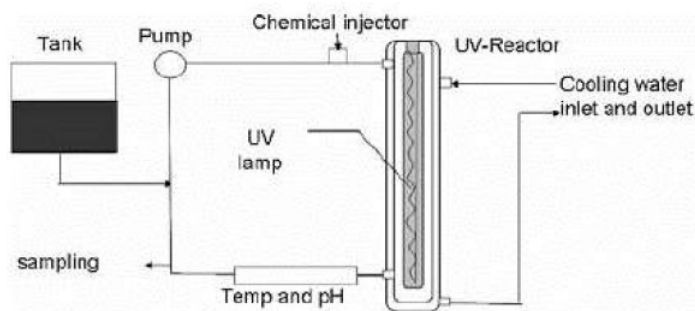


Figura 1. 29 Schema di impianto fotocatalitico con lampade UV.

Può rendersi necessario un raffreddamento della miscela poiché il calore generato dalla lampada può non essere del tutto contenuto dalla guaina che la avvolge. Sensori di rilevazione della radiazione UV vengono utilizzati per garantire un corretto standard di processo, specialmente quando si trattano ad esempio acque destinate alla potabilizzazione.

I parte - Accoppiamento della fotocatalisi con pervaporazione o dialisi per la produzione di Vanillina

Capitolo 2 Introduzione: produzione di vanillina e potenzialità di un Photocatalytic Membrane Reactor

La vanillina (Fig. 2.1), o vaniglia, è un composto organico i cui gruppi funzionali sono aldeide, etere e fenolo. È generalmente classificata come aldeide fenolica e il suo nome IUPAC è 4-Idrossi-3-metossibenzenaldeide.

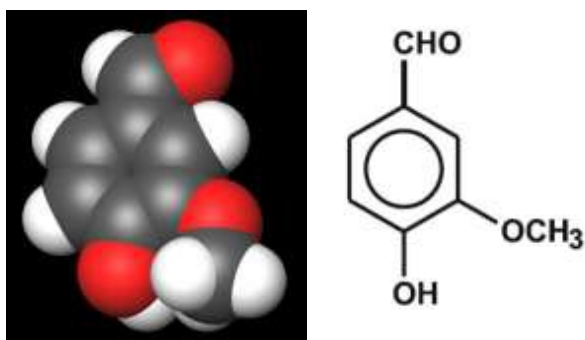


Figura 2. 1

A temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino di colore bianco sotto forma di polvere, con punto di fusione di 81°C. È il componente primario dell'estratto di vaniglia ottenibile dai semi della pianta della vaniglia (*Vanilla planifolia*), il quale contiene più di 200 molecole differenti. La vanillina costituisce circa il 98% dell'estratto e ne conferisce quindi le particolari caratteristiche di odore e sapore.



Figura 2. 2

L'utilizzo della vanillina è molto diffuso, non solo nel campo alimentare, ma anche nell'industria cosmetica, farmaceutica e nell'industria della chimica fine; questo largo utilizzo fa della vanillina un aroma particolarmente importante e strategico. Principalmente utilizzata per coprire gli odori, tipicamente di lievito, o per conferire il classico aroma di vaniglia nei prodotti da forno, la vanillina

trova largo impiego nell'industria alimentare, dove viene dichiarata sotto la dicitura generica di "aromi". In questo settore si concentra circa il 75% del mercato della vanillina come aroma.

Questa molecola però è anche frequentemente utilizzata nell'industria dei cosmetici e nei profumi o come additivo in alcuni farmaci per coprire sgradevoli odori e sapori. La vanillina ricopre un ruolo importante anche per quanto riguarda la chimica fine, poiché viene utilizzata come intermedio nella produzione di farmaci e altri composti. Oggi tuttavia, a differenza di 40 anni fa in cui circa la metà della produzione di vanillina era finalizzata alla sintesi di composti secondari, questo utilizzo riguarda solamente circa il 13% del mercato.

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) in quanto i baccelli del rampicante contengono solamente il 2% in peso secco di vanillina, la quale si trova inoltre sottoforma di glucoside, ci sarà quindi bisogno di un processo di maturazione che porti dal glucoside alla vanillina.

Il processo di sintesi "artificiale" risulta più rapido e semplice. La vanillina sintetica può essere prodotta da sottoprodotti idrocarburei dell'industria del petrolio come il guaiacolo, o dagli scarti dell'industria della carta contenenti lignina.

Nel 2003 la produzione annuale di vanillina era stimato in circa 12000 tonnellate/anno, di cui la maggior parte risulta di origine sintetica. Il prezzo della vanillina di origine naturale risulta pertanto piuttosto elevato (circa 1400-2100 €/kg , prezzo estremamente variabile di anno in anno poiché dipende da fattori meteorologici da cui dipende la resa delle coltivazioni).

Nell'ultimo decennio inoltre si è osservato un interesse crescente per le tecnologie ecosostenibili e a questo proposito non tutti i processi di sintesi sono a basso impatto. Il processo di sintesi artificiale della vanillina richiede alcuni additivi relativamente tossici sia nella fase di produzione sia in quella di purificazione. Anche da parte dei consumatori si tende a preferire cibi o altri prodotti contenenti sostanze naturali o prodotte attraverso processi di chimica "verde". Risulta interessante notare come in Germania, al contrario di quanto avviene nel resto del mondo, ben il 70% della vanillina commercializzata non sia di origine sintetica bensì naturale.

Nell'ultima decade si è assistito ad un proliferare di ricerche per migliorare e rendere più efficiente la produzione di vanillina con particolare attenzione verso tecnologie che siano eco-compatibili e "sostenibili". In molti studi è stata valutata la possibilità di produrre vanillina per via biotecnologica, anche perché per le normative europee e statunitensi potrebbe essere etichettata come prodotto "naturale". Nonostante l'elevato numero di studi effettuati, attualmente sono presenti solo pochi prodotti sul mercato ottenuti utilizzando questa tecnologia. Inoltre il prezzo di vendita è

di circa 700\$/kg, contro i 15-20 \$/kg della vanillina di sintesi e i 1800\$/kg per la naturale. In effetti la via biotecnologica presenta tuttora alcune limitazioni od inconvenienti, quali i tempi di produzione relativamente lunghi, alti costi di purificazione oltre alla necessità di utilizzare ceppi selezionati di microorganismi (26)

È importante notare che il prezzo della vanillina incide poco sul costo del prodotto finale, questo perché l'utilizzo industriale necessita di quantità molto basse di vanillina sintetica o vanillina naturale per aromatizzare alimenti ed altri prodotti.

Nel presente lavoro viene studiata la possibilità di utilizzare una tecnologia alternativa a quelle appena elencate e che può rispondere pienamente ai requisiti della "chimica verde" e della "sostenibilità". È stato dimostrato che alcuni aromi, in particolare aldeidi aromatiche, possono essere ottenuti per ossidazione parziale per via fotocatalitica a partire dai corrispondenti alcool primari. Il processo fotocatalitico permette di lavorare in condizioni blande (bassa temperatura e pressione atmosferica), in soluzione acquosa e senza alcun additivo.

Già in passato era stato osservato che nel trattamento fotocatalitico di correnti acquose, inquinate con lignina e acido ferulico, si producevano piccole quantità di vanillina come intermedio di reazione della degradazione.

Nel quadro così delineato è stato svolto il seguente lavoro, volto a verificare la possibilità di produrre vanillina a partire da diversi substrati di origine naturale, utilizzando un reattore a membrana che accoppia alla fotocatalisi una separazione a membrana. Il recupero dalla soluzione reagente della vanillina man mano che questa si forma, consente di evitarne l'ulteriore ossidazione che ne comporterebbe la degradazione. Si vuole quindi dimostrare che l'utilizzo del processo integrato permette di aumentare rese e selettività.

Sarà quindi necessario studiare la produzione di vanillina per via fotocatalitica, valutando i parametri che influenzano la fotocatalisi e la resa specifica della vanillina.

La separazione a membrana permette il trasferimento dei composti di reazione da una corrente liquida reagente in una corrente liquida nel caso della dialisi ed in una corrente gassosa nella pervaporazione. In entrambi i casi, si vuole valutare i parametri che regolano il trasporto di massa attraverso la membrana.

L'integrazione dei processi di separazione a membrana con la fotocatalisi risulta di semplice e diretta applicazione e non comporta difficoltà operative. Viene studiata la possibilità di applicare queste separazioni a membrana alle soluzioni acquose contenenti vanillina prodotte dalla reazione fotocatalitica, utilizzando membrane dense in PEBA.

Questi processi di separazione a membrana della vanillina sono di notevole interesse in quanto potenzialmente applicabili al processo biotecnologico per la produzione di vanillina, che riscontra problematiche simili a quelle riscontrabili per la produzione fotocatalitica.

Anche per il processo integrato verranno valutati i parametri per l'ottimizzazione e verranno presentati i risultati degli esperimenti effettuati per verificare l'aumento della resa dato dai reattori a membrana applicati alla produzione di vanillina.

Infine è stata svolta una breve valutazione sui costi di produzione della vanillina contestualmente alla realizzazione di un impianto industriale che operi seguendo il percorso tracciato in laboratorio.

Capitolo 3

Il trasporto di materia attraverso membrane dense

3.1. Introduzione: trasporto di materia nelle membrane

La diffusione attraverso le membrane sottili può produrre separazioni chimiche e fisiche a basso costo. La possibilità di ridurre i costi delle separazione e purificazione nell'industria chimica hanno favorito un veloce sviluppo delle separazioni a membrana negli ultimi 30 anni. Gli studi effettuati per lo sviluppo di queste tecnologie è mirato al aumento dei flussi delle correnti separate e al miglioramento della selettività.

Molte sono le applicazioni e i moduli studiati per la separazione a membrana: possono essere applicate alla separazione di gas, alla desalinizzazione di acqua di mare, per la separazione di miscele azeotropiche, ecc.

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 descrizioni 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).

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.

La forza motrice per trasporto di materia attraverso la membrana è data dalla differenza di potenziale chimico o del potenziale elettrico sui due lati della membrana. Il gradiente di potenziale chimico può essere dovuto a seconda dei casi da un gradiente di concentrazione, da un gradiente di pressione o da entrambi. I processi a membrana più comuni possono essere classificati in base alla forza spingente come segue :

- **differenza di pressione:** microfiltrazione (MF), ultrafiltrazione (UF), nanofiltrazione (NF), osmosi inversa (OI), pervaporazione;
- **differenza di concentrazione (attività):** dialisi, contattori a membrana, pervaporazione, membrane liquide (trasporto facilitato);
- **potenziale elettrico:** elettrodialisi ;
- **differenza di temperatura :** distillazione a membrana.

Esistono diversi processi di separazione a membrana, in Figura 3.1 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 3. 1 Processi di separazione a membrana e relativa forza motrice.

Il flusso attraverso la membrana è proporzionale alla permeabilità della specie che permea e alla forza motrice.

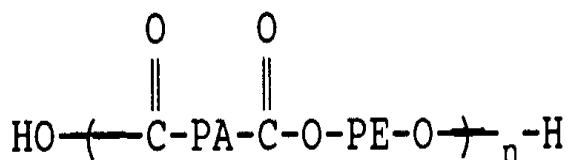


Figura 3. 2 PEBA

Le membrane utilizzate in questo lavoro sono membrane dense in PEBA e quindi si farà riferimento alla permeabilità dipendente dalla capacità della membrana di assorbire e diffondere i composti di interesse.

3.2. Modello soluzione-diffusione

Come già detto in precedenza 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 dalle differenza di solubilità e dalla capacità di diffondere del composto i-esimo, all'interno della membrana. In questo caso la specie permeante diffonde attraverso la membrana, sotto l'azione di un gradiente di concentrazione (potenziale chimico).

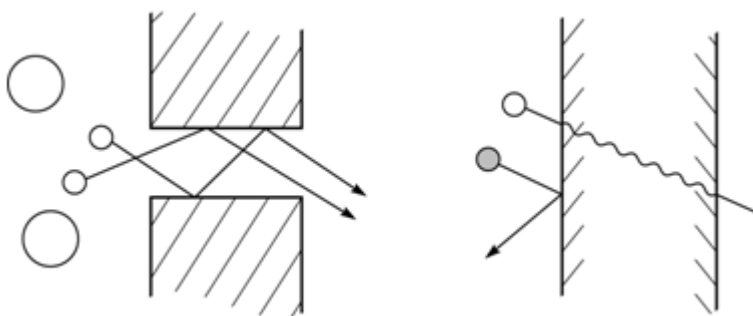


Figura 3. 3 A sinistra il modello "pore-flow", a destra il modello "solution-diffusion".

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 tutte membrane in cui la descrizione può essere fatta come pore-flow;
- Osmosi inversa, pervaporazione e separazione di gas con membrane polimeriche utilizzano membrane polimeriche con un layer denso. Queste membrane 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 attraversando gli elementi di volume libero.
- Un terzo gruppo con pori di diametro tra i 5 e i 10 Å ha un con 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

$$J_i = -L_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad (3.1)$$

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.

Questo approccio permette di considerare il processo di separazione in generale, in quanto prende in considerazione il potenziale chimico $d\mu_i$ che è funzione della concentrazione, della temperatura e della pressione

$$d\mu_i = RT d(\ln(\gamma_i x_i)) + v_i dp \quad (3.2)$$

dove x_i è la frazione molare del componente i , γ_i è il coefficiente di attività, p è la pressione e v_i è il volume molare del componente i -esimo. Nella formula (3.2) è possibile sostituire il termine della frazione molare del componente i con il più pratico c_i che rappresenta la concentrazione del componente i -esimo:

$$d\mu_i = RT d(\ln(\gamma_i c_i)) + v_i dp \quad (3.3)$$

Prima di proseguire con lo studio del modello soluzione diffusione, è necessario fare alcune ipotesi:

- la prima ipotesi ci dice che i fluidi sui due lati della membrana sono in equilibrio con la membrana alle rispettive interfacce. Questo implica che i gradienti di potenziale chimico siano continui nel passare da un lato all'altro della membrana.
- la seconda ipotesi riguarda i gradienti di concentrazione e pressione nella membrana. Nel modello di soluzione diffusione, si assume che se esiste una pressione applicata alla membrana allora tale pressione resta costante in tutta la membrana e uguale al valore più alto. Con questa ipotesi si considera che le membrane di soluzione diffusione trasmettono la pressione allo stesso modo dei liquidi. Inoltre in base a questa ipotesi il gradiente di potenziale chimico dipende solo dal gradiente di concentrazione delle specie.

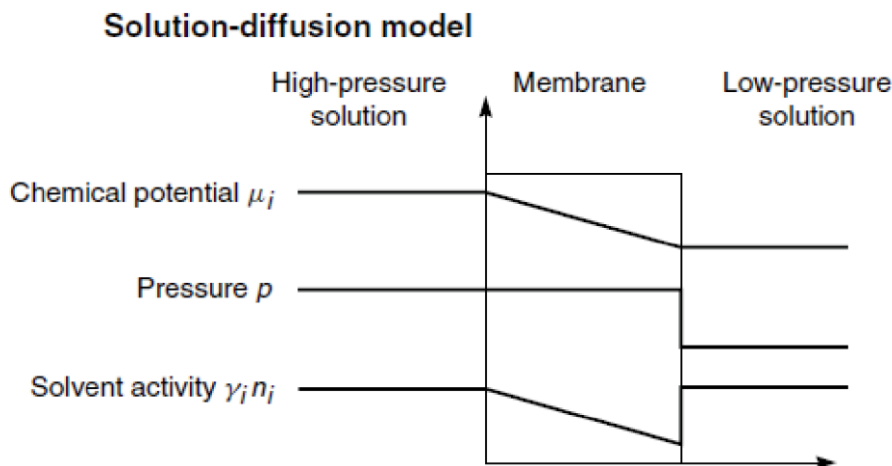


Figura 3. 4 I profili del potenziale chimico e delle sue componenti nelle fasi fluide e nella membrana

Essendo la pressione costante l'equazione (3.3) potrà essere scritta come:

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i c_i) \quad (3.4)$$

Dalla combinazione delle equazioni (3.1) e (3.4), otteniamo :

$$J_i = - \frac{RT}{c_i} L_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.5)$$

che ha la stessa forma della legge di Fick :

$$J_i = -\mathcal{D}_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.6)$$

Il termine $\frac{RTL}{C}$ dell'equazione (3.5) nell'equazione di Fick viene sostituito dal coefficiente di diffusione \mathcal{D}_i . Integrando l'equazione (3.6) per lo spessore della membrana, l , si ha:

$$J_i = -\mathcal{D}_i \frac{(c_{i0,m} - c_{il,m})}{l} \quad (3.7)$$

Descritto così il problema generale, vediamo nei seguenti paragrafi l'applicazione del modello soluzione diffusione alla dialisi e alla pervaporazione, in modo da ricavare le equazioni che governano questi processi di separazione.

3.3. Il fenomeno della polarizzazione di concentrazione (27)

Nei processi di separazione a membrana come descritto ci sono molte variabili che devono essere considerate e che possono ridurre le prestazioni della separazione, sia in termini di flussi che di selettività. Un fenomeno che è importante descrivere in questo elaborato, è la polarizzazione di concentrazione.

In un processo di separazione a membrana i diversi componenti della miscela in alimentazione, a contatto con la superficie della membrana, permeano con velocità differenti, ottenendo le correnti di retentato e di permeato. Con l'avanzare del tempo si può assistere al fenomeno della polarizzazione di concentrazione dovuto all'accumulo di composti non permeanti a ridosso della membrana in questo modo si riduce la forza motrice effettiva attraverso la membrana.

Si può vedere in Figura 3.5 che si forma un gradiente di concentrazione su entrambi i lati della membrana, a meno che la soluzione non sia estremamente miscelata.

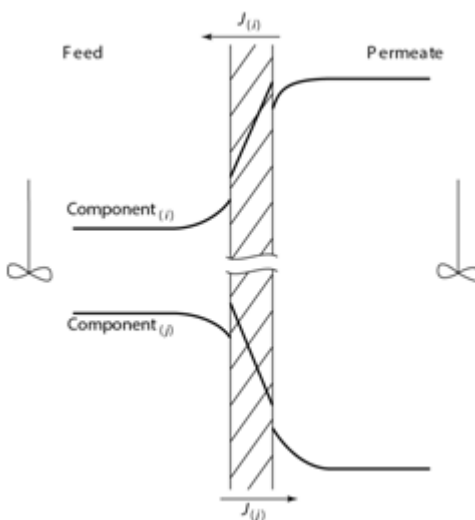


Figura 3. 5 I gradienti di concentrazione e i flussi che si creano quando è presente il fenomeno della polarizzazione di concentrazione.

Il fenomeno in questione porta ad una riduzione del flusso attraverso la membrana e alla perdita di parte della selettività.

Nell'affrontare il problema della polarizzazione di concentrazione, si possono seguire due approcci. Nel primo approccio le resistenze alla permeazione, nella membrana e nel fluido adiacente alla membrana vengono viste e valutate come delle resistenze in serie, evitando assunzioni su quello che può essere il meccanismo di trasporto o sullo spessore dei vari strati. In questo modo è possibile scrivere il flusso J_i nel confine adiacente alla membrana lato alimentazione, come :

$$J_i = K_{bl}(c_{i,bulk} - c_{i,0}) \quad (3.8)$$

Dove $c_{i,bulk}$ è la concentrazione nel bulk della soluzione in alimentazione, $c_{i,0}$ è la concentrazione all'interfaccia e K_{bl} è il coefficiente di trasporto di massa del fluido, lato alimentazione.

Di seguito viene riportato il flusso del componente i all'interno della membrana, con ovvio significato degli indici :

$$J_i = K_m(c_{i,0} - c_{i,p}) \quad (3.9)$$

dove K_m è il coefficiente di trasporto di massa della membrana.

Se si considera che il flusso J_i fra l'alimentazione e il permeato ha la formula seguente :

$$J_i = K_{ov}(c_{i,bulk} - c_{i,p}) \quad (3.10)$$

dove K_{ov} è il coefficiente di trasporto di massa complessivo.

È ora possibile elaborare le tre equazioni secondo il modello delle resistenze in serie, per cui :

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{bl}} \quad (3.11)$$

In base ai valori dei coefficienti di trasporto è possibile valutare il peso che ogni resistenza ha nella resistenza complessiva. In particolare il coefficiente di trasporto di massa all'interno del fluido, nel lato alimentazione, è utile a valutare gli effetti della polarizzazione di concentrazione sul grado di permeazione del componente.

Il secondo approccio, per la modellazione della polarizzazione di concentrazione, prevede l'utilizzo di un modello in cui ad una certa distanza dall'interfaccia membrana-soluzione si stabilisca uno strato limite a regime laminare. Si considera che il trasporto di materia all'interno dello strato limite avvenga solo in direzione perpendicolare alla membrana, siamo quindi in presenza di un problema di trasporto di massa unidimensionale.

Nella Figura 3.6 viene illustrato schematicamente il problema e evidenziando i diversi flussi del soluto all'interno dello strato limite a regime laminare.

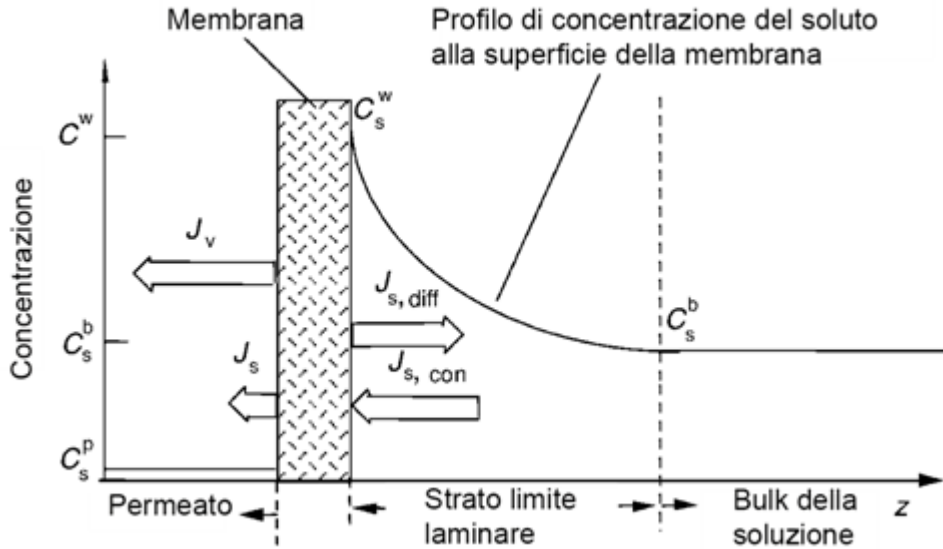


Figura 3. 6 Schematizzazione del fenomeno della polarizzazione di concentrazione.

Con J_s facciamo riferimento al flusso del soluto attraverso la membrana, con $J_{s,conv}$ il trasporto convettivo del soluto e $J_{s,diff}$ il flusso diffusivo in direzione opposta. Con il termine J_v si indica il flusso volumetrico attraverso la membrana.

Possiamo scrivere, a questo punto, un bilancio di materia per il soluto attraverso i diversi termine presenti nello strato limite:

$$J_s = J_{s,con} - J_{s,diff} \quad (3.12)$$

I tre termine relativi al flusso molare attraverso la membrana del soluto (J_s , $J_{s,con}$, $J_{s,diff}$) possono essere scritti come :

$$J_s = J_v C_s^P; \quad J_{s,diff} = -\mathcal{D}_s \frac{dC_s}{dz}; \quad J_{s,con} = J_v C_s \quad (3.13)$$

Il termine \mathcal{D}_s è il coefficiente di diffusione mentre il $\frac{dC_s}{dz}$ rappresenta il gradiente di concentrazione nel film.

Imponendo le condizioni a contorno:

$$C_s = C_s^W \text{ a } z = 0 \text{ e } C_s = C_s^b \text{ a } z = z_b \quad (3.14)$$

ed integrando l'equazione che si ottiene combinando (3.12) e (3.13), abbiamo:

$$\frac{J_v z_b}{\mathcal{D}_s} = \ln \left(\frac{C_s^W - C_s^P}{C_s^b - C_s^P} \right) \quad (3.15)$$

Dove z_b rappresenta lo spessore del film, C_s^P la concentrazione del permeato e C_s^W e C_s^b rappresentano la concentrazione del soluto nella soluzione in alimentazione rispettivamente all'interfaccia con la membrana e nel bulk della soluzione.

Se si considera il fattore di reiezione della membrana R :

$$R = 1 - \frac{C_s^P}{C_s^W} \quad (3.16)$$

dall'equazione (3.15) e (3.16) otteniamo :

$$\frac{C_s^W}{C_s^b} = \frac{e^{\frac{Jvz_b}{D_s}}}{R+(1-R)e^{\frac{Jvz_b}{D_s}}} \quad (3.17)$$

La polarizzazione di concentrazione risulta essere il rapporto fra la concentrazione del soluto all'interfaccia con la membrana e la concentrazione del soluto nel bulk della soluzione. Questo rapporto è funzione del flusso della membrana, dello spessore dello strato limite, del coefficiente di diffusione del soluto nello strato limite e del coefficiente di reiezione del soluto. Per generalizzare la descrizione della polarizzazione di concentrazione a quelle che sono le diverse condizioni del flusso in alimentazione, si introduce il coefficiente di trasporto di materia, espresso come :

$$K_s = \frac{D_s}{z_b} \quad (3.18)$$

l'equazione (3.17) si modifica in tal modo :

$$\frac{C_s^W}{C_s^b} = \frac{e^{\frac{Jv}{K_s}}}{R+(1-R)e^{\frac{Jv}{K_s}}} \quad (3.19)$$

il coefficiente di trasporto di materia risulta di difficile determinazione, può essere ricavato attraverso l'uso di correlazioni empiriche, si utilizzano le analogie e i numeri adimensionali:

- numero di Sherwood : $Sh = K_s \frac{d_h}{D_s}$;
- numero di Reynolds : $Re = \frac{d_h u}{\nu}$;
- numero di Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{D_s}$.

che sono legati fra loro dalla seguente relazione:

$$Sh = aRe^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (3.20)$$

Con d_h si indica il diametro idraulico, L rappresenta la lunghezza del condotto, mentre i coefficienti a , b , c e d sono costanti e vengono determinati sperimentalmente per le differenti geometrie dei sistemi di filtrazione (figura 3.7). Introducendo l'espressione del diametro idraulico :

$$d_h = \frac{2wh}{w+h} \quad (3.21)$$

Indicando con w la larghezza del canale e con h la sua altezza, si possono ricavare le espressioni della polarizzazione di concentrazione per un canale rettangolare :

$$\frac{C_s^w}{C_s^b} = \frac{e \frac{Jv \left(\frac{wh}{w+h}\right)^{0.2} v^{0.47}}{aD_s^{0.66} u^{0.8}}}{R+(1-R)e \frac{Jv \left(\frac{wh}{w+h}\right)^{0.2} v^{0.47}}{aD_s^{0.66} u^{0.8}}} \quad (3.22)$$

e per un dispositivo tubolare :

$$\frac{C_s^w}{C_s^b} = \frac{e \frac{Jv r_t^{0.2} v^{0.47}}{aD_s^{0.66} u^{0.8}}}{R+(1-R)e \frac{Jv r_t^{0.2} v^{0.47}}{aD_s^{0.66} u^{0.8}}} \quad (3.23)$$

Nelle due formule si indica con u la velocità lineare del flusso alimentato e nell'equazione (3.22) è presente il raggio del dispositivo tubolare.

Il modello appena descritto si presta alla descrizione della polarizzazione di concentrazione per un sistema avente un regime turbolento nel bulk della soluzione e un regime di flusso laminare nello strato limite, risulta quindi non applicabile a quei processi aventi un regime di flusso in alimentazione laminare. La polarizzazione di concentrazione in un regime di flusso laminare può essere stimata attraverso la combinazione dell'equazioni (3.17), (3.18) e del numero di Sh che in regime laminare ha la seguente espressione :

$$Sh = a \left(\frac{ScRe d_h}{L} \right)^{0.33} \quad (24)$$

REGIME DI FLUSSO	GEOMETRIA DEL DISPOSITIVO	DIAMETRO IDRAULICO	COEFFICIENTI COSTANTI			
			a	b	c	d
Turbolento	Rettangolare	$2hw/h+w$	0.023	0.8	0.33	0
Laminare	Rettangolare	$2hw/h+w$	1.62	0.33	0.33	0.33
Turbolento	Tubolare	r_t	0.023	0.8	0.25	0
Laminare	Tubolare	r_t	1.86	0.33	0.33	0.33

Figura 3. 7 Tabella riassuntiva dei coefficienti costanti.

3.4. La dialisi

Il processo di dialisi coinvolge unicamente il gradiente di concentrazione, per tale motivo applicare il modello soluzione diffusione risulta più semplice. Nella dialisi, la membrana separa due soluzioni liquide a differente composizione, questa differenza di concentrazione crea un flusso attraverso la membrana per il passaggio di materia da un lato all'altro della membrana.

Descrizione del modello

Il modello per il trasporto di materia per una specie, che permea tra le due fasi liquide separate dalla membrana, deve prendere in considerazione i fenomeni e gli equilibri tra le varie fasi :

- il trasporto del permeante dal seno di una delle due fasi liquide fino all'interfaccia soluzione- membrana (interfaccia I) ;
- la dissoluzione del permeante nella matrice polimerica della membrana all'interfaccia I ;
- la diffusione all'interno della membrana dall'interfaccia I all'interfaccia II ;
- il desorbimento del permeante all'interfaccia II ;
- il trasporto del permeante dall'interfaccia II al seno della seconda fase liquida.

Dissoluzione e desorbimento saranno considerati come fenomeni di equilibrio.

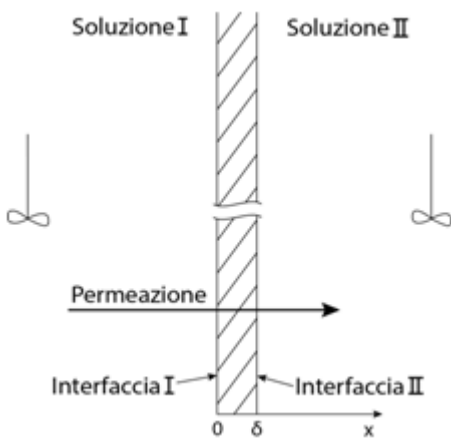


Figura 3. 8 Schema del problema di trasporto di materia.

Il modello è valido anche nel caso il trasporto avvenga in direzione opposta (quindi dalla soluzione II alla soluzione I) nel caso la forza motrice determini appunto un flusso in tale direzione.

Si assume che le due soluzioni sono perfettamente miscelate, ipotesi giustificata per un sistema con ricircolo come quello che si vuole studiare.

Prima di poter scrivere il modello matematico che descrive il transitorio del processo di dialisi analizziamo i bilanci di materia nelle diverse fasi.

Bilancio per la fase I :

$$-V_I \frac{dC_{i,I}}{dt} = AJ_I \tag{3.25}$$

Nella equazione (3.25), t è il tempo, $C_{i,I}$ è la concentrazione del permeante nel seno della fase I, V_I è il volume della fase I, A è l'area della membrana e J_I è il flusso del permeante all'interfaccia I.

Tale flusso può essere stimato come :

$$J_I = K_I(C_I - \frac{C_{m,I}}{k}) \tag{3.26}$$

Dove K_I è il coefficiente di trasporto di materia dal seno della fase I all'interfaccia I della membrana; $C_{m,I}$ è la concentrazione del permeante nella membrana all'interfaccia I e k è il coefficiente di ripartizione.

Il coefficiente di ripartizione si ottiene uguagliando i potenziali chimici del liquido e della membrana ed è definito come:

$$\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,0}^L n_{i,0}) + v(p_0 + p_{i,sat}) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_{i,0(m)} n_{i,0(m)}) + v(p_0 + p_{i,sat}) \quad (3.27)$$

$$C_{i,0(m)} = \frac{\gamma_{i,0}^L x_m}{\gamma_{i,0(m)} x_0} C_{i,0} = K_I^L * C_{i,0} \quad (3.28)$$

Bilancio nella membrana, meccanismo di soluzione-diffusione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}(J) = 0 \quad (3.29)$$

Dove C è la concentrazione del permeante nella membrana e J è dato dalla legge di Fick :

$$J = -\mathcal{D}(C) \text{div}(C) \quad (3.30)$$

Sostituendo l'espressione per il flusso nel bilancio si ha che :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\mathcal{D}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = 0 \quad (3.31)$$

il coefficiente di diffusione in questo caso si assume dipendente dalla concentrazione del permeante secondo la seguente espressione, largamente utilizzata per descrivere la permeazione in una matrice polimerica che può rigonfiare in presenza del permeante:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{gC} \quad (3.32)$$

Dove \mathcal{D}_0 è il coefficiente di diffusione nel polimero così detto "secco", mentre g è il fattore di plasticizzazione.

Bilancio per la fase II :

$$V_{II} \frac{dC_{II}}{dt} = AJ_{II} \quad (3.33)$$

dove t è il tempo, C_{II} è la concentrazione del permeante nel seno della fase II, V_{II} è il volume della fase II, A è l'area della membrana e J_{II} è il flusso del permeante all'interfaccia II.

Tale flusso può essere stimato come :

$$J_{II} = K_{II} \left(\frac{C_{m,II}}{k} - C_{II} \right) \quad (3.34)$$

Dove K_{II} è il coefficiente di trasporto di materia dal seno dall'interfaccia alla fase II, $C_{m,II}$ è la concentrazione del permeante nella membrana all'interfaccia II e k è il coefficiente di ripartizione.

Adimensionalizzazione :

Otteniamo quindi che il problema può essere descritto da un sistema di equazioni.

Per la risoluzione del sistema scriviamo quindi le condizioni iniziali:

$$C_I = C_{I0} \quad , \quad C_{II} = 0 \quad , \quad C_m = 0 \quad (3.35)$$

Adimensionalizzando il sistema, si valutano le variabili adimensionali che descrivono il problema:

$$x^* = \frac{x}{\delta} \quad (3.36)$$

$$\mathcal{D}^* = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{D}_0} \quad (3.37)$$

$$t^* = \frac{t\mathcal{D}_0}{\delta^2} \quad (3.38)$$

$$C^* = \frac{C}{C_{I0}} \quad (3.39)$$

L'equazione di bilancio per la membrana (3.31), in termini adimensionali diventa:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} - \frac{\partial[\mathcal{D}^*(C^*)\frac{\partial C^*}{\partial x^*}]}{\partial x^*} = 0 \quad (3.40)$$

Con $\mathcal{D}^*(C^*)$ che ha la seguente espressione :

$$\mathcal{D}^*(C^*) = e^{(gC_{I0}C^*)} \quad (3.41)$$

Possiamo porre anche il fattore di plasticizzazione in termini adimensionali :

$$g^* = gC_{I0} \quad (3.42)$$

Adimensionalizzando anche le altre equazioni di bilancio, otteniamo per le due fasi due equazioni simili.

L'equazione (3.43) è l'equazione adimensionale per la fase I:

$$\frac{dC_I^*}{dt^*} \left(\frac{\mathcal{D}_0}{\delta^2} \right) = - \left(\frac{A}{V_I} \right) K_I \left(C_I^* - \frac{C_{m0}^*}{K} \right) \quad (3.43)$$

Due termini adimensionali, B_m e R_g , ottenibili per entrambi le fasi, sono legati al trasporto di materia :

$$B_m = \frac{K_I \delta}{\mathcal{D}_0} \quad (3.44)$$

ed uno legato alla geometria del sistema :

$$R_g = A \frac{\delta}{v_I} \quad (3.45)$$

I parametri adimensionali con cui lavora il modello sono i seguenti: g^* , B_{mI} , R_{gI} , K_I , K_{II} , B_{mII} , R_{gII} .

È possibile valutare a priori i termini adimensionali R_{gI} e R_{gII} ed i coefficienti di trasporto di materia nella fase I e nella fase II.

Per valutare i coefficienti di trasporto nelle due fasi si utilizzano le analogie e i numeri adimensionali:

- numero di Sherwood : $Sh = K_s \frac{d_h}{\mathcal{D}_s}$;
- numero di Reynolds : $Re = \frac{d_h u}{\nu}$;
- numero di Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}_s}$.

fra loro legati dalla seguente relazione:

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (3.46)$$

Nota la portata, le proprietà del fluido e la geometria (diametro idraulico) otteniamo il numero di Reynolds.

Attraverso l'uso del modello di Wilke-Chang (28) è possibile stimare il coefficiente di diffusione di un generico soluto A presente in basse concentrazioni in un generico solvente B :

$$\mathcal{D}_{AB} = 7,4 (\varnothing M_B)^{0,5} \frac{T^{1,0-8}}{\mu_B \nu_A^{0,6}} \quad (3.47)$$

Per l'acqua \varnothing ha un valore di 2,6. A questo punto si può calcolare Sc.

Noti Re e Sc si può calcolare anche il numero di Sherwood, sia a monte che a valle e il valore del coefficiente di trasporto per la generica fase "s" è dato da :

$$K_s = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{d_h} Sh \quad (3.48)$$

Il modello discretizzato, implementato in un linguaggio di programmazione (Fortran) può essere risolto numericamente con il metodo del volume di controllo. La risoluzione del sistema fornisce il valore della concentrazione del permeante nelle fasi I e II ad ogni istante ed in ogni punto all'interno della membrana.

Utilizzando il modello è possibile ricavare i valori dei parametri dimensionali g e D_0 cercando il "best fitting" dei risultati sperimentali. La risoluzione numerica è in genere una procedura lunga, in quanto è necessario procedere per tentavi facendo diverse corse del programma cambiando in ognuna i valori dei parametri. Per ridurre il peso del calcolo, è opportuno iniziare con valori di tentativo ragionevoli.

Come valore di primo tentativo si può pensare di utilizzare valori di J in condizioni pseudo stazionarie, e partendo con concentrazioni iniziali di permeante diverse è possibile stimare i valori

di g e di D_0 . Dai valori sperimentali si può stimare la $\frac{dC_I}{dt}$, pendenza della curva che esprime il flusso secondo:

$$J = -\frac{dC_I}{dt} \left(\frac{v_I}{A}\right) \quad (3.49)$$

In pseudo-stazionario :

$$J = \frac{D_0}{g\delta} [\exp(gC_{up,m}) - \exp(gC_{down,m})] \quad (3.50)$$

$C_{up,m}$ e $C_{down,m}$ sono ricavabili dai valori misurati sperimentalmente di C_I e C_{II} , ma differiscono da questi per la polarizzazione di concentrazione e tenendo conto che $K_{I,II}$ sono stimabili con le analogie esposte in precedenza :

$$C_{up,m} = C_{up} K \quad (3.51)$$

$$C_{up,m} = [C_I - (C_I - C_{up})]K \quad (3.52)$$

Dove C_{up} rappresenta il valore della concentrazione del permeante nella fase I a diretto contatto con la membrana. Sapendo che :

$$C_I - C_{up} = J/K_I \quad (3.53)$$

per la seconda fase si procede in ugual modo :

$$C_{down,m} = [C_{II} + (C_{down} - C_{II})]K \quad (3.54)$$

sapendo che :

$$C_{down} - C_{II} = J/K_{II} \quad (3.55)$$

Si hanno così due equazioni in due incognite (g e D_0) :

$$J_1 = \frac{D_0}{g\delta} [\exp(gC_{up,m1}) - \exp(gC_{down,m1})] \quad (3.56)$$

$$J_1 = \frac{D_0}{g\delta} [\exp(gC_{up,m2}) - \exp(gC_{down,m2})] \quad (3.57)$$

I valori di g e D_0 verranno ricavati come valori di tentativo nel processo di best-fitting con il metodo dei minimi quadrati.

3.5. La pervaporazione

Nel processo di pervaporazione miscele liquide multicomponenti a contatto con una membrana selettiva, vengono separate per mezzo della membrana densa che permette la permeazione preferenzialmente di uno o più componenti fig.3.9.

Sui due lati della membrana abbiamo una soluzione liquida in alimentazione, mentre al lato permeato viene mantenuto un vuoto parziale, e i componenti permeanti sono raccolti come vapore.

Il termine pervaporazione (PV) è una contrazione dei termini permeazione ed evaporazione.

L'origine della pervaporazione risale all'inizio del XX secolo ma il termine è stato coniato da Kober nel 1917. Il processo fu studiato in modo sistematico dagli anni '60 ma, data la difficoltà

tecnologica nella preparazione delle membrane, le prime applicazioni industriali risalgono al 1985. Nonostante queste difficoltà, un significativo numero di lavori sono stati sviluppati su questo argomento, in particolar modo negli ultimi anni.

La ricerca su questo argomento ha acquistato importanza, soprattutto grazie alla crescente attenzione al risparmio di energia e allo sviluppo di processi chimici sostenibili, in questi campi la pervaporazione e i reattori di pervaporazione a membrana (PVRs) possono portare interessanti vantaggi rispetto ad altri processi. Questo slancio ha permesso di allargare la ricerca anche verso nuove e promettenti applicazioni della pervaporazione.

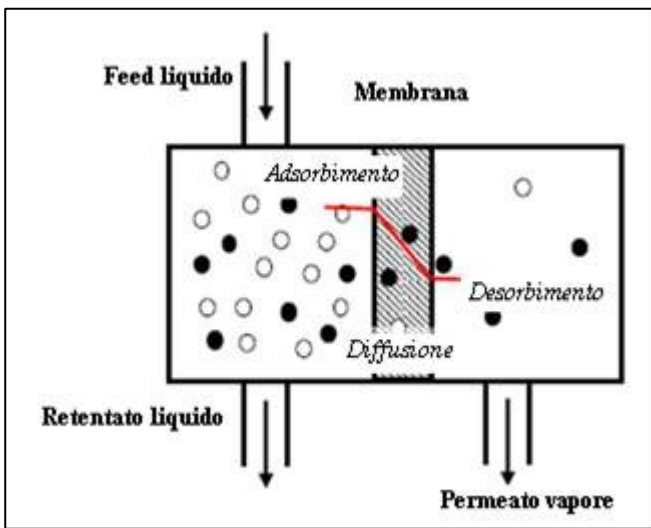


Figura 3. 9 meccanismo di pervaporazione attraverso la membrana.

Abbiamo già detto che nelle separazioni a membrana la forza motrice per la permeazione di un composto A_i è data dal gradiente di potenziale chimico. In prima approssimazione, però, se esprimiamo il potenziale chimico in termini di fugacità e quindi di pressioni parziali, otteniamo che il flusso per il generico composto i -esimo nella membrana può essere espresso come:

$$J_i = \frac{K_i}{l} * (P_i^* * X_i * \gamma_i - P_p * Y_i) \quad (3.58)$$

In base a questa equazione assegnata l'alimentazione, x_i , e la T (da cui dipende P_i^*), il flusso J_i dipenderà dalla pressione parziale nel permeato A_i ($P_i = P_p * y_i$).

Si tende quindi a lavorare con bassi valori di P_p . Nel caso si lavori con pressione al lato permeato tendente a zero, la forza motrice può essere approssimata con la fugacità del composto A_i in alimentazione $f = P_i^* * X_i * \gamma_i$.

Un'altra soluzione, per diminuire la pressione parziale al lato permeato, è utilizzare un gas inerte di trasporto, in questo modo y_i si riduce

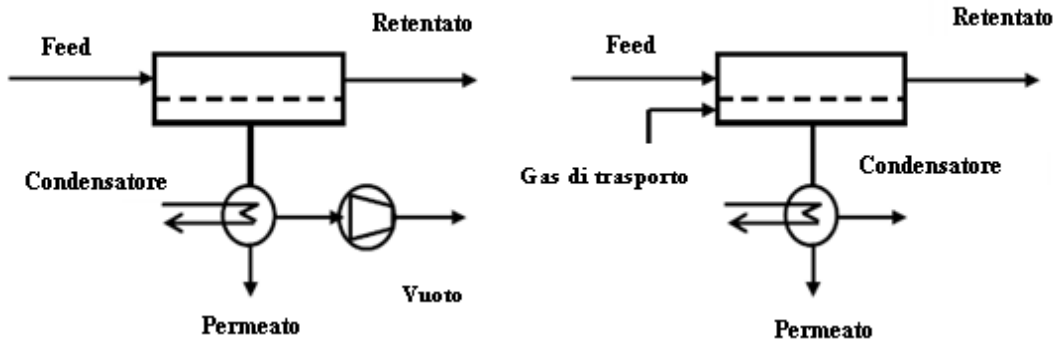


Figura 3. 10 Schemi di funzionamento della pervaporazione. A destra impianto con pompa da vuoto e a sinistra con flusso di gas di trasporto.

Al variare della pressione di permeato varia la forza motrice e quindi varierà il flusso dei permeanti: all'aumentare della pressione il flusso diminuisce.

Un altro fattore determinante è la temperatura, è stato osservato (29) che il flusso varia in funzione della temperatura secondo una relazione tipo Arrhenius. Indicativamente si può assumere che il flusso raddoppia per ogni aumento di 10 °C della temperatura. D'altro canto la selettività decresce con la temperatura ma questo decremento è in genere trascurabile rispetto all'aumento del flusso. In generale l'aumento di temperatura favorisce le prestazioni della pervaporazione.

Le membrane sono comunemente divise in due categorie:

- a) idrofile;
- b) idrofobe (organofile).

Le prime vengono usate per estrarre l'acqua da miscele organiche mentre le seconde vengono usate per l'operazione inversa.

Modello per la pervaporazione

Il trasporto di un singolo composto attraverso la membrana è indotto dalla differenza di potenziale chimico tra monte e valle della membrana. Questo gradiente di potenziale chimico è indotto mantenendo la pressione di vapore al lato permeato più bassa della pressione di vapore al lato alimentazione, nella figura 3.11 vengono mostrati graficamente gli andamenti del potenziale chimico, della pressione e del coefficiente di attività per il processo di pervaporazione.

La pervaporazione si svolge in tre fasi fondamentali:

- il trasporto del permeante dal seno della fase liquida fino all'interfaccia membrana-liquido e dissoluzione del permeante nella matrice polimerica della membrana;
- la diffusione all'interno della membrana;
- il desorbimento del permeante all'interfaccia membrana-vapore e il trasporto del permeante evaporato dalla superficie della membrana al bulk.

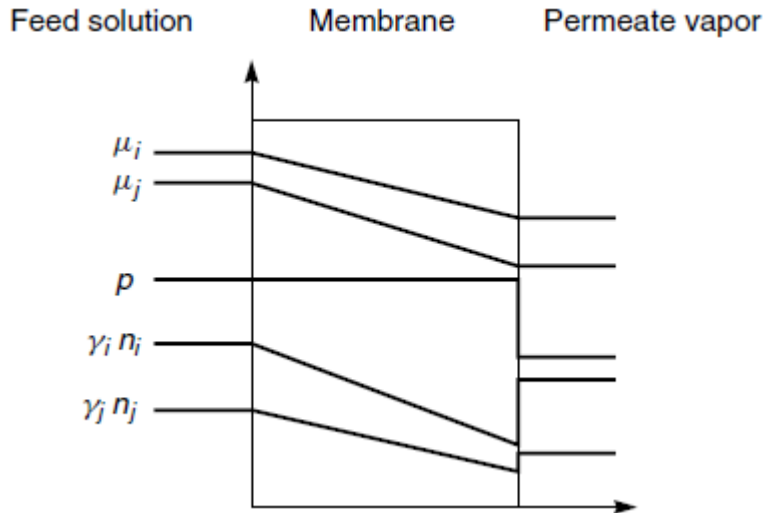


Figura 3. 11 Profili di potenziale chimico(μ_i), pressione (p) e di attività attraverso la membrane di pervaporazione ($\gamma_i n_i$) (30)

Modello pervaporazione

La diffusione attraverso la membrana può essere descritta, in genere, dalla legge di Fick.

Considerando il sistema costituito da una fase 1 (a monte della membrana) e da una fase 2 (a valle della membrana, cioè nel permeato) con la membrana di spessore δ fra le due fasi .

I pedici 1 e 2 indicano le due fasi, il pedice m indica la membrana. Quindi con il pedice “m1” si indicheranno i valori nella membrana a ridosso della fase 1 ed analogamente con il pedice “m2” si indicherà i valori nella membrana a ridosso della fase 2. Il flusso di un componente i-esimo, attraverso la membrana viene espresso come (J_i).

Se considero la diffusività costante, il flusso di acqua si può esprimere come:

$$J_W = \frac{D_W}{\delta} [C_{W,m1} - C_{W,m2}] \quad (3.59)$$

Inoltre introducendo il coefficiente di ripartizione per l’acqua K_W , definito come: $K_W = \frac{C_{W,mi}}{P_{W,i}}$ con $i=1,2$ si ottiene:

$$J_W = \frac{D_W}{\delta} [C_{W,m1} - C_{W,m2}] = \frac{D_W}{\delta} \left[K_W P_{W,1} \frac{P_{W,1} - P_{W,2}}{P_{W,1}} \right] = \frac{D_W}{\delta} \left[C_{W,m1} \frac{P_{W,1} - P_{W,2}}{P_{W,1}} \right] \quad (3.60)$$

Poiché le soluzioni sono molto diluite $\rightarrow P_{W,1} = P_W^*(T_1)$ (coefficiente di attività dell’acqua è circa 1

e $P_{W,2} = P_2 - P_{A,2} = P_2 - P_2 \times y_{A,2} \approx P_2$.

Il flusso del permeante A, allo stesso modo si esprimerà come:

$$J_A = \frac{D_A}{\delta} [C_{A,m1} - C_{A,m2}] = k_1 \left[C_{A,1} - \frac{C_{A,m1}}{K_A} \right] \quad (3.61)$$

avendo introdotto il coefficiente di ripartizione $K_A = \frac{C_{A,mi}}{C_A |_{\text{all'interfaccia membrana-fase } i}}$ con $i=1..2$.

Nel permeato si avrà:

$$y_{A,2} = \frac{J_A/M_A}{J_A/M_A + J_W/M_W} \quad (3.62)$$

L'ipotetica fase liquida in equilibrio alla temperatura T_2 con il permeato in fase vapore con una frazione molare di vanillina pari a $y_{A,2}$, presenterà una frazione molare $x'_{A,2}$ che può essere stimata dalla

$$x'_{A,2} = \frac{P_2 y_{A,2}}{P_A^*(T_2) \gamma_A(T_2, x'_{A,2})} \quad (3.63)$$

dove γ_A rappresenta il coefficiente di attività.

La corrispondente concentrazione di A, $C'_{A,2}$, nell'ipotetica fase liquida in equilibrio con il permeato vale dunque:

$$C'_{A,2} = \rho_{2,liquido} \times \omega'_{A,2} \quad (3.64)$$

dove $\omega'_{A,2}$ è il rapporto di massa di vanillina nell'ipotetica fase liquida in equilibrio con il permeato:

$$\omega'_{A,2} = \frac{M_A}{M_A + \frac{1-x'_{A,2}}{x'_{A,2}} M_W} \quad (3.65)$$

L'equilibrio all'interfaccia tra la membrana e il permeato consente quindi di scrivere:

$$C_{A,m2} = K_A \times C'_{A,2} \quad (3.66)$$

Le equazioni (3.59-3.66) rappresentano un insieme di 8 equazioni algebriche che possono essere risolte per ottenere i valori delle 8 incognite:

$$J_W, J_A, C_{A,m1}, C_{A,m2}, C'_{A,2}, \omega'_{A,2}, x'_{A,2}, y_A$$

una volta che siano stati assegnati i valori di:

$$k_1, K_A, K_W, D_W, D_A, \delta, C_{A,1}, C_{W,m1}, P_W^*, P_A^*, T_1, T_2 (T_2 = T_1), P_2, M_W, M_A$$

Vedremo in seguito che questi valori possono essere calcolati una volta assegnate le condizioni operative, o calcolabili separatamente.

La pervaporazione è quindi caratterizzata dai flussi dei permeanti e dalla selettività della separazione.

La selettività può essere espressa da un fattore di separazione $\alpha_{PV,i}$ che mette in relazione le concentrazioni di due permeanti A_i e A_j (29).

Il fattore di separazione è definito come:

$$\alpha_{PV,i} = \frac{c_{i,P}/c_{j,P}}{c_{i,F}/c_{j,F}} = \frac{c_{i,P}/c_{i,F}}{c_{j,P}/c_{j,F}} \quad (3.67)$$

dove c rappresenta una qualsiasi variabile di composizione (in genere una concentrazione) del composto A_i rispetto ad A_j , inoltre i pedici P ed F indicano rispettivamente il permeato e il ritentato (o alimentazione). Fattori di separazione maggiori di 1 implicano il fatto che la membrana filtra in modo preferenziale A_i rispetto ad A_j , maggiore sarà questo valore migliore sarà la separazione.

Un altro parametro che esprime l'efficacia della separazione è il fattore di arricchimento:

$$\beta_i = \frac{c_{i,P}}{c_{i,F}} \quad (3.68)$$

relativo al solo composto i -esimo. Se il fattore di arricchimento $\beta_i > 1$ avremo che la concentrazione del composto A_i nel permeato è maggiore dalla concentrazione al lato alimentazione; per $\beta_i < 1$ al contrario avremo che la corrente di permeato si impoverisce rispetto all'alimentazione.

3.6. Processi integrati

In questa prima parte della tesi, parlando di processi integrati facciamo riferimento alla integrazione dei processi di reazione fotocatalitica e separazione. L'utilizzo dei processi integrati ha come obiettivo l'intensificazione del processo, sia esso in termini di separazione o in termini di resa della reazione.

A questo proposito, si hanno varie definizioni:

- Quando la reazione è fotocatalitica (PC): fotocatalisi e separazione parleremo di Photocatalytic Membrane Reactor (PMR).
- Quando la pervaporazione (PV) è il processo di separazione utilizzato: reazione e pervaporazione parleremo di Pervaporation Reactor (PVR).

Gli impianti accoppiati possono essere classificati secondo diversi criteri:

- 1) Tipo di accoppiamento
 - a) Nessuna correlazione tra i due apparati di reazione e pervaporazione
 - b) Effettiva correlazione tra i due apparati
- 2) Configurazione del PVR
 - a) Apparecchiature singole
 - b) Sistemi separati, accoppiati tramite un sistema di ricircolo
- 3) Metodo operativo
 - a) Continuo
 - b) Semi-continuo
- 4) Tipo di membrane utilizzata

- a) Idrofila
 - b) Organofila
- 5) Materiale delle membrane
- a) Membrane organiche (di solito polimeriche)
 - b) Membrane inorganiche (di solito zeolitiche)
 - c) Membrane ibride (organiche con polveri disperse o con supporti inorganici)
- 6) Prodotti obiettivo della pervaporazione
- a) Intermedi di reazione
 - b) Prodotti

Esistono diverse modalità per collegare reazione e pervaporazione in un processo integrato.

La scelta viene in genere effettuata in base alle necessità dei due processi e in base ai vantaggi che l'interconnessione può portare. I due processi generano una intensificazione di processo se l'accoppiamento comporta dei benefici in termini di resa della reazione e/o della separazione.

Nello schema in figura 3.12 le unità di reazione e separazione a membrana sono separati. Notiamo che l'alimentazione e lo spurgo sono presenti solo nel caso in cui si operi in continuo.

È possibile avere schemi diversi da questo, che prevedono un unico apparato in cui avviene sia la reazione che la pervaporazione, in questo modo potremmo avere dei benefici economici in termini di investimento, riducendo però i gradi di libertà per la costruzione dell'apparato che dovrebbe essere ottimizzato sia per la fotocatalisi che per la separazione a membrana.

Se invece si lavora mantenendo le due operazioni separate, è in teoria possibile avere valori di temperature, pressioni o regimi idrodinamici diversi nei due apparati in modo da poter ottimizzare entrambi i processi. Nel caso in esame si vedrà che la fotocatalisi e la separazione a membrana (dialisi e pervaporazione) possono lavorare efficacemente nelle stesse condizioni di T, P, e regime idrodinamico.

Per valutare l'importanza delle proprietà della separazione in reattore a membrana, sono stati studiati il flusso e il fattore di arricchimento sulla resa del PVPC (pervaporation photocatalytic reactor), impostando delle simulazioni al computer.

Lo schema utilizzato nelle simulazione è mostrato nella figura 3.12. L'integrazione della fotocatalisi e della separazione a membrana mantenendo i due apparati separati si ottiene utilizzando una corrente di ricircolo, che permette di lavorare sulla stessa soluzione sia nel modulo di separazione a membrana che nel reattore fotocatalitico (31). Il liquido (corrente2) passa attraverso il reattore di fotocatalisi e quindi attraverso il modulo di pervaporazione, dove il retentato (corrente 4) viene separato dal permeato (corrente 3). Il retentato viene quindi diviso in due correnti, una delle quali viene ricircolata al reattore (corrente 5), mentre la seconda viene spurgata (corrente 6). A questo

punto la corrente di ricircolo può essere miscelata con l'alimentazione fresca (corrente 0) dando la corrente alimentata al reattore (corrente 1). Viene definito un rapporto di ricircolo R , come il rapporto del flusso della corrente 5 e della corrente 2.

Un importante vantaggio derivante dall'utilizzo di unità separate, come detto, è un numero di gradi di libertà più alto che permette di avere un numero più alto di parametri per l'ottimizzazione e ottenere una integrazione di processo migliore (32).

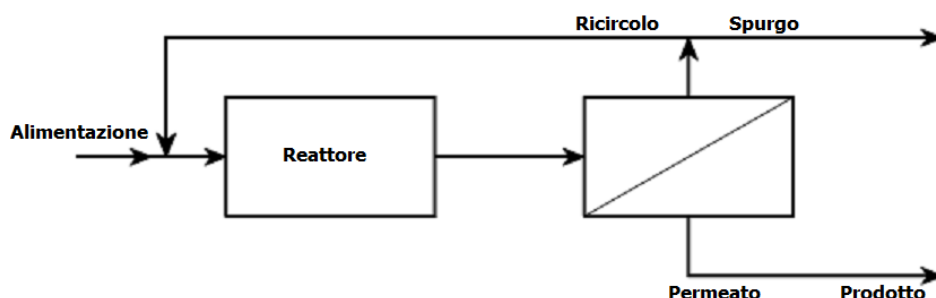


Figura 3. 12 Schema del processo integrato fotocatalisi-pervaporazione per processo continuo.

Del complesso sistema di reazioni chimiche, per le simulazioni si prendono in considerazione solo le reazioni che incidono sulla resa di vanillina. Viene quindi definito un sistema di reazioni semplificato:

reazione 1. $S \rightarrow P$, reazione di formazione del prodotto desiderato P (vanillina) a partire dal substrato S , con la reazione di ossidazione parziale con velocità di reazione $R_1 = k_1 C_S$;

reazione 2. $S \rightarrow B$, la reazione parallela, forma prodotti indesiderati (B) con velocità di reazione $R_2 = k_2 C_S$;

reazione 3. $P \rightarrow C$, reazione consecutiva che degrada il prodotto di interesse con velocità di reazione $R_3 = k_3 C_P$.

Si può assumere per tutte le reazioni fotocatalitiche del sistema una cinetica del primo ordine (33), se si lavora con basse concentrazioni di reagenti.

Nella soluzione reagente, le reazioni parallele, con S come reagente, sono più di una, ma dato che lo studio è limitato alla produzione di vanillina (P), le reazioni parallele diverse dalla reazione 1 possono essere sommate in un'unica pseudo reazione 2 con una velocità di reazione totale data dalla somma delle velocità di reazione parallele in considerazione. Inoltre le reazioni consecutive che non degradano la vanillina possono essere trascurate

Per ogni apparato indicato nello schema (miscelatore, reattore, unità di pervaporazione e splitter), vengono considerati e risolti i bilanci di materia per lo stato stazionario contemporaneamente alle relazioni che descrivono il fenomeno dal punto di vista chimico e fisico. Ne risulta un sistema di

equazioni algebriche non lineari (34), che può essere risolto iterativamente con il metodo delle sostituzioni, e in alcuni casi dal metodo di Newton- Raphson.

La resa della vanillina può essere calcolata come:

$$\eta = \frac{\text{Velocità di produzione di } P}{\text{Velocità di alimentazione di } S} = \frac{n\dot{p}_3 + n\dot{p}_6 - n\dot{p}_0}{n\dot{s}_0} \quad (3.69)$$

dove $n_{i,j}$ è la portata molare della specie chimica i ($i=S,P$) nella corrente j .

Dall'analisi dimensionale delle equazioni che descrivono il sistema del processo integrato, si ottengono i seguenti parametri adimensionali:

- i rapporti tra le costanti cinetiche, $R_2 = k_2/k_1$ e $R_3 = k_3/k_1$;
- i fattori di arricchimento della membrana, $\beta_S = C_{S,permeate}/C_S$ and $\beta_P = C_{P,permeate}/C_P$ dove C_i è la concentrazione del composto permeante a monte della membrana e $C_{i,permeate}$ è la concentrazione nel permeato condensato;
- il rapporto di ricircolo, $R = \frac{\dot{V}_5}{\dot{V}_2}$ ($0 \leq R \leq 1$);
- il numero di Damköhler, $Da = k_1 \frac{V_r}{\dot{V}_0}$ dove V_r è il volume del reattore, \dot{V}_0 è il flusso volumetrico della corrente 0;
- il numero di Péclet, $Pe = \frac{\dot{V}_0}{A\dot{m}''/\rho} = \frac{\dot{V}_0}{\dot{V}_3}$, dove A è l'area della membrana, ρ è la densità del permeato condensato, \dot{m}'' è il flusso di massa totale permeato attraverso la membrana. Questa definizione del numero di Péclet, è simile alla definizione usata comunemente nei reattori a membrana, e rappresenta il rapporto del trasporto convettivo rispetto alla velocità di permeazione attraverso la membrana (35), (36). L'inverso del numero di Péclet ha un massimo $\frac{1}{Pe_{max}} = 1$ e si raggiunge quando l'area della membrana è sufficientemente grande da ottenere un flusso di permeato uguale al flusso di alimentazione fresca entrante nel sistema, $\dot{V}_3 = \dot{V}_0$ e $\dot{V}_6 = 0$, mentre il valore più basso è zero e rappresenta il caso del reattore fotocatalitico senza separazione $\dot{V}_6 = \dot{V}_0$ e $\dot{V}_3 = 0$.

Risulta evidente che, per un sistema reagente con determinate cinetiche e utilizzando membrane con specifiche proprietà, il numero di Damköhler e il reciproco del numero di Péclet, sono rispettivamente proporzionali al volume del reattore e alla superficie della membrana.

Nel sistema reagente, la vanillina è un intermedio di valore di una serie di reazioni consecutive, per questo la sua concentrazione raggiunge un massimo per un tempo di permanenza ottimale che corrisponde al valore ottimale del numero di Da (19).

Un aumento del rapporto di ricircolo, R , migliora l'efficacia dell'integrazione di processo, con effetti positivi sulla resa (31) (34), ma allo stesso tempo aumenta la quantità di soluzione da prodotto che viene rinviato al reattore, con effetti negativi sulla resa dei prodotti intermedi come la

vanillina (19). Per questo motivo bisogna individuare un valore ottimale per R e Da , per l'ottimizzazione della resa.

Dalla definizione data del numero di Péclet, si può dedurre che se il flusso attraverso la membrana viene migliorato, sarà sufficiente un'area inferiore per raggiungere il valore di $1/Pe$ voluto, in alternativa per una fissata superficie si otterrà un valore di $1/Pe$ più alto.

Le costanti cinetiche e le proprietà delle membrane verranno ricavate sperimentalmente, e i risultati ottenuti saranno utilizzati come valori di riferimento per le simulazioni.

Abbiamo visto che il numero di Pe è proporzionale al tempo caratteristico di permeazione del composto A_s rispetto al tempo di permanenza nella cella di pervaporazione, inoltre il numero di Da è proporzionale al tempo di permanenza nel reattore rispetto al tempo caratteristico di reazione. È possibile definire un rapporto δ che mette in relazione la velocità caratteristica di pervaporazione e la velocità caratteristica di reazione.

In base alle definizioni dei numeri di Da e Pe , il parametro δ si può scrivere come:

$$\delta = 1/(Da * Pe) = \frac{A * \dot{m}'' / \rho}{k * c_{s,0}^{n-1} * V_r} \quad (3.70)$$

dove J_s è il flusso molare della specie A_s che attraversa la membrana, A è l'area della membrana, k la costante cinetica della reazione, $c_{s,0}$ la concentrazione iniziale (o dell'alimentazione) del reagente, n è l'ordine della reazione, V_r è il volume di reazione, ρ la densità della soluzione liquida, e \dot{m}'' il flusso in massa del permeato.

In linea di principio, la velocità caratteristica della separazione dipenderà dall'area della membrana, mentre la velocità caratteristica della reazione dipenderà dal volume di reazione. In base allo schema in esame con i moduli di reazione e di pervaporazione separati, siamo in grado di modificare indipendentemente queste grandezze ottimizzando il valore di δ .

Nel caso di schemi con un solo modulo per la fotocatalisi e la pervaporazione il valore di δ al contrario può variare solo entro certi limiti.

Come vedremo nel capitolo 6, la configurazione ottimale per il processo integrato si basa sull'utilizzo di un elevato rapporto di ricircolo, è stato dimostrato che l'efficacia dell'interazione tra i processi è determinata dalla condizione per cui fotocatalisi e pervaporazione possano agire su una soluzione che abbia pressoché la medesima composizione.

Essendo la fotocatalisi e la pervaporazione due processi modulari, può risultare conveniente valutare un sistema costituito da più blocchi in serie reattore-separatore (Fig. 3.13) in cui però la variazione di composizione a seguito del passaggio del fluido in ogni blocco risulti limitata.

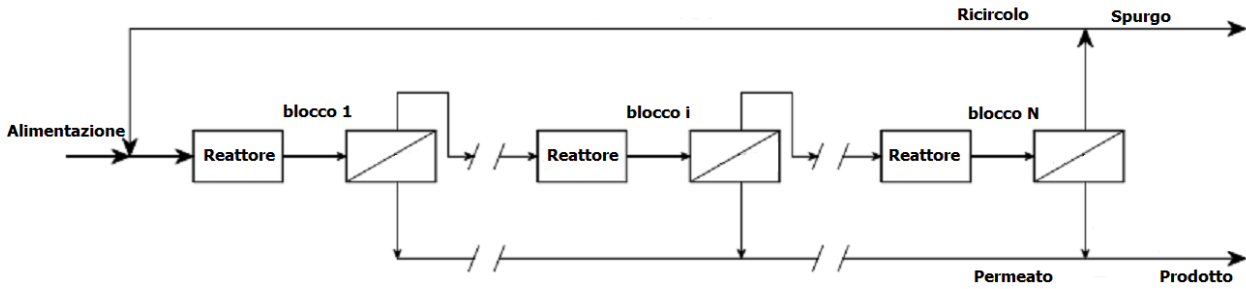


Figura 3. 13 Schema del processo integrato fotocatalisi-pervaporazione per processo continuo si sfrutta la modularità della fotocatalisi e della pervaporazione costruendo un sistema con più blocchi di reazione-separazione.

Il reattore fotocatalitico è assimilabile ad un PFR con reazioni del primo ordine, in cui viene alimentato il reagente ed il ricircolo per blocco iniziale. Negli altri blocchi viene alimentato il flusso di retentato proveniente dall'unità di pervaporazione precedente. Il permeato raccolto da ogni unità è mandato alla corrente del prodotto finale, mentre il retentato dell'ultimo blocco viene in parte ricircolato e in parte spurgato. I singoli step di pervaporazione, dal momento che si opera con soluzioni diluite (nell'ordine del mM), possono essere considerati a flusso e fattore di arricchimento costanti. Per $N \rightarrow \infty$ si può assimilare il funzionamento del sistema a blocchi, ad un PFR con separazione continua lungo il reattore.

Per un sistema come quello in fig3.12 senza spurgo che lavora in continuo si ha un funzionamento simile ad un CSTR. Per questo motivo può essere conveniente operare coniugando le due diverse soluzioni.

Anche nel caso di un impianto a blocchi dall'analisi dimensionale si possono ricavare i parametri per l'ottimizzazione del processo; tuttavia i parametri saranno gli stessi visti per il sistema con un solo blocco con l'aggiunta di un grado di libertà dovuto al numero di blocchi reattore-separatore, N . Abbiamo quindi : N , R (ricircolo), il numero di Damköhler, R (rapporti delle costanti cinetiche), i fattori di arricchimento di substrato e permeato β_s , β_p , e il numero di Péclet.

(intentionally left blank page)

Capitolo 4 - Impianto sperimentale

Gli impianti utilizzati in laboratorio sono utilizzati tutti i dispositivi per permettere il corretto funzionamento dei reattori e delle separazioni a membrana.

Le componenti principali per gli impianti sono:

1. reattori fotocatalitici e relative lampade per l'illuminazione;
2. moduli di separazione a membrana, diversi per la dialisi e la pervaporazione;
3. pompe per la movimentazione dei fluidi;
4. bagni termostatici per lo scambio di calore sia per il riscaldamento sia per il raffreddamento;
5. serbatoi di miscelazione.

Vedremo nei seguenti paragrafi il dettaglio dei reattori, dei moduli di separazione a membrana e la rispettiva configurazione impiantistica in laboratorio.

4.1. Reattore fotocatalitico piano

Reattore piano

Nella figura 4.1 possiamo vedere lo schema del reattore fotocatalitico piano.

La struttura esterna di supporto è stata realizzata in acciaio inox ed è indicata in figura come livello 1. Alla struttura esterna vengono quindi fissate le altre componenti che compongono il reattore. La tenuta è garantita da guarnizioni piane e toroidali che compaiono nel disegno in figura 4.1.

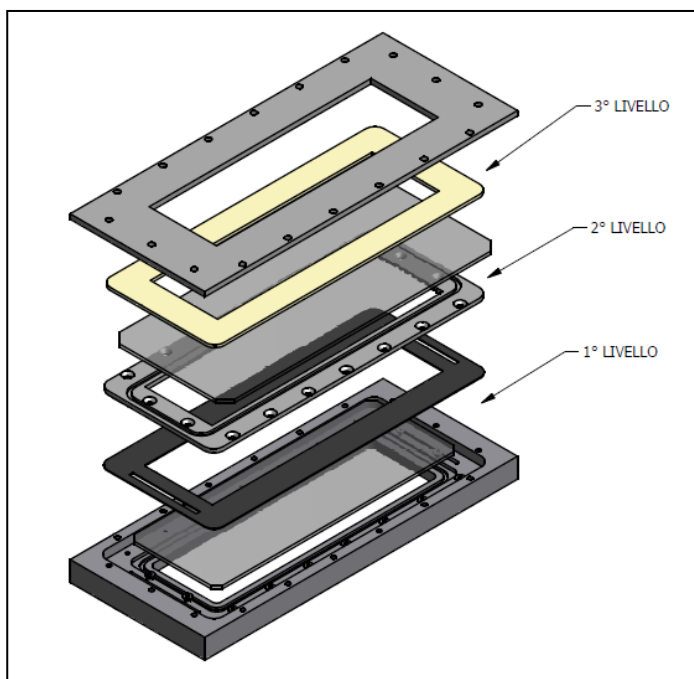


Figura 4. 1 Reattore fotocatalitico piano.

Dividendo il reattore in 3 livelli, vediamo come sono formati a loro volta:

Lv1. Corpo principale in acciaio inox AISI 316/316L. Sul corpo principale è presente la sede dove viene alloggiato un o-ring e posizionato una prima lastra di vetro borosilicato di spessore 3 mm;

Lv2. Piastra interna in acciaio inox AISI 316/316L fissata al corpo principale. La tenuta inferiore con il corpo principale del reattore è ottenuta con due guarnizioni piane: una in silicone e una in PTFE.

Lv3. Piastra superiore in acciaio inox AISI 316/316L e vetro borosilicato, con o-ring per la tenuta sulla piastra interna e tenuta superiore in PTFE tra piastra in acciaio e il vetro.

Il corpo principale del reattore è fissato ad un'intelaiatura metallica in verticale, e sollevato a una decina di centimetri dal livello del banco di lavoro, semplificando le operazioni di montaggio e smontaggio.

Le dimensioni della zona illuminata, di fatto il volume di reazione: spessore 6mm, lunghezza 234 mm e larghezza 71mm. Il volume del reattore sarà pertanto $V_{\text{reattore}}=99.68\text{cm}^3$.

La soluzione reagente scorre in regime di moto laminare fra due pareti di vetro in borosilicato entrando da basso ed uscendo dal lato opposto.

La pulizia del reattore è estremamente importante per un corretto funzionamento dell'impianto e per garantire la ripetibilità delle prove. Si è quindi sviluppata una procedura di pulizia da eseguire al termine di ogni prova. I livelli 1 e 2 del reattore così descritto restano montati all'intelaiatura verticale, per evitare sollecitazioni che potrebbero rompere il vetro inferiore, mentre il livello 3 viene smontato alla fine di ogni esperimento per permettere la pulizia del reattore.

La lampada a led

Le lampade utilizzate per irradiare il reattore fotocatalitico sono state costruite appositamente da un'azienda locale (BiZeta di Sasso Marconi).

I led sono stati alloggiati su schede forate di 7,2x7,8 cm. Ognuna di queste schede supporta 41 led UVA distribuiti secondo uno schema preciso per cercare di avere una illuminazione uniforme nel reattore fotocatalitico (fig 4.2). Nelle prove di fotocatalisi sono utilizzate 3 di queste piastre per illuminare un lato del reattore, lavorando una lampada unica.

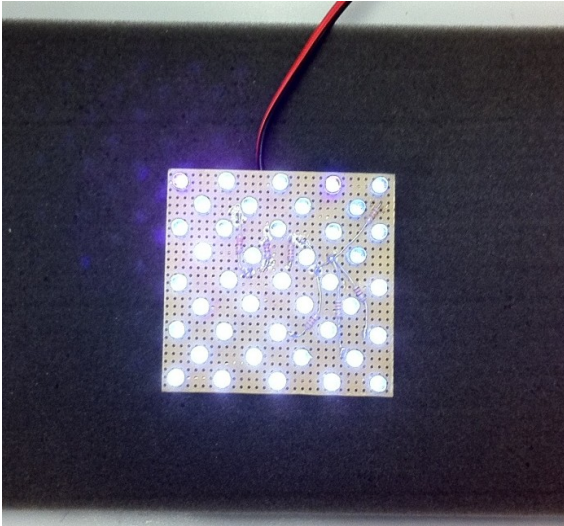


Figura 4. 2 Lampada a LED utilizzata per

I led emettono luce UVA tra 365-395nm con un picco di emissione attorno ai 380 nm con un angolo di irraggiamento di circa 20°.

Tra i principali vantaggi dei moduli di illuminazione a led troviamo:

- (I) l'intensità regolabile attraverso un dimmer graduato (da 0° a 280°);
- (II) un basso consumo energetico;
- (III) una maggiore adattabilità d'utilizzo e di posizionamento dei punti luce

I led sono stati testati, al fine di valutare le caratteristiche della radiazione emessa. In particolare sono stati monitorati:

- L'andamento della potenza emessa a 380 nm in funzione della potenza alla lampada, regolata utilizzando il dimmer graduato (fig. 4.3)
- Il picco di potenza emessa in funzione della lunghezza d'onda della radiazione, con il dimmer a 180° (fig. 4.4)

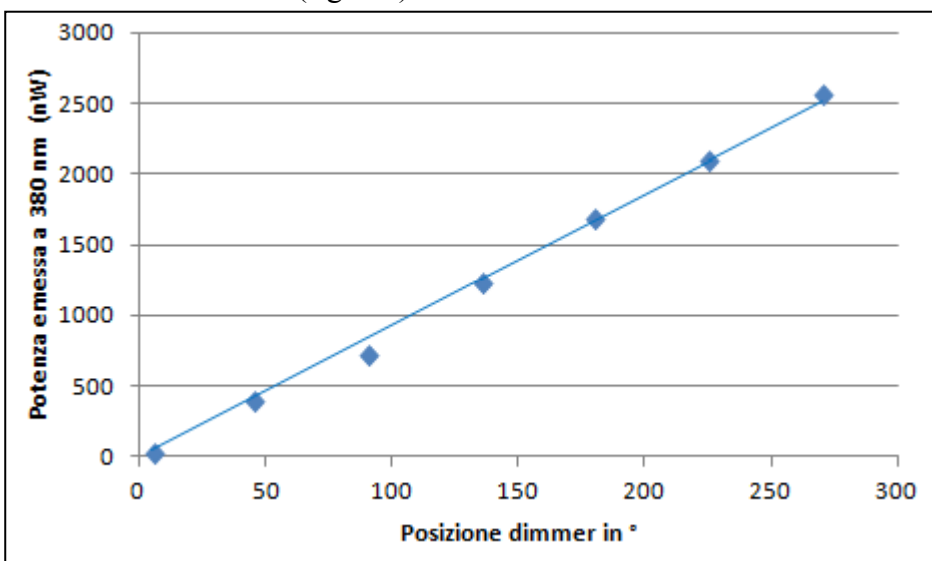


Figura 4. 3 Potenza emessa a 380 nm in funzione della potenza alla lampada.

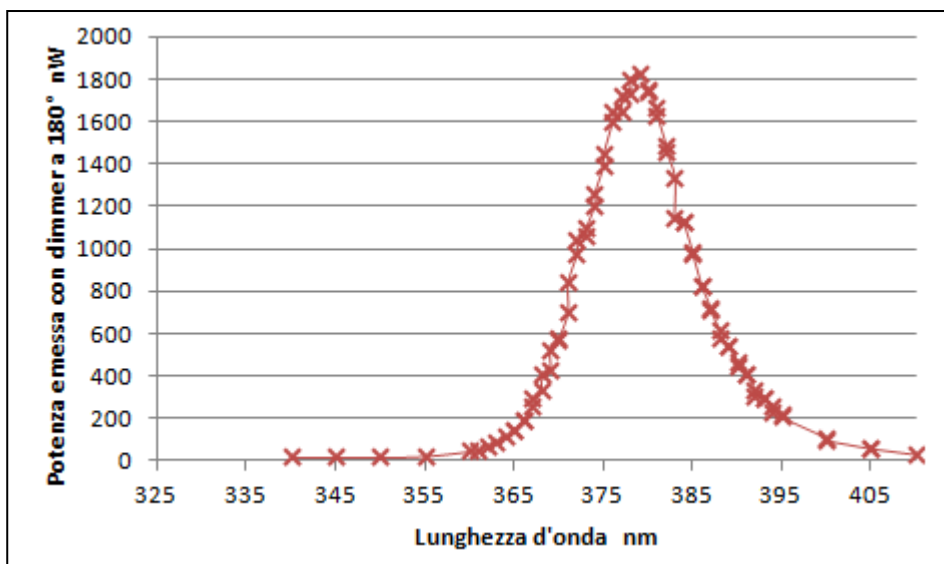


Figura 4. 4 Picco di potenza emessa in funzione della lunghezza d'onda.

I led della lampada sono stati allontanati di circa 4 mm dal vetro grazie a distanziatori montati sul bordo della piastra superiore sia per avere una migliore distribuzione della luce sia per permettere una sufficiente dissipazione del calore inevitabilmente prodotto.



Figura 4. 5 Ventola posizionata sotto la lampada per evitarne il surriscaldamento

4.2. Impianto con reattore fotocatalitico piano

L'impianto realizzato per questa sperimentazione è costituito da (fig. 4.6):

- (pt1). Serbatoio da 1000 ml contenente la soluzione reagente;
- (pt2). Pompa peristaltica della Ismatec modello "ecoline";
- (pt3). Reattore fotocatalitico piano;
- (pt4). Moduli di illuminazione con led UVA;
- (pt5). Agitatore magnetico;
- (pt6). Ventola per raffreddamento dei led;

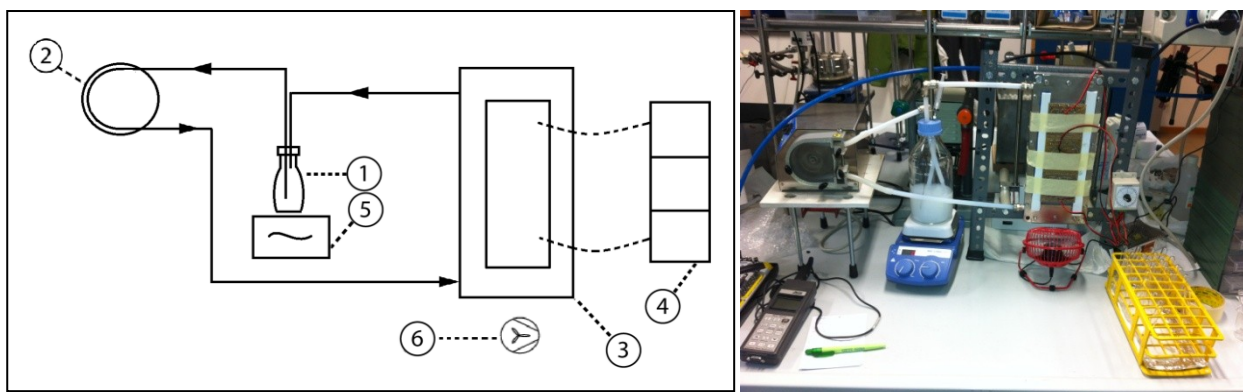


Figura 4. 6 Impianto reattore fotocatalitico piano

Il ricircolo della soluzione reagente è garantito da una pompa peristaltica con portata variabile, che movimenta in continuo la soluzione in una bottiglia in pirex da 1L. Le varie parti sono connesse tramite appositi tubi in teflon collegati al corpo principale del reattore con raccordi a calzamento in acciaio inox. La soluzione contenuta nel serbatoio viene continuamente miscelata, tramite agitatore magnetico, per omogeneizzare la sospensione di nano particelle di TiO₂. La corrente di ricircolo viene fatta cadere a cascata nel serbatoio, un accorgimento utilizzato per favorire l'ossigenazione della reazione.

4.3. Il reattore fotocatalitico anulare

Reattore anulare

Il reattore ha una configurazione anulare e un funzionamento di tipo batch con ricircolo completo dello slurry, la portata è determinata dalla pompa peristaltica utilizzata per la movimentazione della soluzione acquosa.

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.

Nella tabella 4.1 riportiamo i valori delle dimensioni dei tubi in vetro borosilicato utilizzati per le prove di fotocatalisi.

Dimensione tubi in vetro borosilicato	tubo interno	tubo esterno
Diametro interno (cm)	2	3.4 ÷ 3.8
Diametro esterno (cm)	2.4	3.8 ÷ 4.2
Lunghezza (cm)	40	26.5 ÷ 12.5

Tabella 4. 1 Dimensione reattore anulare.

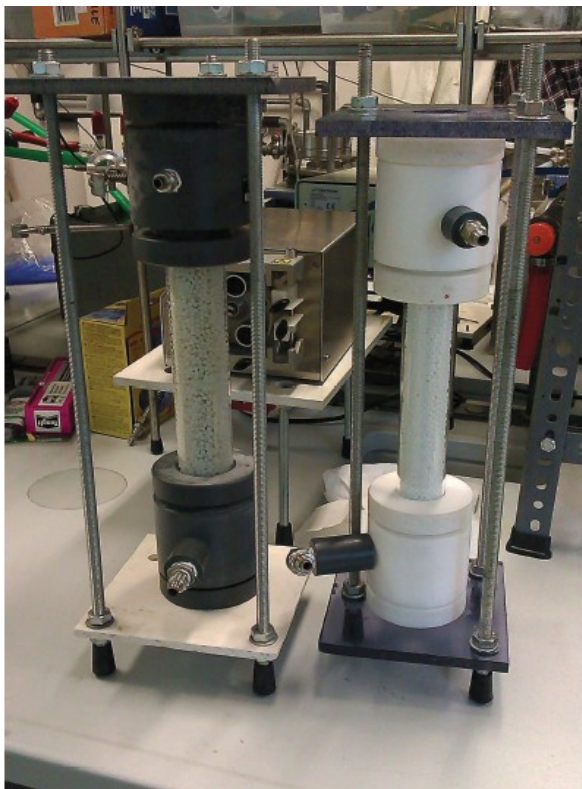


Figura 4. 7 Immagini di reattori due reattori fotocatalitici anulari con diverso diametro.

I tubi di vetro sono montati in posizione verticale collegando le parti inferiore e superiore a due testate in teflon o in PVC. Queste testate, oltre a funzionare da supporto, permettono di montare dei raccordi a calzamento per l'ingresso e l'uscita del fluido. Per garantire la tenuta si utilizzano o-ring in fluoropolimero posti tra i componenti della testata e i tubi in vetro. Il reattore viene infine fissato a supporti metallici per evitare eventuali cadute o oscillazioni pericolose.

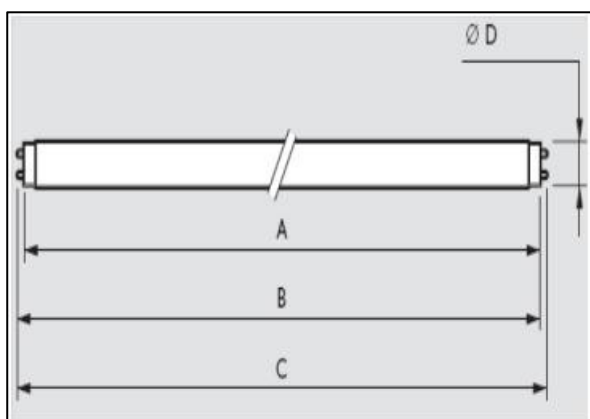
La soluzione acquosa di studio viene inviata nella parte bassa del reattore, fluisce lungo la sezione anulare tra i tubi per poi uscire dalla parte alta del reattore. Nella sezione d'ingresso del reattore è posizionato un distributore di flusso statico in acciaio inox per favorire il mescolamento della soluzione.

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.

In questo caso però lo smontaggio del reattore risulta più semplice e alla fine di ogni prova, il reattore viene svuotato e smontato la pulizia viene effettuata con acqua demineralizzata e deionizzata. I depositi grossolani vengono rimossi meccanicamente e successivamente le parti del reattore vengono trattate con gli ultrasuoni per rimuovere eventuali residui non raggiungibili meccanicamente. Il reattore viene risciacquato e quindi rimontato.

Lampada UV

In un'alta percentuale di studi sulla fotocatalisi sono utilizzate lampade come fonte di luce. L'uso di lampade consente la caratterizzazione accurata del tipo e dell'intensità della luce utilizzata per la reazione. La configurazione del impianto, deve contemporaneamente garantire una buona illuminazione del catalizzatore e una buona dinamica del fluido nei punti illuminati. In questo studio si è lavorato con una lampada Philips modello TL 8W/08 'Blacklight Blue'.



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

Figura 4. 8 Dimensioni della lampada UV.

Questa lampada fluorescente è costituita da un tubo di vetro contenente vapori di mercurio, rivestito internamente con un materiale fosforescente. 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. Tale radiazione eccita le polveri fosforescenti, che quindi emettono la radiazione desiderata. Avremo principalmente UV-A ed in minima parte radiazioni nel campo del visibile. Nella tabella 4.2 sono riportate le caratteristiche della lampada black-light che emette 1.3 watt di radiazione UVA, mentre nel grafico successivo fig.4.9 vediamo come è ripartita la luce in funzione della lunghezza d'onda. Il massimo si ha per $\lambda=367\text{nm}$.

TI 8w/08	valori
Tensione	56 volt
Corrente	0,145 A
Potenza nominale	8 watt
Radiazione UV-A	1,3 watt
Peso netto	25.3 g

Tabella 4. 2 Caratteristiche della lamapada UV

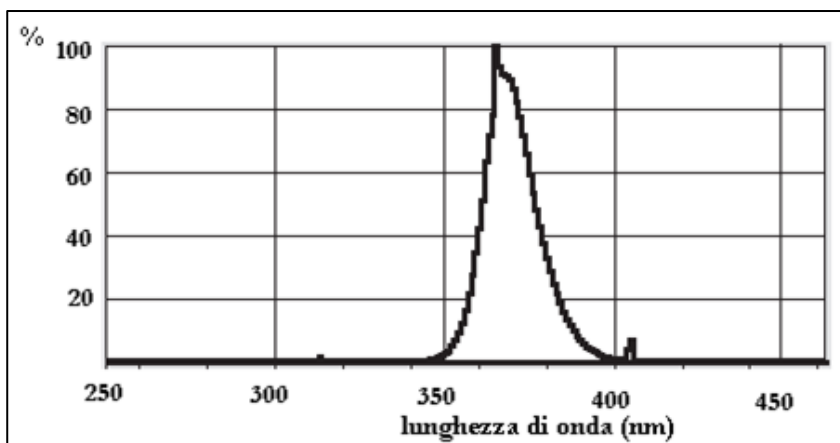


Figura 4. 9 Luce emessa dalla lampada black-light in funzione della lunghezza d'onda

4.4. Impianto con reattore fotocatalitico anulare

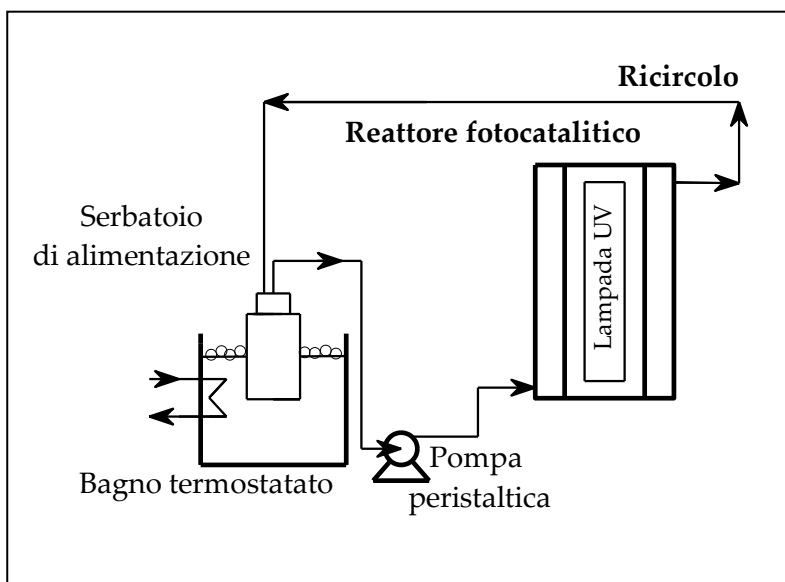


Figura 4. 10 Impianto reattore fotocatalitico anulare.

L'impianto è costituito da:

- un serbatoio contenente la soluzione da alimentare al modulo di reazione (bottiglia in Pyrex da 600 ml);
- un bagno termostatico, nella quale viene immersa la bottiglia contenente la soluzione ricircolante, il bagno utilizza una testa termostatica e permette di operare alla temperatura costante desiderata;
- una pompa peristaltica della ecoline, modello VC-380/1 o pompa “masterflex l/s easyload II”;
- un reattore fotocatalitico cilindrico descritto in precedenza;
- una lampada ad UV Philips, modello TL 8W BLB posizionata all'interno del cilindro del reattore;
- connessioni e tubo per la peristaltica in fluoro polimero.

4.5. Cella di pervaporazione

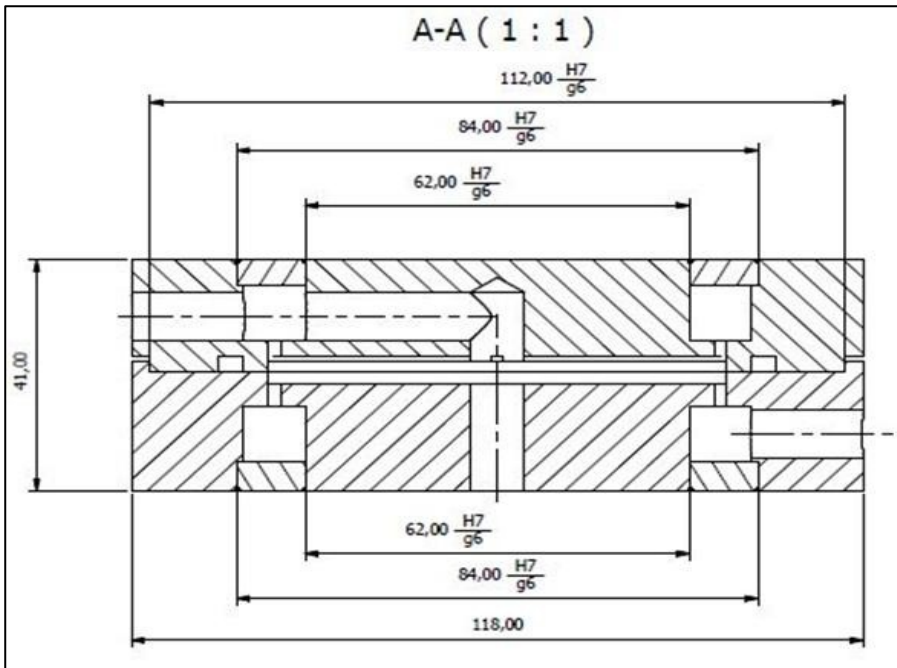


Figura 4. 11 Disegno meccanico della cella di pervaporazione

Il modulo di pervaporazione è formato da due piastre di in acciaio inox cilindriche(fig 4.12).

Nella piastra inferiore è ricavato l'alloggiamento per un o-ring e per il supporto per la membrana, inoltre sarà presente un foro per l'uscita del permeato.

Il supporto della membrana utilizzato è un sinterizzato in acciaio inox (può essere anche in ottono o ceramico). Le dimensioni dell'alloggiamento del sinterizzato coincidono con la superficie effettivamente a disposizione per la pervaporazione, ed ha un diametro di 74.5mm.

La funzione del sinterizzato è supportare la membrana, per evitare che si rompa quando sottoposto alla differenza di pressione tra monte e valle nella pervaporazione. La membrana infatti è un film sottile (20 ÷ 100) μ m.

Nella piastra superiore viene invece ricavato lo spazio in cui passerà il fluido una volta chiusa la cella e i canali che permettono la distribuzione dei flussi di liquido di entrante ed uscente dalla cella (alimentazione e retentato). Lo spazio a disposizione per il passaggio del ha le dimensioni di un disco di 2mm di altezza e 74.5 mm di diametro.

Le due piastre vengono poi fissate con dei bulloni di acciaio inox.

Il modulo una volta chiuso, non può essere aperto per evitare danni alla membrana e per evitare problemi di tenuta del vuoto. Per le operazioni di pulizia alla fine di ogni prova vengono fatti lavaggi consecutivi per eliminare i composti organici in soluzione e le polveri di fotocatalizzatore depositate nella cella (le polveri non sono presenti se si effettuano esperimenti di sola pervaporazione senza fotocatalisi). Anche per il lato permeato ci si è accertato che non ci fossero

depositi di composti permeati facendo delle prove di pervaporazione con sola acqua demi per eliminare eventuali residui.

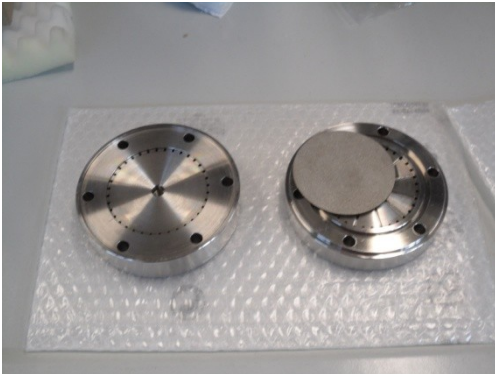


Figura 4. 12 In questa immagine si possono vedere le due parti in acciaio inox della cella di pervaporazione: a destra la sezione di monte e a sinistra la sezione di valle. L'elemento di acciaio sinterizzato è appoggiato sulla sezione inferiore della cella a sinistra.

Il montaggio del modulo di pervaporazione prevede la preparazione della membrana asimmetrica in PEBA delle dimensioni della cella. Posizionato il sinterizzato nella sede ottenuta nella parte bassa del modulo, si posiziona l'O-ring per la tenuta fra le due parti e infine si sistema la membrana fra le due celle. Essendo la membrana asimmetrica ha un layer denso e una parte porosa, bisogna pertanto prestare attenzione che la fase porosa sia rivolta dal lato permeato mentre il layer denso sia dal lato retentato. La configurazione con il layer denso rivolto verso la fase liquida si è dimostrato che i risultati sono migliori se lo strato denso della membrana rivolto a monte. (37).

4.6. Impianto di pervaporazione

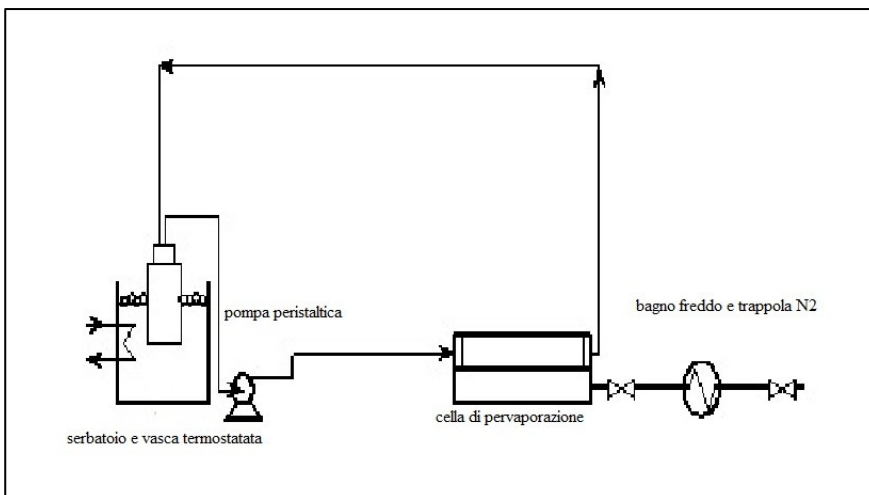


Figura 4. 13 Impianto per la sola pervaporazione.

L'impianto è costituito da:

- un serbatoio contenente la soluzione da alimentare al modulo di pervaporazione (bottiglia in pirex da 600 ml);

- un bagno termostatico, nella quale viene immersa la bottiglia contenente la soluzione ricircolante, il bagno utilizza una testa termostatica e permette di operare alla temperatura costante desiderata;
- una pompa peristaltica della ecoline, modello VC-380/1 o pompa masterflex l/s easyloadII;
- la cella di pervaporazione, descritta in precedenza;
- una resistenza elettrica che riscalda la sezione di impianto dove passa il flusso pervaporato fino al bagno freddo e alla trappola di azoto liquido dove avviene la condensazione;
- un bagno freddo;
- una trappola ad azoto liquido;
- una pompa da vuoto: edwards E1M18 200.

4.7. Cella di dialisi

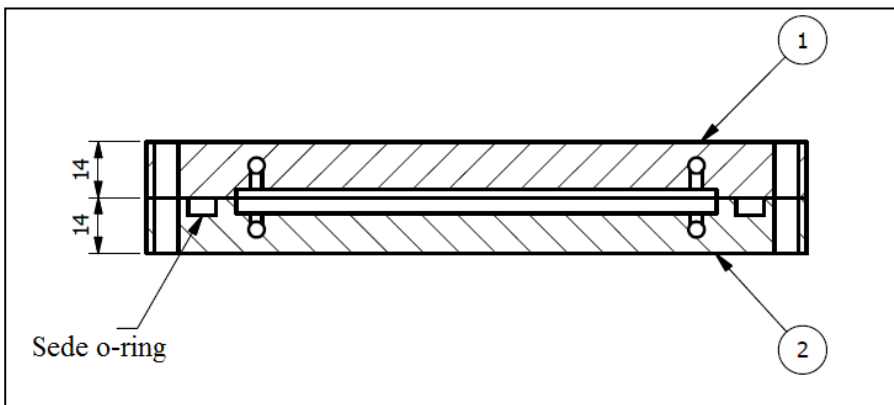


Figura 4. 14 Sezione della cella di dialisi. (1)Piastra di monte e (2)piastra di valle

Il modulo di dialisi come quello di pervaporazione è formato da due piastre di in acciaio inox a base rettangolare (fig 4.14).

Nella piastra inferiore è ricavato l'alloggiamento per l'o-ring e per il supporto per la membrana, inoltre saranno presenti i canali per l'ingresso e l'uscita del liquido a valle del diametro di 6mm.

Il supporto per la membrana in questo caso è una griglia sulla quale viene appoggiata la membrana e permette il passaggio del liquido sotto la membrana. Anche in questo caso le dimensioni dell'alloggiamento della griglia coincidono con la superficie effettivamente a disposizione per la separazione a membrana.

Nella piastra superiore viene invece ricavato lo spazio in cui passerà il fluido che scorre sopra la membrana una volta chiusa la cella. Anche sulla cella superiore sono presenti i canali del diametro di 6 mm per l'ingresso e l'uscita del liquido.

Lo spazio a disposizione per il passaggio del fluido a monte e a valle ha le dimensioni di un parallelepipedo ricavato nelle due piastre. Su entrambe le piastre viene ricavata una base

rettangolare con i lati di 80x120 mm; la luce per il passaggio del fluido a valle è di 2 mm mentre la luce per il passaggio del fluido a monte è di 4mm.

Come per la pervaporazione il modulo chiuso non può essere aperto per evitare danni alla membrana e per evitare problemi di tenuta. . Per le operazioni di pulizia alla fine di ogni prova vengono fatti lavaggi consecutivi per eliminare i composti organici in soluzione e le polveri di fotocatalizzatore depositate nella cella (le polveri non sono presenti se si effettuano esperimenti di sola dialisi senza fotocatalisi).

Il montaggio del modulo prevede il posizionamento della membrana in PEBA delle dimensioni della cella. La membrana come detto è appoggiata sulla cella inferiore sulla quale è inserito il supporto per la membrana (vedi fig 4.15) e l'O-ring.



Figura 4. 15 Immagine di cella di dialisi aperta con membrana e griglia di supporto

4.8. Impianto di dialisi

La figura 4.16 mostra lo schema dell'apparato utilizzato per lo svolgimento delle prove di laboratorio

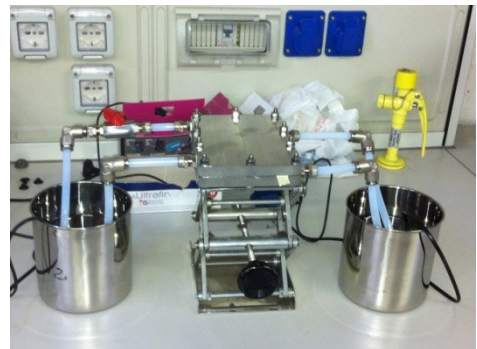
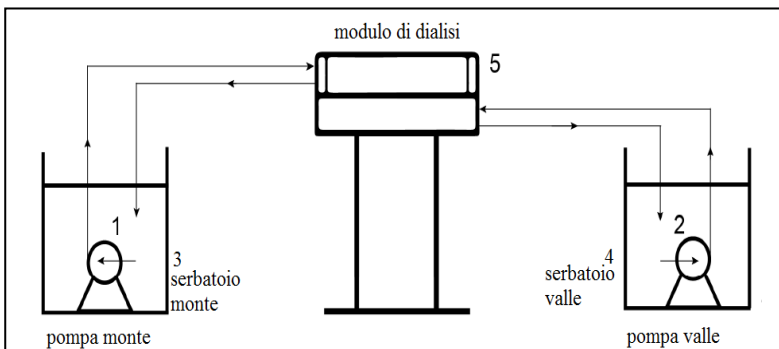


Figura 4. 16 Schema e immagine dell'apparato utilizzato per lo svolgimento delle prove di dialisi.

L'impianto è costituito da:

1. pompa centrifuga NewJet, portata a prevalenza nulla=800 L/h, prevalenza massima=120 cm;

2. pompa centrifuga NewJet, portata a prevalenza nulla=400 L/h, prevalenza massima=70 cm ;
3. beaker di monte in acciaio inox, Volume=1,5 L ;
4. beaker di valle in acciaio inox, Volume=1,5 L ;
5. cella di permeazione.

Alcune prove preliminari sono state effettuate a temperatura ambiente. In seguito si è deciso di termostatare la cella in un bagno e utilizzare delle piastre magnetiche riscaldanti per porre miscelare e termostatare i beakers. Eseguendo in questo modo le prove a una temperatura costante e riducendo il numero di variabili che potrebbero influenzare il comportamento della separazione di dialisi.

Oltre alla termostatazione nelle prove di dialisi per poter studiare l'effetto della polarizzazione di concentrazione è stata montata una valvola all'uscita della cella a monte. Questa valvola ci ha permesso di variare entro certi limiti i valori di portata del liquido a monte della membrana.

4.9. Impianto integrato fotocatalisi-pervaporazione

Come si può vedere dalle fig 4.17 e 4.18 il processo combinato prevede il posizionamento in serie dei due apparati di reazione e di pervaporazione precedentemente descritti.

Si fa passare la soluzione di retentato contenente: substrato, prodotti di reazione e catalizzatore attraverso il reattore illuminato; quindi lo si invia alla cella di pervaporazione; all'uscita della cella di pervaporazione il retentato torna al serbatoio termostatato. Mentre la sezione di impianto del permeato resta invariato.

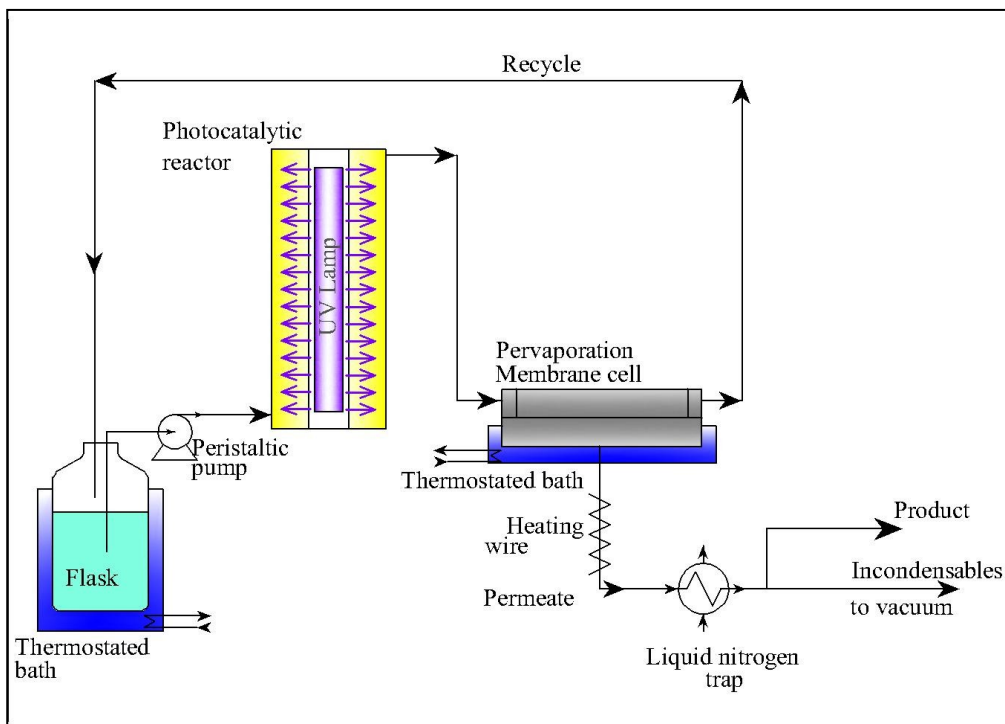


Figura 4. 17 Schema dell'impianto integrato fotocatalisi-pervaporazione.

Figura 4. 18 Foto dell'impianto integrato fotocatalisi-pervaporazione.

4.10. Impianto integrato fotocatalisi-dialisi

Come si può vedere dallo schema di impianto nella fig 4.19 il processo combinato prevede il posizionamento in serie dei due apparati di reazione e di dialisi precedentemente descritti.

A monte, la soluzione reagente contenente: substrato, prodotti di reazione e catalizzatore; attraversa il reattore fotocatalitico dove avviene la reazione, quindi passa attraverso la cella di dialisi, da qui il retentato torna al serbatoio termostato. La sezione a valle della cella di dialisi resta invariata: lo schema prevede il solo ricircolo del dialisato. Inizialmente possiamo avere la sola acqua demi che si arricchirà dei composti di reazione per effetto del trasporto attraverso la membrana. In alternativa si può lavorare con concentrazioni note di substrato anche a valle della membrana, in questo modo si osserva che mentre i prodotti della fotocatalisi passano da monte a valle, ci sarà un flusso di substrato da valle a monte, dove il substrato viene degradato per effetto della reazione.

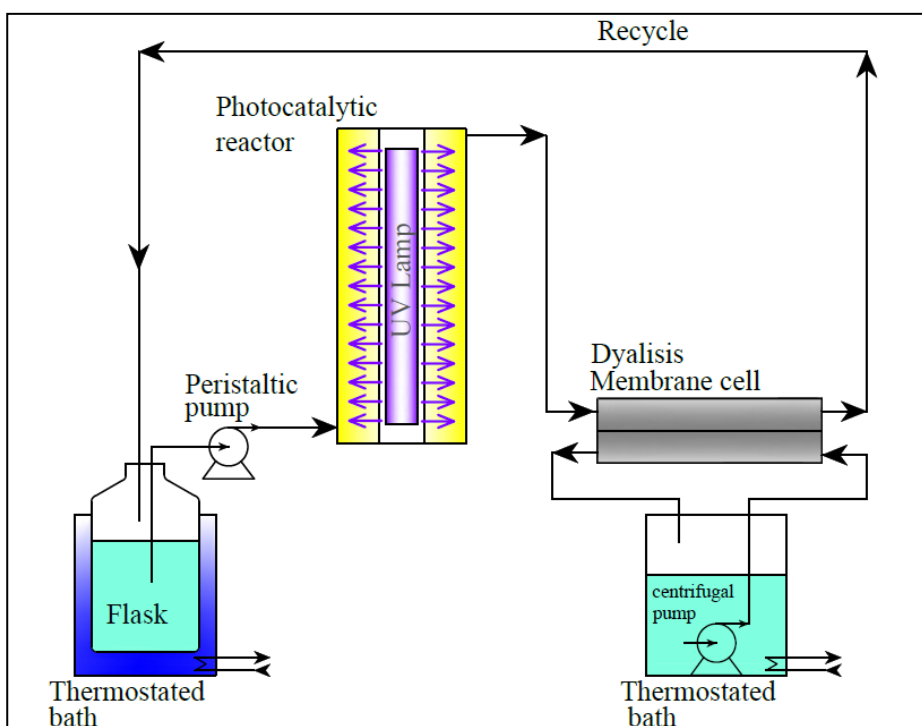


Figura 4. 19 Schema dell'impianto integrato fotocatalisi-dialisi.

4.11. Unità ausiliarie

Serbatoio di alimentazione o di ricircolo

Con serbatoio di alimentazione indichiamo il contenitore all'interno del quale viene alimentato il substrato e dove viene ricircolata la soluzione reagente. A seconda dei volumi di liquido interessati nel processo sono state utilizzate semplici bottiglie di vetro Pyrex o beaker in acciaio inox. Sia per le bottiglie che per i beakers sono predisposti dei tappi forati che permettono il passaggio dei tubi per la movimentazione del fluido e per il prelievo dei campioni da analizzare.

Bagno termostatico



Figura 4. 20 Bagno termostatico con relativa testa termostatica.

Il bagno termostatico, ci permette di lavorare a temperatura costante nell'impianto o in una sezione di impianto. È costituito essenzialmente da due componenti: una vasca e una testa termostatica.

La vasca può avere dimensioni molto diverse e contiene acqua a temperatura costante all'interno della quale vengono immerse le parti da termostatare. La testa termostatica, è della Julabo ed è fissata alla vasca e permette di riscaldare il liquido nella vasca in un range di temperature tra 20÷100°C. Oltre al termostato a immersione utilizzato per riscaldare, è possibile utilizzare il refrigeratore TR/TC dalla TECO s.r.l., che permette il raffreddamento in un range di temperatura tra 0°÷35°C con differenziale di 1°C.

Pompa peristaltica

La pompa peristaltica, è il dispositivo utilizzato per ricircolare in continuo la miscela reagente con le polveri di fotocatalizzatore in sospensione.

La pompa si basa sul principio della peristalsi. Per effetto di un rotore e dei rulli, che nel moto rotatorio comprimono e rilasciano il tubo flessibile permette di aspirare e spingere il liquido da movimentare. È quindi fondamentale che il tubo della pompa peristaltica resista alle sollecitazioni meccaniche, deformandosi in maniera elastica. È proprio l'elasticità che consente al tubo di riacquisire le dimensioni originali che garantisce la prevalenza e la capacità d'aspirazione della pompa.

Nel laboratorio di fotocatalisi sono disponibili due diverse pompe peristaltiche:

- Ecoline, modello VC-380/1 della ismatec;
- Masterflex L/S Easy Load II, della Cole-Parmer Instrument;

In entrambe le pompe si può modificare la velocità di rotazione del rotore. Oltre alla regolazione della velocità di rotazione si può variare il diametro interno del tubo inserito nella pompa peristaltica, in questo modo cambia la sezione del tubo e la quantità di fluido che si può movimentare. Di seguito riportiamo le portate massime e minime per le due pompe peristaltiche utilizzando un tubo con un diametro interno di 8mm (diametro utilizzato in tutte le prove effettuate)

Tipo di pompa	Portata minima, mL/min (rpm _{min})	Portata massima, mL/min (rpm _{max})
ecoline	3.4 (3.5 rpm)	3400 (350 rpm)
Masterflex	23 (6 rpm)	2300 (600 rpm)

Si può quindi ricavare la portata della pompa peristaltica in base ai dati tabulati e alla velocità del rotore.



Figura 4. 21 immagine della pompa peristaltica Ecoline

Trappola ad azoto liquido

La trappola ad azoto è costituita da due componenti in borosilicato, è resistente a grandi sbalzi termici. La trappola immersa in un dewar contenente azoto liquido, permette di condensare la frazione di composti organici che pervaporano e il vapore di acqua.



Figura 4. 22 Trappola azoto liquido

Pompa da Vuoto

La pompa da vuoto è una pompa volumetrica ad ingranaggi utilizzata per rimuovere gli incondensabili a valle della trappola ad azoto liquido.. Le pompe volumetriche da vuoto, sono progettate per aspirare l'aria o gas fuori dal circuito a cui sono collegate generando così l'abbassamento di pressione. La bassa pressione a valle della membrana, aumenta la forza motrice della pervaporazione.

Nell'impianto di pervaporazione predisposto in laboratorio si utilizza una pompa a vuoto della Edwards modello E1M18. Questa pompa è in grado di abbassare la pressione fino a 2-3 mbar.



Figura 4. 23 Pompa da vuoto Edwards modello E1M18

Collegamento modulo di PV - pompa da vuoto

Il raccordo fra il modulo di pervaporazione e la pompa da vuoto è costituito da una serie di tubi in acciaio o vetro legati fra loro da pinze e guarnizioni per la tenuta.

In questa sezione dell'impianto bisogna prestare attenzione alle eventuali perdite lungo la linea che riducono le prestazioni del processo di pervaporazione aumentando la pressione al lato permeato.

La pressione a valle del modulo di pervaporazione viene monitorata assicurarsi che non ci siano problemi. Si utilizza un sistema composto da una cella di rilevamento della pressione ed un display digitale a questa collegata entrambi della Edwards:

- Model 600 Barocel® Absolute Vacuum Pressure Transducer: misura la pressione assoluta da 0 mbar fino a 2,4 bar;
- ADD Active Digital Display No Relays.

Se si osserva un aumento di pressione nel permeato, si dovrà verificare se c'è e dov'è localizzata la perdita. Le perdite lungo il circuito che collega il modulo di pervaporazione alla pompa a vuoto sono di facile individuazione. Mentre la mancanza di tenuta nel modulo di pervaporazione può indicare la rottura della membrana di pervaporazione. Infine, le perdite possono essere dovute anche a cattivo funzionamento della pompa: è opportuno quindi assicurarsi periodicamente del corretto funzionamento.

(intentionally left blank page)

Capitolo 5 - Strumentazione ed analisi

5.1. Cromatografia liquida (HPLC e HPIEC)



figura 5. 1 HPLC Shimadzu nei laboratori del DICAM utilizzato per le analisi.

La cromatografia è una tecnica di separazione delle componenti di un miscuglio omogeneo basata sulla distribuzione dei suoi componenti tra due fasi, una stazionaria e una in movimento lungo una direzione definita. Dal 1906, anno della scoperta ad oggi la cromatografia ha trovato diverse applicazioni, ragion per cui esistono diversi tipi di cromatografia. Le tecniche cromatografiche possono essere classificate in base a:

- a) forma del letto fisso: cromatografia a colonna, piana, su carta o a strato sottile;
- b) stato fisico della fase mobile: gas, liquida;
- c) meccanismo di Separazione: Ion exchange chromatography (IEC), Size-exclusion chromatography (SEC), Expanded Bed Adsorption (EBA).

Oltre a questi metodi ne esistono molti altri, ad esempio la cromatografia a fase invertita: questo tipo di cromatografia liquida è caratterizzata da una fase mobile significativamente più polare della fase stazionaria. Dato che nella cromatografia liquida si ha generalmente la fase mobile meno polare della fase stazionaria, si parla di cromatografia a fase invertita. In questo tipo di cromatografia le molecole idrofili nella fase mobile vengono eluite prima. Colonne di separazione tipiche per la cromatografia a fase invertita sono le colonne C8-C18 riempite con particelle di silice a cui sono legate catene organiche con fino a 18 atomi di carbonio.

Vediamo in figura 5.2 il principio di funzionamento di una colonna cromatografica:

La soluzione da viene diluita in un opportuno solvente (fase mobile) e stratificato sopra la fase stazionaria; 2 - La fase mobile è aggiunta dall'alto all'interno della colonna; 3 - I componenti della miscela vengono trascinati dalla fase mobile con velocità diverse in base alle interazioni con la fase stazionaria e quindi iniziano a separarsi;

4 - Ogni componente della miscela può essere raccolto separatamente. Prima usciranno i composti adsorbiti più debolmente dalla fase stazionaria quindi in ordine di affinità con la fase stazionaria usciranno gli altri composti.

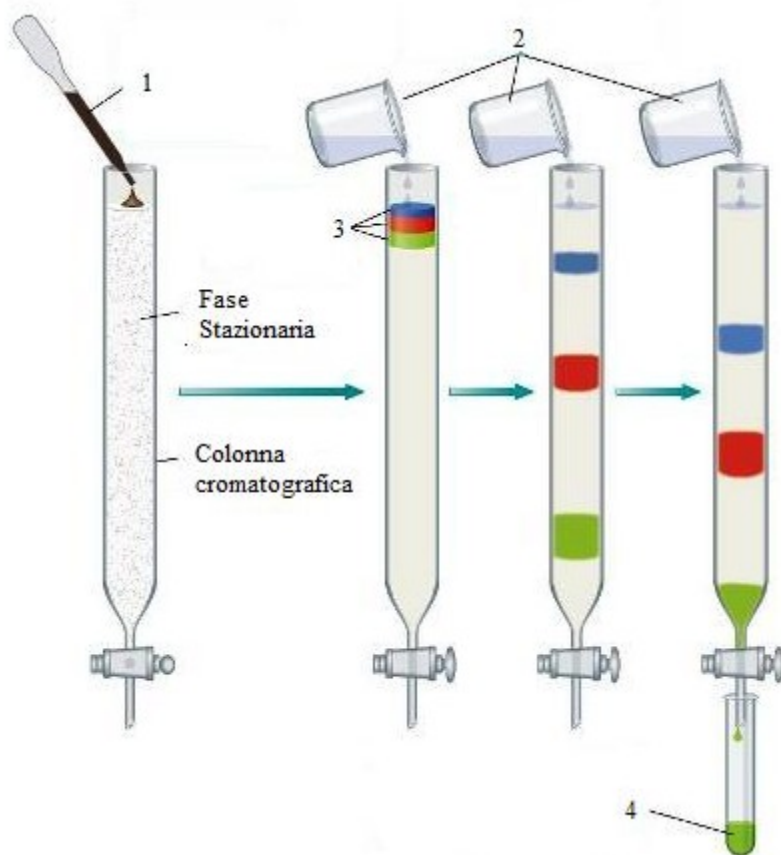


figura 5. 2 Esempio del principio di funzionamento di una colonna cromatografica

Nel presente lavoro si è utilizzata la cromatografia liquida a fase invertita che indicheremo come HPLC e la cromatografia a scambio ionico (HP-IEC).

5.1.1. Cromatografo HPLC

La cromatografia liquida ad alta prestazione (o cromatografia liquida ad alta pressione), più semplicemente nota come HPLC (High performance/pressure Liquid Chromatography) è un tipo di cromatografia liquida. Lo strumento fornisce indicazioni su quali sostanze sono presenti nella soluzione e in quale concentrazione.

La fase mobile è alimentata con una pompa volumetrica in grado di raggiungere pressioni elevate, che caratterizzano lo strumento. La soluzione da analizzare viene iniettata con un sistema di valvole nel circuito di alimentazione della fase mobile. La fase mobile trasporta la soluzione da analizzare attraverso la colonna impaccata contenente una fase fissa. Ogni componente della miscela da analizzare ha una differente affinità con la fase stazionaria nella colonna ed è adsorbita più o meno a lungo prima di uscire.

Ogni composto in genere ha un tempo caratteristico per l'eluizione, questo tempo caratteristico è chiamato tempo di ritenzione.

Tra i principali vantaggi di questa tecnica ad alta pressione abbiamo:

- le ridotte dimensioni della colonna, che evita problemi di deviazioni longitudinali (movimenti della fase mobile longitudinali) e di percorsi alternativi;
- velocità di eluizione (passaggio della fase mobile attraverso la colonna) costante e regolabile;
- velocità di esecuzione ridotta;
- piccole quantità di composto necessaria all'analisi (nell'ordine dei 1 ml di campione).

Lo svantaggio principale degli apparecchi per HPLC è il costo maggiore rispetto ad una cromatografia a colonna tradizionale. Questi costi elevati si spiegano perché oltre alle elevate pressioni di esercizio le dimensioni della strumentazione sono ridotte. La strumentazione per HPLC è di norma più complessa rispetto a quella per altre tecniche cromatografiche.

I componenti dell' HPLC sono: la pompa, la cella di iniezione, la colonna per la separazione, fornello per termostatare la colonna, rivelatore e contenitore di scarico.

Pompa

Il software di controllo dell'HPLC permette di variare il flusso di eluente pompato nel circuito dalle pompe. In alcuni casi è possibile avere più pompe funzionanti con diverse portate. Ogni pompa inietta una fase mobile diversa. Lavorando con un sistema di pompe è possibile variare la composizione della fase mobile anche mantenendo costante la portata totale. Questi accorgimenti permettono di velocizzare le analisi ed in caso di matrici particolarmente complesse da analizzare sono indispensabili per permettere la completa eluizione dei composti in colonna.

La pompa per HPLC utilizzata nel presente lavoro è la Shimadzu SPD M20A. La funzione principale della pompa è quella di alimentare la fase mobile al sistema di analisi e quindi vincere le elevate contropressioni generate dalla fase mobile per attraversare la colonna cromatografica impaccata.

Fase mobile e colonne

La colonna è l'elemento fondamentale dell'HPLC. In base alle soluzioni da analizzare sono state utilizzate diverse colonne:

- a) Acclaim PolarAdvantage II della Dionex, core in silice e molecole C18 legate superficialmente al core di silice. Questa colonna è particolarmente indicata per l'analisi di composti organici aromatici.
- b) kinetex PFP della phenomenex, core in silice a cui sono legate catene organiche contenenti pentafluorofenile, che danno una elevata selettività sterica per la separazione di isomeri strutturali e composti aromatici.

- c) Acclaim Mixed-Mode WAX-1 LC della Dionex. Il meccanismo di separazione include interazioni idrofobiche, di scambio ionico e esclusione dei cationi. Pertanto è possibile variare i tempi di ritenzione in base alla forza dello scambio ionico variando il pH della fase mobile oppure per composti organici variando la percentuale di solvente organico presente in fase mobile. Questa colonna è stata scelta per analizzare l'acqua di mare contaminata da composti organici aromatici perché in grado di lavorare sia con composti polari inorganici che con composti organici.

Per le prime due colonne: PA2 e PFP, sono state utilizzate per l'analisi dei composti di reazione per la produzione di Vanillina, in quanto gran parte dei composti organici analizzati sono composti aromatici, a partire dal substrato, alla vanillina e diversi altri prodotti paralleli e consecutivi di reazione. Le colonne utilizzate in questo caso hanno comportamento e selettività simili, ed è stato possibile ottenere buoni risultati utilizzando la stessa fase mobile. La fase mobile utilizzata è composta per 85% di acqua demineralizzata deionizzata, 10 % di acido acetico e 5% di aceto nitrile. La percentuale di solvente organico come detto influenza i tempi di ritenzione dei composti organici da separare; inoltre, maggiore la polarità del composto organico, minore sarà il tempo di ritenzione. In letteratura si trovano diversi metodi per analizzare i composti di reazione della produzione di vanillina, ma anche per analizzare l'estratto naturale della vaniglia. (38) (39) (40) (41)

La fase mobile per la colonna wax-1 è stata preparata sulla base di quanto suggerito dal costruttore (42), (43). Viene quindi preparato un tampone fosfato e mescolato in rapporto 50/50 con del metanolo, solvente polare organico suggerito nel caso della fase stazionaria idrofobica. La percentuale di solvente organico come detto influenza i tempi di ritenzione dei composti organici da separare e maggiore la polarità del composto organico, minore sarà il tempo di ritenzione. La composizione del tampone fosfato è importante quanto il metanolo poiché determina la forza ionica della fase mobile. Il buffer ci consente di modificare il pH che non ha grossi effetti sulle molecole apolari, ma influenza fortemente le molecole polari e gli ioni inorganici.

Sistema di iniezione

L'iniezione del campione avviene tramite un'apposita valvola, la valvola è accoppiata ad un loop del volume di 20 µl. Il loop viene caricato della soluzione da analizzare utilizzando una micro siringa della Hamilton con volume massimo di campionamento di 100 µl.

Detector

Il detector ha la funzione di monitorare il cambiamento nella composizione della fase mobile, e di rilevarlo come deviazione della linea base.

Nelle analisi condotte in questo lavoro è utilizzato un UV-detector (diode array) della Shimadzu modello LC 20AT. L'UV-detector ha lo stesso principio di funzionamento dello spettro fotometro,

segue la legge di Lambert-Beer. Viene monitorata l'assorbanza nella cella di analisi dello strumento. Viene misurata la variazione di assorbanza rispetto al valore dato fase mobile pura (bianco). Il diode array detector permette inoltre di registrare i valori di assorbimento per diverse lunghezze d'onda contemporaneamente, in questo modo per i composti della soluzione separati si può ottenere uno spettro di assorbimento specifico (fig 5.3).

Il segnale in uscita dal detector viene registrato in un cromatogramma che ha in ascissa il tempo (min) e in ordinata l'assorbanza (mAU). Al passaggio nella cella di analisi di composti in soluzione trasportati dalla fase mobile varia l'assorbimento della luce irradiata e misurando tale variazione si ottiene una curva (idealmente gaussiana). Si ottiene così il cromatogramma dell'assorbanza in funzione del tempo, e ad ogni composto è possibile associare un tempo caratteristico di ritenzione. L'area sottesa dal picco sarà proporzionale alla concentrazione della specifica sostanza (fig 5.4).

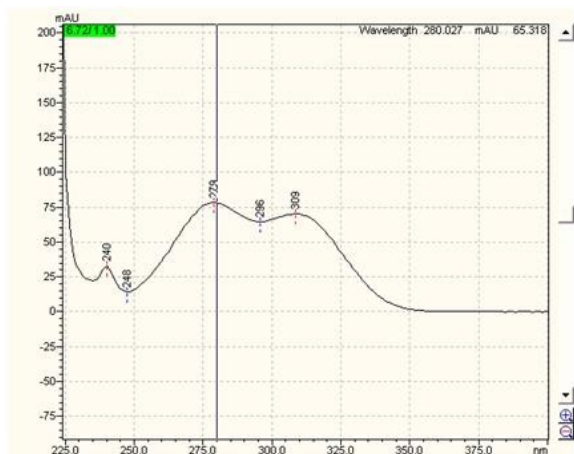


figura 5. 3 Spettro di assorbimento della vanillina

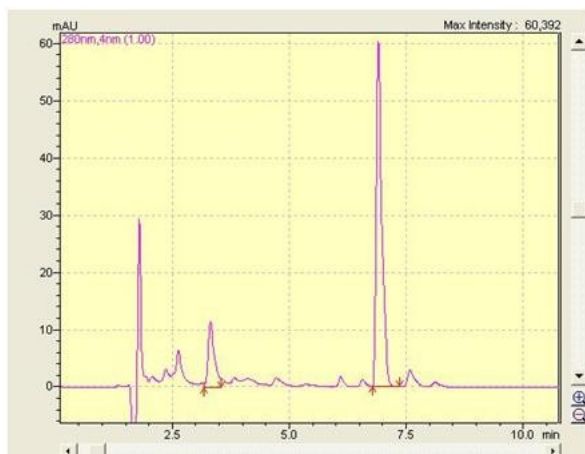


figura 5. 4 Cromatogramma

Calibrazione dello strumento

I cromatogrammi varieranno in funzione di:

- composizione eluente

- tipo di colonna
- tipo di rilevatore
- portata eluente
- volume del loop di iniezione

E' per questo necessaria le calibrazioni e non è possibile ricorrere ad una banca dati.

Per la calibrazione dell'HPLC si procede preparando delle soluzioni contenenti le sostanze di interesse a concentrazione nota. Effettuando diverse analisi ad una specifica lunghezza d'onda e variando la concentrazione del composto nella soluzione analizzata è possibile definire un coefficiente di proporzionalità tra la superficie sottesa dalla curva generata sul cromatogramma e la concentrazione del composto in soluzione. In questo modo è possibile individuare anche il tempo di ritenzione caratteristico del composto in esame.

5.1.2. Cromatografo HPIEC

Per l'analisi delle acque il metodo di analisi più utilizzato e più efficace è la cromatografia liquida a scambio ionico HPIEC Hight Performance Ion Exchange Chromatography.

Nella seconda parte di questa tesi viene studiata la possibilità di applicare la fotocatalisi e l'ozonizzazione al trattamento di acqua dolce e acqua marina.

In particolare ci interessa analizzare le concentrazioni di bromuri e bromati. Per questo scopo oltre al utilizzare l'HPLC descritto nel paragrafo precedente (con la colonna WAX-1), è stato utilizzato un HPIEC con soppressione e rivelatore a conducibilità. Questo strumento permette inoltre di analizzare soluzioni contenenti acidi organici quali l'acido formico e l'acido acetico.

Il funzionamento dell'HPIEC è simile a quello appena descritto dell'HPLC, l'unica differenza è l'utilizzo di un soppressore a membrana che permette di stabilizzare il segnale di conducibilità della fase mobile.

La pompa utilizzata è la JASCO 880-PU INTELLIGENT HPLC PUMP.

Il soppressore è il DIONEX AMMS III 4-mm con flusso massimo dell'eluente 3 mL/min. La fase mobile è una soluzione acquosa di NaHCO_3 (3,4 mM) e di NaCO_3 (3,6 mM). L'eluente utilizzato nel soppressore è una soluzione acquosa di H_2SO_4 (0,01 N). Il flusso in colonna è stato impostato a 1,5 ml/min con valori di pressione tra 120-140 kg/cm^2 .

La colonna è utilizzata per la separazione cromatografica è la ALLTECH Anion/R 10 μm .

Il conducimetro (conductivity detector) è un CDD-6A SHIMADZU.

Il loop di iniezione ha un volume di 20 μL .

Per la calibrazione dello strumento è stata effettuata la retta di taratura analizzando all'HPIEC delle soluzioni con concentrazioni note di bromuro di potassio e bromato di potassio e dell'acido formico.

$$(1) \quad \text{Pesata di KBr} = [\text{Br}^-] \cdot (\text{PM}_{\text{KBr}}/\text{PM}_{\text{Br}^-})$$

$$(2) \quad \text{Pesata di KBrO}_3 = [\text{BrO}_3^-] \cdot (\text{PM}_{\text{KBrO}_3}/\text{PM}_{\text{BrO}_3^-})$$

Le masse molari valgono: $\text{PM}_{\text{KBr}} = 119,00 \text{ g/mol}$, $\text{PM}_{\text{Br}^-} = 79,90 \text{ g/mol}$, $\text{PM}_{\text{KBrO}_3} = 167,01 \text{ g/mol}$, $\text{PM}_{\text{BrO}_3^-} = 127,90 \text{ g/mol}$ e $[\text{Br}^-]$ e $[\text{BrO}_3^-]$ sono rispettivamente la concentrazione di bromuro e bromato volute in mg/L

Le concentrazioni delle soluzioni analizzate sono state scelte in modo da ottenere una scala di valori che ci permetta di costruire le rette di taratura. La retta di taratura come già detto si ottiene mettendo in relazione l'area ottenuta dal cromatogramma con le diverse concentrazioni del composto.

Dall'analisi degli standard si ottiene anche il tempo di ritenzione caratteristico del tipo di sostanza analizzata. Come per l'HPLC queste curve sono funzione della composizione della fase mobile, del tipo di colonna, del tipo di rivelatore, della portata della fase mobile e dal volume del loop. Pertanto la retta di taratura è necessaria e non è possibile ricorrere ad una banca dati.

5.2. Total Organic Carbon (TOC)

T.O.C. che è l'acronimo di " Total Organic Carbon". Questo strumento ci permette di ottenere la quantità di sostanza organica presente nella soluzione acquosa.

Per ottenere i valori di TOC, è necessario effettuare sui campioni due analisi successive:

- la prima analisi determina la concentrazione (ppm) di carbonio totale (TC, total carbon) presente nella soluzione;
- la seconda determina la concentrazione del carbonio inorganico in soluzione (IC, inorganic carbon).

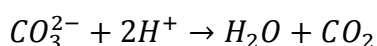
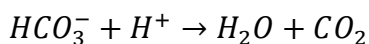
Il carbonio organico totale è dato dalla differenza tra il carbonio totale presente in soluzione e il carbonio inorganico. L'analizzatore del TOC utilizzato in laboratorio, è un analizzatore della ditta Shimadzu, modello TOC 5000A con auto campionatore.

Lo strumento utilizza per l'analisi un rivelatore N.D.IR. (Non-Dispersive Infrared) che è un sensore spettroscopico usato per valutare in questo caso la concentrazione di CO_2 .

Per l'analisi del TC, l'analisi NDIR viene preceduta da un processo di combustione catalitica a 680° usando platino supportato su sferette di silice come catalizzatore di ossidazione. Il campione da analizzare viene iniettato nella camera di combustione dello strumento, qui la fase acquosa viene vaporizzata e la fase organica viene trasformata in anidride carbonica, un flusso di aria tecnica (carrier, 150 mL/min) trasporta i fumi di combustione fino all'analizzatore NDIR. Prima di

raggiungere l'analizzatore, la corrente passa attraverso un deumidificatore a 2°C che elimina il vapore e una cartuccia per l'abbattimento degli acidi inorganici che si possono formare nella combustione. Il range di misura va dai 4 ppb (se si usa un diverso tipo di catalizzatore più sensibile) ai 4000 ppm. I tempi di misura oscillano tra i 2 e 5 minuti.

Nella seconda fase per rilevare il valore del carbonio inorganico (I.C.) il campione viene iniettato in una camera di reazione contenente acido fosforico 25%. In questo modo i carbonati e i bicarbonati vengono liberati come biossido di carbonio, secondo le seguenti reazioni:



Anche in per l'IC la CO₂ viene trasportata dall'aria, deumidificata e analizzata con il rivelatore N.D.IR.

Il rivelatore si basa sul sistema *flow-through-cell*, il prodotto della combustione fluisce in un moto ripetitivo dentro e fuori dalla cellula del rivelatore. Nel rivelatore è presente quindi una sezione per la misura assorbanza costituita da un detector ad infrarosso. La CO₂ presenta un picco di assorbimento della luce a 2350cm⁻¹ L'analisi avviene in continuo ottenendo delle curve (cromatogramma) per l'assorbimento registrato dal rivelatore. Integrando queste curve si ottengono i valori di TC e IC.

5.3. Spettrofotometro UV-Vis (e tecniche colorimetriche)

Lo spettrofotometro è uno strumento che permette di misurare l'assorbimento luminoso da parte del campione da analizzare (sample), rispetto ad un campione di riferimento (blank).

La luce utilizzata viene generata da lampade al tungsteno, al deuterio o allo xeno perchè in grado di dare luce con lunghezza d'onda tra 200 e 900 nm (spettro UV- visibile). La luce così formata viene convogliata verso il monocromatore che la scompone nelle diverse componenti monocromatiche e successivamente il selezionatore farà passare attraverso la cuvetta contenente la soluzione da analizzare solo i raggi luminosi della lunghezza d'onda desiderata (figura 5.5)

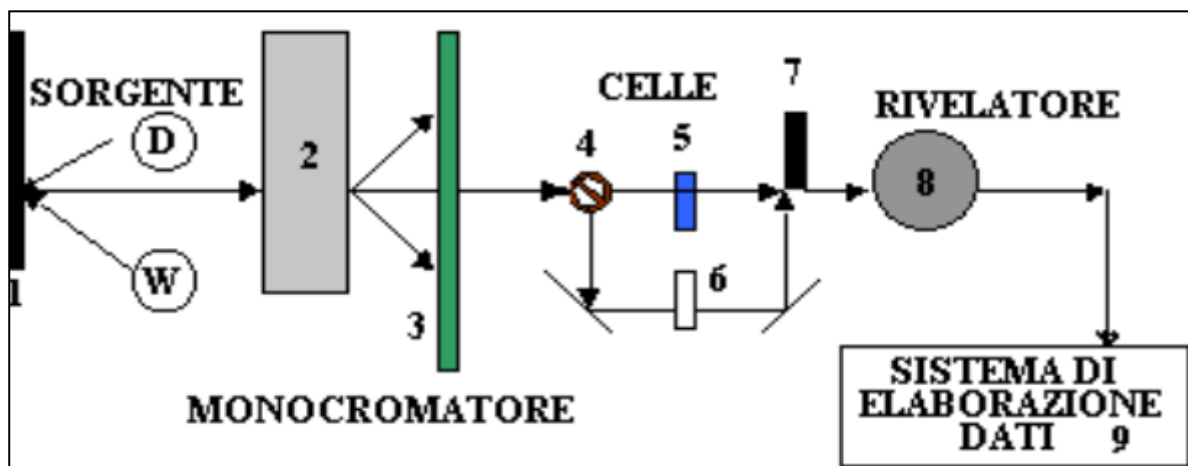


figura 5. 5 Schema semplificato di funzionamento di uno spettrofotometro: D e W sorgenti; 1 specchio mobile; 2 elemento dispersente; 3 filtro ottico; 4 chopper; 5 campione; 6 bianco; 7 sistema di riallineamento; 8 rivelatore

Lo spettrofotometro può essere utilizzato per determinare la concentrazione di composti organici e non che assorbono radiazione luminosa ad una fissata lunghezza d'onda.

Il campione in cuvetta assorbe la radiazione in quantità direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione ed allo spessore della cuvetta. Questa proporzionalità è espressa dalla legge di Lambert-Beer:

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-k\lambda l} = 10^{-A} \quad (5.1)$$

dove I_1 e I_0 sono rispettivamente l'intensità della luce trasmessa e quella incidente sul mezzo attraversato, mentre l è il cammino ottico, vale a dire lo spessore della cuvetta (Figura 5.6), k_λ è il coefficiente di assorbimento (che è una costante tipica del mezzo attraversato e dipende dalla lunghezza d'onda λ) è possibile così definire l'assorbanza, A , (grandezza adimensionale che dipende dalla lunghezza d'onda λ). Si può notare che la legge di Lambert-Beer è una funzione esponenziale in base 10 o in base "e" a seconda della definizione degli esponenti.

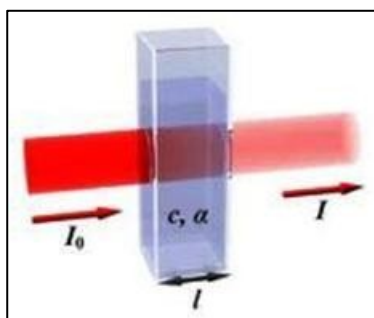


figura 5. 6 Immagine di una cuvetta attraversata da un fascio di luce monocromatica durante una prova di spettrofotometria.

Dalla (5.2) si ricava un'altra forma della legge di Lambert-Beer, data dalla seguente equazione:

$$A = \frac{(k \cdot l)}{\ln(10)} = \frac{\epsilon_\lambda \cdot l \cdot M}{\ln(10)} \quad (5.2)$$

dove ϵ_λ è il coefficiente di estinzione molare, una costante tipica del mezzo attraversato dipendente dalla lunghezza d'onda λ ed M è la molarità della soluzione.

Infine nell'equazione (5.3) si esprime la relazione tra l'assorbanza e la concentrazione della soluzione:

$$C = \frac{(A \cdot \ln(10) \cdot PM \cdot 1000)}{\epsilon_\lambda \cdot l} \quad (5.3)$$

dove C è la concentrazione della soluzione in mg/L e PM è la massa molare del composto in soluzione.

Di particolare interesse è la misura della concentrazione di ozono disciolto in soluzione. Lo spettrofotometro è stato utilizzato per misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 258 nm ($\epsilon_{\lambda} = 3200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [15]. L'equazione (5.3) nel caso dell'ozono assume la forma:

$$C_{O_3} = K \cdot A_{\lambda=258nm} \quad (5.4)$$

dove la costante

$$K = \frac{(\ln 10 \cdot PM_{O_3} \cdot 1000)}{\epsilon_{\lambda} \cdot l} = 34,53877639 \quad (5.5)$$

Dato che la lunghezza d'onda a cui si ha il picco massimo di assorbimento dell'ozono disciolto a 258nm sono state utilizzate cuvette di quarzo di larghezza pari a 1 cm (cammino ottico). Lo spettrofotometro utilizzato è l'UV-VIS della SHIMADZU modello UV-1601.

5.4. Fotometro

Il fotometro HI (Hanna Instrument) 83200 stato utilizzato per la misura dei bromiti in soluzione acquosa negli esperimenti di detossificazione delle acque. Utilizzando il reagente HI 93716-01 fornito dalla Hanna. Come per lo spettrofotometro UV-Vis, il principio di funzionamento del fotometro HI83200 è basato sulla legge di Lambert-Beer law (44).

L'utilizzo del fotometro permette di standardizzare il metodo colorimetrico DPD ben descritto in letteratura per l'analisi del cloro libero in soluzione acquosa, ed applicabile al bromo libero. (45)

Il campione da analizzare viene filtrato e diluito con acqua demineralizzata e deionizzata, se necessario. Una volta analizzato lo zero si aggiunge alla soluzione il reagente DPD che andrà a reagire con il bromo in soluzione e a colorare la soluzione che verrà poi analizzata.

5.5. Quantum foto radiometro

Il quantum foto-radiometro è uno strumento che è stato usato per le prove in laboratorio per misurare le radiazioni emesse dalle lampade UV e quelle assorbite dal processo fotocatalitico.

Il dispositivo è provvisto di diverse sonde, che permettono di misurare diversi aspetti della luce, in base alle necessità si userà la sonda più opportuna.

Le sonde permettono di misurare:

- l'illuminanza (lux, footcandle);
- l'irradianza (W/m²);
- la luminanza (cd/m²).

Nel nostro caso, abbiamo un quantum – foto - radiometro 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 misra

dell'illuminanza); HD 9021 UVA(per la misura dell'irradianza); HD 9021 UVB(per la misura dell'irradianza).

In particolare, si utilizza una sonda tipo HD 9021 UVA, sonda radiometrica per la misura della potenza delle radiazioni, irradianza, comprese nel campo degli UV-A (con lunghezza d'onda 315÷400 nm), con picco a 365 nm. Il range di misura va 10 nanowatt/cm² a 200 milliwatt/cm² espressa come la potenza della radiazione elettromagnetica che investe la superficie per unità di area .

5.6. Misuratore di ossigeno disciolto

Lo strumento di misura dell'ossigeno disciolto utilizzato in laboratorio, è un misuratore portatile modello Oxi 315i della ditta WTW. Utilizzato per misurare la concentrazione di ossigeno alla fine delle prove di reazione nella soluzione reagente.

Questo dispositivo riconosce automaticamente il tipo della sonda per l'ossigeno connessa (CellOx325 o DurOx325). La misura della concentrazione è espressa in (mg/l) e la precisione della misura è $\pm 0,5$ % del valore misurato a una temperatura fra i 5 e 30 °C, inoltre ha un temperatura limite di rilevazione di 50 °C .

5.7. Analisi del pH

Le analisi del pH sono effettuate con il pH-metro da banco HI (Hanna Instrument) 3220 oppure per via colorimetrica con indicatori cromatici di pH. Il pH-metro da banco è utilizzato per controllare il pH della soluzione reagente prima e dopo la reazione o per la preparazione della fase mobile dell'HPLC quando si utilizza la colonna WAX-Mixed mode. Gli indicatori cromatici di pH sono utilizzati principalmente per misurare il pH durante gli esperimenti di fotocatalisi e/o di ozonizzazione, in quanto l'utilizzo del pH-metro da banco risulta poco pratico.

5.8. Materiali

6. I fotocatalizzatori utilizzati sono stati descritti nel capitolo 1. Tutti i composti chimici utilizzati nel presente lavoro sono reagenti di grado analitico. Tutti i reagenti sono stati utilizzati senza nessun pretrattamento o purificazione. Vediamo in tabella 5.1 i dettagli dei composti utilizzati. Inoltre quando verrà utilizzata acqua di mare artificiale, (artificial sea water , ASW) si farà riferimento ad acqua preparata aggiungendo all'acqua deionizzata una miscela di Sali prodotta commercialmente da Aquarium system che non contiene fosfati o nitrati.

composto	Formula chimica	Massa molare (g/mol)	Purezza	Produttore
Vanillina	C ₈ H ₈ O ₃	152.15	≥99	Sigma Aldrich
Acido Ferulico	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18	≥98	Sigma Aldrich
Isoeugenolo	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	≥98	Sigma Aldrich
Eugenolo	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	≥99	Sigma Aldrich
Alcool Vanillico	C ₈ H ₁₀ O ₃	154.16	≥99	Sigma Aldrich
Acido Caffeoico	C ₉ H ₈ O ₄	180.16	≥99	Sigma Aldrich
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	94.11	≥99	Sigma Aldrich
Catecolo	C ₆ H ₄ (OH) ₂	110.11	≥99	Sigma Aldrich
Idrochinone	C ₆ H ₄ (OH) ₂	100.11	≥99	Sigma Aldrich
p-benzochinone	C ₆ H ₄ O ₂	108.09	≥99	Carlo Erba
Acido muconico	C ₆ H ₆ O	142.11	≥99	Sigma Aldrich
Bromuro di potassio	KBr	119.00	≥99	Carlo Erba
Bromato di potassio	KBrO ₃	167.00	≥99	Carlo Erba
Sodio forsfato monobasico	NaH ₂ PO ₄	119.98	≥99	Sigma Aldrich
Tetra sodio pirofosfato decaidrato	Na ₄ P ₂ O ₇ •10H ₂ O	446.06	≥99	Sigma Aldrich
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	97.99	≥85 wt% in acqua	Sigma Aldrich
Metanolo	CH ₃ OH	32.04	≥99.9	Carlo Erba
Acido acetico	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	≥99.9	Carlo Erba
Aceto nitrile	C ₂ H ₃ N	41.05	≥99.9	Carlo Erba
Acido solforico	H ₂ SO ₄	98.08	95-97%	Sigma Aldrich
Perossido di idrogeno	H ₂ O ₂	34.01	39-40% m/V	Carlo Erba
Blu di metilene	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	373.90	≥98.5	Carlo Erba
Cloruro di sodio	NaCl	58.44	≥99	Carlo Erba
Acido cloridrico	HCl	36.46	36.5-37%	Sigma Aldrich
Ioduro di potassio	KI	166.00	≥99.5	Sigma Aldrich
Glicina	NH ₂ CH ₂ COOH	75.07	≥98.5	Carlo Erba

Tabella 5. 1

Capitolo 6

Dati sperimentali, produzione e separazione di Vanillina: risultati e discussione

Nei paragrafi di questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati delle prove sperimentali effettuate in di laboratorio. I primi paragrafi prendono in esame la reazione fotocatalitica e i processi di separazione a membrana finalizzati alla produzione di vanillina, studiati singolarmente. Negli ultimi due paragrafi verranno invece mostrati i risultati ottenuti dall'integrazione di processo, sia per la fotocatalisi accoppiata alla pervaporazione sia per la fotocatalisi accoppiata alla dialisi.

6.1. Fotocatalisi e produzione di vanillina

6.1.1. Scelta del substrato e percorsi di reazione

I primi esperimenti effettuati sono mirati alla valutazione della reale possibilità di ottenere vanillina per ossidazione parziale a partire da substrati di origine naturale.

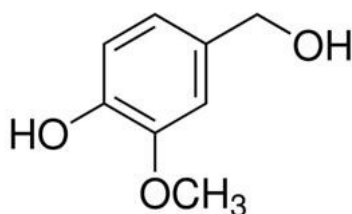
In questi esperimenti sono stati valutati i substrati di partenza per la produzione di vanillina. Oltre a valutare la possibilità di produrre la vanillina è importante quantificare in termini di resa le prestazioni della reazione fotocatalitica al variare del substrato.

I substrati proposti per produrre vanillina sono stati scelti sulla base di 3 aspetti principali:

- struttura molecolare;
- costo;
- disponibilità da fonti naturali.

Si è arrivati ad una lista di quattro composti, per ciascuno dei quali viene qui presentata una breve illustrazione delle proprietà molecolari e chimiche.

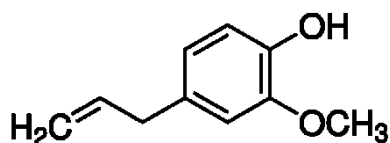
Alcool Vanillico



proprietà	valori
Formula molecolare	$C_8H_{10}O_3$
Massa molecolare (g/mol)	154,17
Densità (kg/m ³)	1019 a 298 K
Solubilità in acqua (kg/m ³)	2 a 20 °C
Temperatura di fusione (K)	385
Temperatura di ebollizione (K)	585

tabella 6. 1

Eugenolo

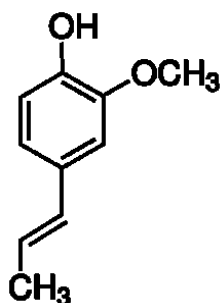


L'eugenolo è un composto aromatico idrossilato, un guaiacolo con catena modificata, è un membro della classe chimica degli allilbenzeni. Si tratta di un liquido oleoso, giallo chiaro, che viene estratto da alcuni oli essenziali, come dall'olio di chiodi di garofano e dalla cannella. È poco solubile in acqua e solubile nei solventi organici. Ha un odore piacevole, speziato, simile ai chiodi di garofano. L'eugenolo è usato in profumeria, come aroma, olio essenziale, e in medicina come antisettico e anestetico.

proprietà	valori
Formula molecolare	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Massa molecolare (g/mol)	164,20
Densità (kg/m ³)	1066 a 298 K
Solubilità in acqua (kg/m ³)	2,46 a 298 K
Temperatura di fusione (K)	264
Temperatura di ebollizione (K)	526
Acidità (pKa)	10,19

tabella 6. 2

Isoeugenolo

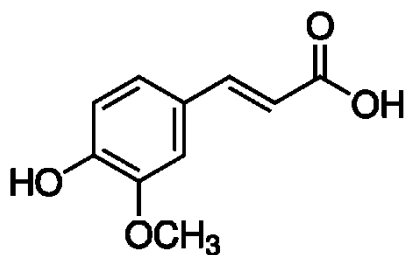


L'isoeugenolo è presente negli oli essenziali come lo ylang-ylang (*Cananga odorata*). Può essere sintetizzato dall'eugenolo e usato nella produzione della vanillina. Si può presentare negli isomeri cis (Z) o trans (E).

proprietà	valori
Formula molecolare	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Massa molecolare (g/mol)	164,20
Densità (kg/m ³)	1080 a 298 K
Solubilità in acqua (kmoli/m ³)	2,46 a 298 K (come eugenolo)
Temperatura di fusione (K)	266
Temperatura di ebollizione (K)	539
Acidità (pKa)	/

tabella 6. 3

Acido Ferulico



L'acido ferulico è un acido carbossilico. Prende il nome da ferula un genere di piante erbacee perenni. È un derivato sostituito dell'acido trans-cinnamico ed in natura è abbondantemente presente nelle granaglie (avena, grano, riso), nei carciofi, nel caffè ed in alcuni tipi di frutta come le mele, le arance e l'anasanas.

proprietà	valori
Formula molecolare	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
Massa molecolare (g/mol)	194,18
Densità (kg/m ³)	/
Solubilità in acqua (kg/m ³)	5.97 a 298 K
Temperatura di fusione (K)	441
Temperatura di ebollizione (K)	645K
Acidità (pKa)	4.58

tabella 6. 4

Sono quindi state effettuate delle prove di fotocatalisi a partire dai quattro substrati proposti. Abbiamo visto nei capitoli precedenti che nelle prove di fotocatalisi intervengono molti parametri che possono influenzare la velocità di reazione. Per avere delle prove confrontabili quindi si sono effettuati gli esperimenti mantenendo costanti le condizioni di lavoro: utilizzando lo stesso reattore e la stessa lampada (reattore anulare V_r=120cm³), stesso catalizzatore e stessa concentrazione dello stesso, stessa concentrazione iniziale di substrato.

Nella figura 6.1 viene riportato il confronto della resa di vanillina rispetto alla conversione dello stesso substrato utilizzando i diversi substrati. (per i risultati dei singoli esperimenti si veda l'appendice I Prove 1-4).

In generale vediamo le seguenti espressioni per la conversione, la selettività e la resa:

$$\chi_s = \frac{n_{s,in} - n_{s,t}}{n_{s,in}}, \quad \eta_S^P = \frac{n_{P,t} - n_{P,in}}{n_{s,in} - n_{s,t}}, \quad \sigma_S^P = \frac{n_{P,t} - n_{P,in}}{n_{s,in}} = \chi_s \cdot \eta_S^P$$

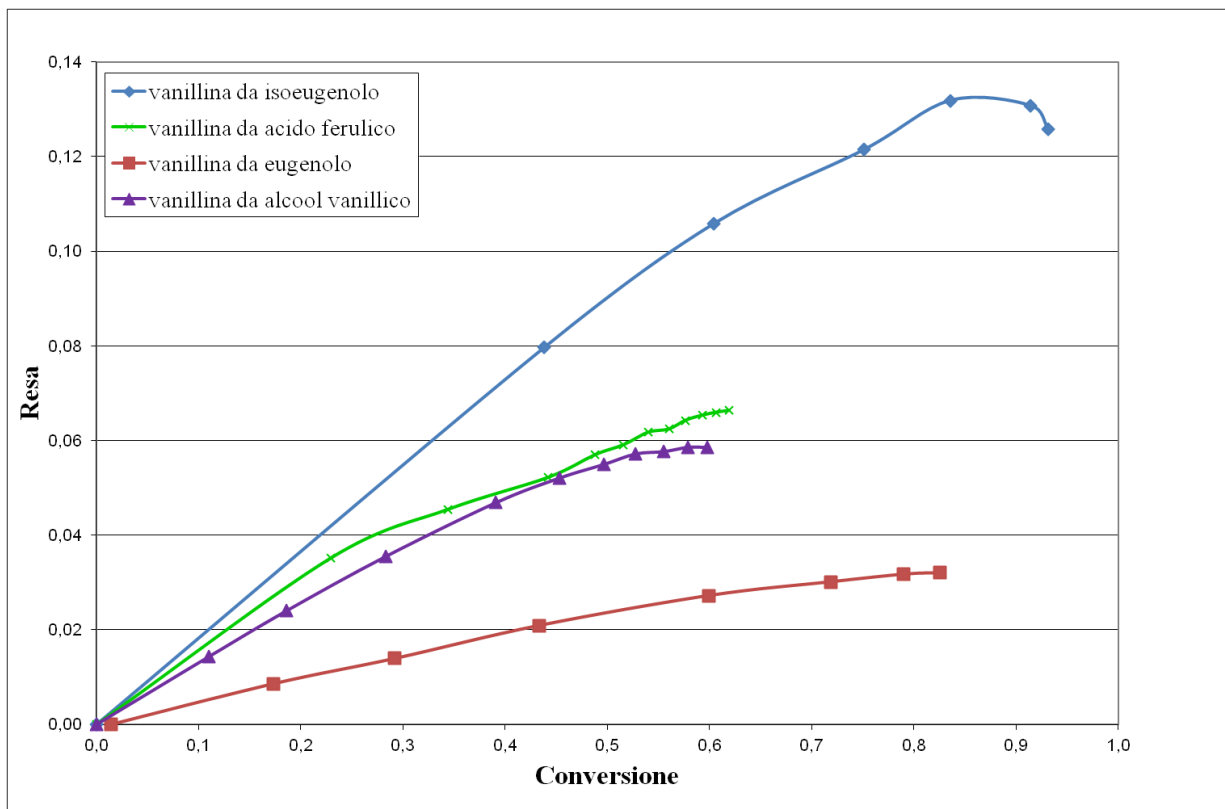


figura 6. 1 Confronto della resa per i 4 substrati proposti: Isoeugenolo, Acido Ferulico,Alcool Vanillico, Eugenolo.

Osserviamo che avendo effettuato le prove per un tempo di 8h costante, si può dedurre dal grafico che nel caso di isoeugenolo ed eugenolo, la conversione raggiunta è maggiore e quindi si ha una maggiore velocità di reazione.

Nel grafico così riportato, la selettività coincide con il coefficiente angolare delle curve della resa al variare della conversione. La selettività è maggiore per le curve con pendenza maggiore.

Si può vedere che la selettività maggiore per la vanillina si ottiene in ordine da isoeugenolo (selettività iniziale 17.5%) , acido ferulico(16.5%), alcool vanillico(12.7%) ed eugenolo(5%). Questi valori sono relativi alle selettività iniziali perché fanno riferimento alle velocità iniziali di reazione, che come descritto nel capitolo 1 vengono usate per confrontare le diverse velocità reazioni (evitando che le reazioni consecutive a parallele influenzino questa stima). Riportiamo in tabella nei quattro casi, la velocità iniziale di formazione di vanillina e la velocità iniziale di scomparsa di substrato

Substrato	Velocità iniziale di formazione di vanillina (mmol/h)	Velocità iniziale di scomparsa del substrato (mmol/h)
Isoeugenolo	0.050362	-0.28639
Acido ferulico	0.034424	-0.20823
Alcool vanillico	0.023505	-0.18369
Eugenolo	0.011691	-0.23753

tabella 6. 5

I valori riportati in tabella sono ottenuti elaborando i dati sperimentali con il metodo di Thikonov (46).

Abbiamo visto che la selettività e la resa migliore si ottengono usando l'isoeugenolo ma risultati non troppo differenti si ottengono utilizzando l'acido ferulico.

Restringendo la scelta a questi due composti, per la scelta del substrato da utilizzare per i successivi sviluppi, si sono presi in considerazione altri aspetti che influiscono sulla sostenibilità del processo. Dalle prove effettuate con l'isoeugenolo si sono evidenziati dei problemi di riproducibilità delle analisi in quanto l'isoeugenolo a contatto con il fotocatalizzatore viene adsorbito in assenza di radiazione UV, rendendo difficile la valutazione delle concentrazioni nelle fasi iniziali della reazione.

Un altro aspetto non trascurabile è la solubilità dei due composti dato che la reazione di fotocatalisi avviene in fase acquosa. Dalle tabelle delle proprietà dei composti si può vedere che la solubilità dell'acido ferulico è più che doppia rispetto a quella dell'eugenolo.

Esperimenti preliminari di pervaporazione hanno mostrato che la membrana in PEBA ha una selettività più alta per la vanillina e l'acido ferulico che per l'isoeugenolo e la vanillina (come vedremo in seguito questo dipende dalla maggiore volatilità dell'isoeugenolo $T_b=539K$ rispetto all'acido ferulico $T_b=645K$).

Si è visto che l'acido ferulico è presente in natura nelle granaglie (avena, grano, riso), nei carciofi, nel caffè ed in alcuni tipi di frutta come le mele, le arance e l'ananas, mentre l'isoeugenolo è presente negli oli essenziali come lo ylang-ylang (*Cananga odorata*) e può essere sintetizzato dall'eugenolo. In generale l'acido ferulico è più facile da ottenere per via naturale.

Per tutti questi motivi si è scelto di usare per i successivi esperimenti l'acido ferulico come substrato per il processo di produzione della vanillina.

Si è osservato che l'ossidazione fotocatalitica dell'isoeugenolo e dell'eugenolo produce oltre alla vanillina, alcool vanillico come prodotto da reazione parallela, mentre a partire da acido ferulico si osserva la formazione di acido caffeico anch'esso formato da una reazione parallela.

Per approfondire i meccanismi di reazione, ed individuare i prodotti della reazione della fotocatalisi, sono state effettuate analisi specifiche con spettrometria di massa e diverse prove all'HPLC. Sulla base delle indicazioni ottenute sulla massa dei composti presenti nelle soluzioni reagenti è stato possibile dedurre molti dei composti che si formano dalla fotocatalisi dell'acido ferulico. Questi risultati sono stati verificati effettuando gli standard dei diversi composti all'HPLC. In fig. 6.2 si può vedere un cromatogramma della soluzione reagente in cui vengono indicati i diversi composti individuati.

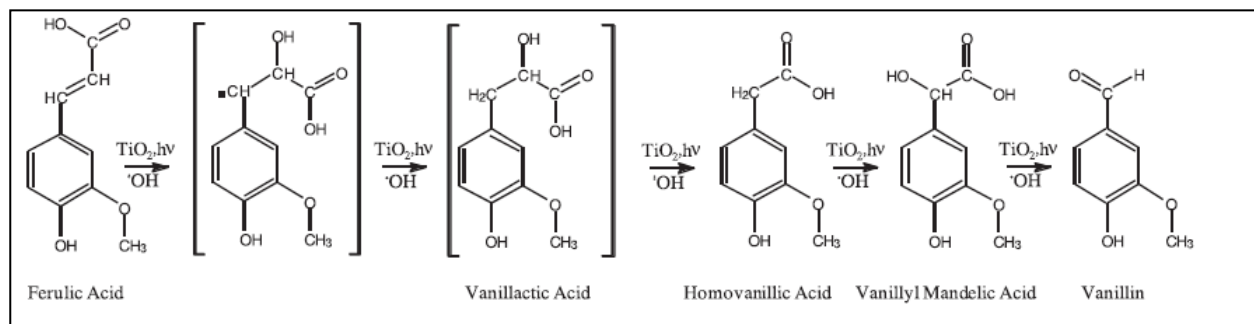
Vi è da tenere presente che questi prodotti sono da considerarsi in realtà composti intermedi e che a tempi di reazione lunghi tendono a scomparire fino alla completa mineralizzazione. A tal proposito sono stati proposti dei percorsi di reazione per la vanillina e per le reazioni consecutive e parallele. Dalle analisi risulta che in tutti i casi si ha la formazione di acido vanillico dalla degradazione di vanillina, così come si possono osservare acidi organici a catena aperta come l'acido ossalico e l'acido formico che si formano dalla rottura dell'anello aromatico.

figura 6. 2 Cromatogramma di della soluzione reagente con acido ferulico come substrato di partenza

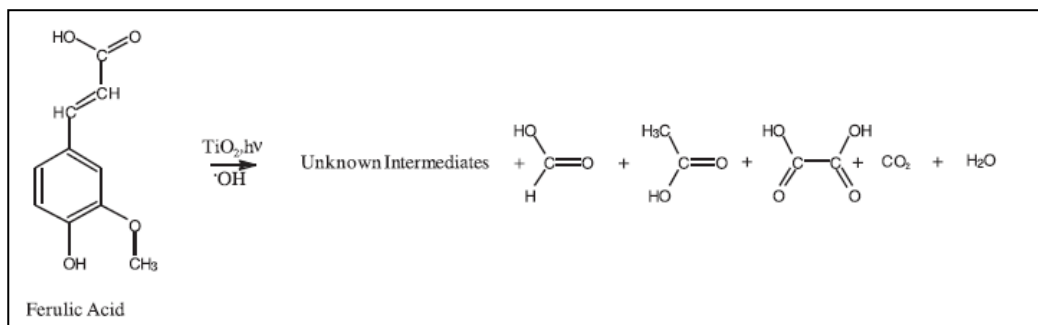
Per valutare le velocità di ossidazione anche dei composti formati dalle reazioni consecutive e parallele sono stati effettuati delle reazioni di fotocatalisi a partire da questi composti puri in acqua demineralizzata, per i valori di questi esperimenti si rimanda alla appendice I (prove 5-8).

Qui di seguito vediamo il meccanismo di reazione proposto per l'ossidazione fotocatalitica dell'acido ferulico (47):

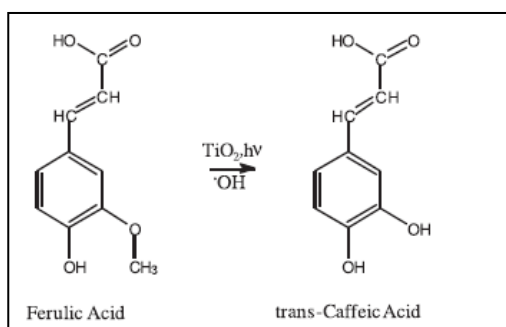
1. reazione consecutive che portano dall'acido ferulico alla vanilla



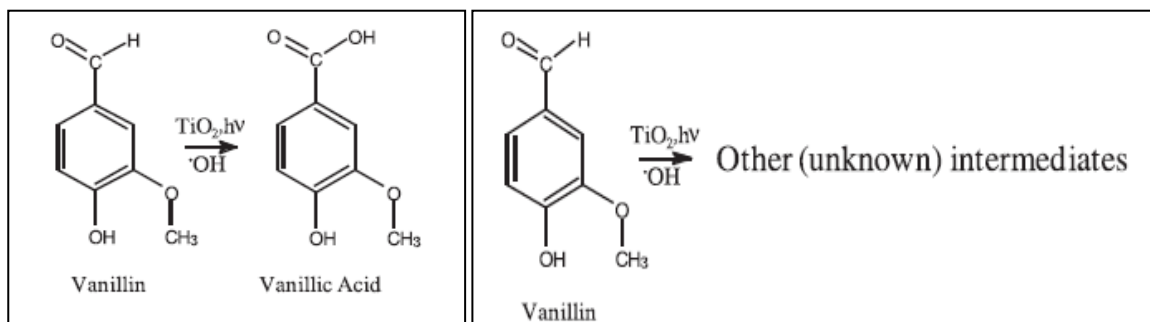
2. Reazioni parallele che portano alla mineralizzazione dell'organico



3. Reazione parallela che dall'acido ferulico porta all'acido caffeico



4. Reazione consecutiva che ossida la vanillina ad acido vanillico e ad altri composti



6.1.2. Fotocatalizzatore

Avendo scelto l'acido ferulico quale substrato migliore da cui partire, sono stati approfonditi gli altri aspetti che caratterizzano le reazioni fotocatalitiche.

Nel capitolo 1 abbiamo descritto il meccanismo di reazione della fotocatalisi e i parametri che ne influenzano la resa. Nel caso della produzione di vanillina, viene utilizzato il reattore anulare e la lampada black light con intensità costante, inoltre lavorando con acido ferulico a concentrazioni note in acqua demi, parametri quali intensità luminosa e pH sono fissati o comunque poco variabili. Lavorando in acqua demineralizzata deionizzata anche l'effetto dei Sali può essere trascurato.

Viene quindi studiato il comportamento della fotocatalisi al variare del catalizzatore, della concentrazione del substrato e della temperatura.

In questo paragrafo verranno valutati i risultati ottenuti variando il tipo di catalizzatore e la sua concentrazione, inoltre viene valutata la possibilità di lavorare con il fotocatalizzatore in sospensione (slurry), o con fotocatalizzatore immobilizzato su sfere di vetro.

Fotocatalizzatore Slurry

Nel Capitolo 1 abbiamo visto le differenze in termini di proprietà ottiche e geometriche tra 3 diversi tipi di biossido di titanio commerciale: Aeroxide Degussa P25, Merck Eusolex® T-2000 e Sachtleben Hombikat UV100 (figure 1.8,1.9 e 1.10 e tabella 1.3).

Sono stati effettuati esperimenti di fotocatalisi a partire da acido ferulico mantenendo invariati tutti i parametri della reazione (portata di ricircolo, volume del reattore e luce, temperatura e concentrazione iniziale di substrato) tranne il tipo di catalizzatore in sospensione.

È importante sottolineare che nel cambiare il tipo di fotocatalizzatore si è scelto di mantenere costante lo spessore ottico dello slurry e quindi seppure le concentrazioni di catalizzatore utilizzato nelle 3 prove sono diverse, l'assorbimento della luce irradiata resta costante.

Rispettivamente abbiamo che:

	AEROXIDE Degussa P 25	Merck Eusolex® T-2000	Sachtleben Hombikat UV100
C_{cat} (g/L)	0.25	0.433	0.4825

Vediamo in figura 6.3 i grafici della resa in funzione della conversione ottenuti per i 3 diversi tipi di fotocatalizzatore.

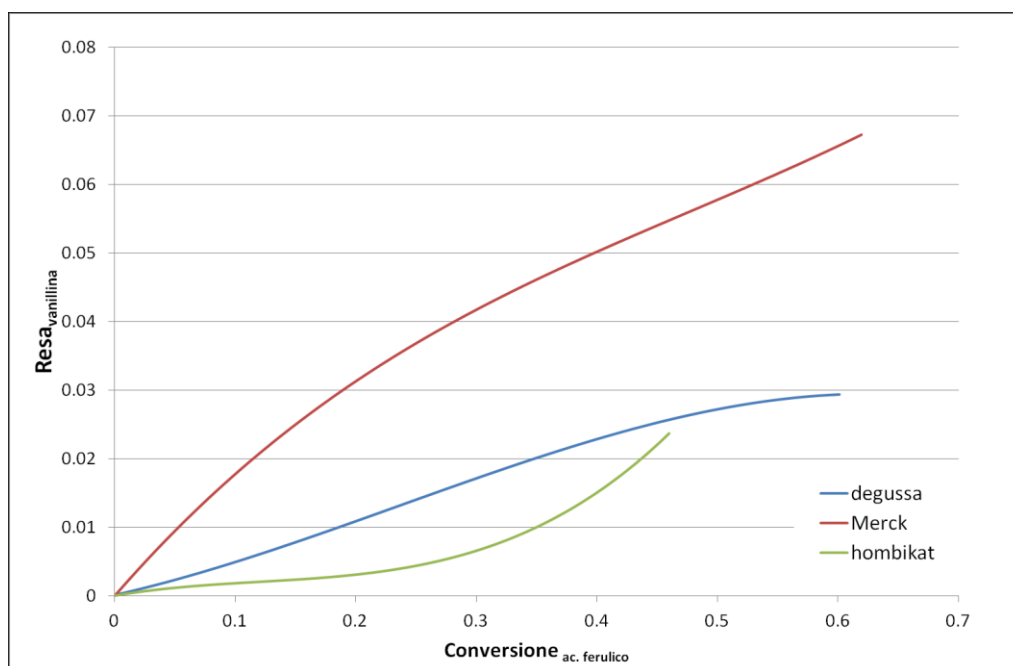


figura 6.3 Confronto della resa per i diversi catalizzatori commerciali utilizzati, resa di vanillina per la conversione di acido rispetto alla conversione dell'acido ferulico.

Per i dettagli degli esperimenti si rimanda all'appendice I: prove 9,10 e 11. Nella tabella 6.6 vediamo i valori delle velocità iniziale di reazione e di selettività per le diverse prove.

Risulta evidente dal grafico che il risultato migliore si ottiene utilizzando le polveri di Merck. Gli esperimenti effettuati con le polveri di Merck presentano una maggiore selettività verso la vanillina (pendenza della curva sul grafico) e una maggiore velocità di ossidazione dell'acido ferulico. Mentre per l'Hombikat e il Degussa, si ha una selettività decisamente più bassa, ma anche la velocità di ossidazione dell'acido ferulico risulta inferiore.

Substrato	Velocità iniziale di formazione di vanillina (mmol/h)	Velocità iniziale di scomparsa del substrato (mmol/h)	Selettività
Degussa 25	0.003224	-0.06477	5%
Merck	0.034424	-0.20823	16.5%
Hombikat	0.003104	-0.166077	1.8%

tabella 6. 6

Nei primi esperimenti effettuati è stato osservato che la soluzione di reazione lasciata a temperature maggiori di 50°C dopo lo spegnimento della lampada UV, continuava a reagire. Nell'approfondire questo fenomeno si è osservato che anche per le soluzioni di fine reazione stabili a temperatura ambiente portate a T maggiori di 50°C ricominciano a reagire.

Nel capitolo 1 si è visto che in letteratura non vengono riportati effetti catalitici per il biossido di titanio dovuti alla temperatura. Per escludere la possibilità che la reazione possa essere attivata per effetto della sola temperatura, sono stati effettuati esperimenti specifici utilizzando polveri di Merck.

È stato preparato in un matraccio una soluzione di acido ferulico con il fotocatalizzatore in sospensione ed è stata lasciata al buio ad agitare per alcuni giorni a 75°C effettuando giornalmente delle analisi. (fig 6.4)

Dal grafico si può vedere che la concentrazione di acido ferulico nei 5 giorni in cui si è osservata la soluzione non cala di molto. Si osserva una conversione molto bassa inferiore al 2.5% e l'unico composto che si osserva oltre all'acido ferulico è il 4VinilGuaiacolo. Da successive prove con acido ferulico in assenza di biossido di titanio si è però visto che il 4VG si forma anche in assenza di fotocatalizzatore per temperature superiori a 50°C. Si esclude quindi che la reazione attivata termicamente sia dovuta al biossido di titanio.

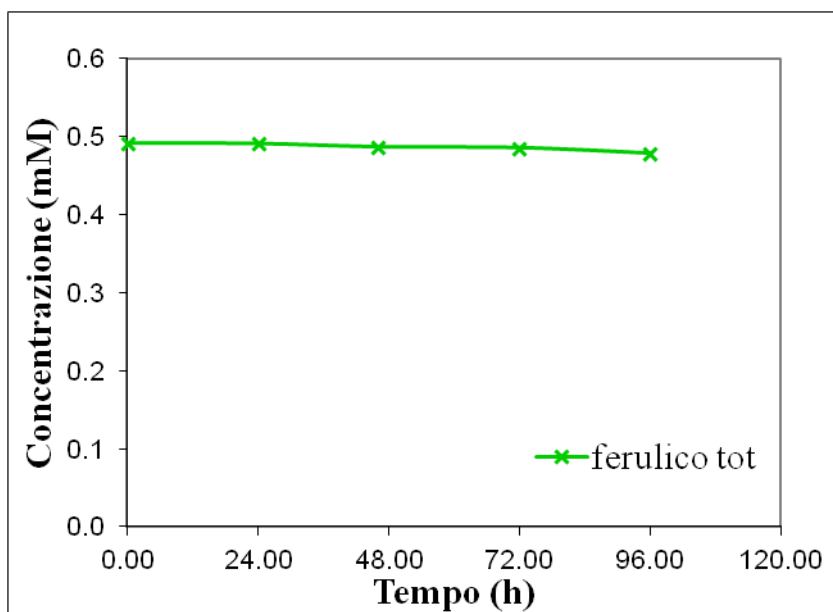


figura 6. 4 Concentrazione di Acido ferulico in soluzione acquosa con TiO_2 a 75°C

In questi primi esperimenti erano presenti dei raccordi in ottone che mostravano segni di ossidazione, è molto probabile che l'attivazione della reazione per effetto della sola temperatura sia dovuto alla solubilizzazione di ioni metallici nella soluzione reagente. Dato che il fenomeno si presenta solo per le soluzioni entrate in contatto con il reattore fotocatalitico e che dalla teoria gli ioni metallici possono ridurre l'energia necessaria alla catalisi si è dedotto che l'attivazione termica della reazione è dovuta alla presenza di ioni metallici diversi dal TiO_2 in soluzione.

A conferma di ciò si osserva che dopo la sostituzione dei raccordi in ottone con raccordi in acciaio inox, non sono stati più osservati fenomeni legati alla sola temperatura.

Fotocatalizzatore Immobilizzato

Oltre al tipo di catalizzatore è stata valutata anche la possibilità di utilizzare il fotocatalizzatore immobilizzato su sfere di vetro.

L'immobilizzazione del fotocatalizzatore su supporti di vario genere viene visto come una soluzione efficace per superare difficoltà tecniche nell'applicazione della fotocatalisi. Con il fotocatalizzatore supportato si elimina infatti in processi di detossificazione delle acque il passaggio di separazione delle polveri di fotocatalizzatore, operazione costosa e che porta complicazioni impiantistiche non trascurabili. I sistemi chiusi sono quelli che maggiormente possono trarre beneficio da questo processo: nei sistemi chiusi le sostanze inquinanti vengono prodotte od introdotte in continuo in misura tuttavia non molto rilevante ma se la soluzione non viene trattata adeguatamente questi composti tendono ad accumularsi. Ad esempio in un acquario 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 vengano eliminati. Per queste applicazioni, non è possibile

utilizzare la fotocatalisi con polveri in sospensione, è invece necessario depositarlo in forma di film su un supporto inerte.

È stato messo a punto un metodo di immobilizzazione del fotocatalizzatore in modo che non venga disperso in vasca. Nello sviluppo intrapreso si è quindi scelto di depositare il fotocatalizzatore su sfere di vetro che presentano numerose proprietà interessanti. Infatti sono chimicamente inerti, hanno notevole resistenza chimica e fisica, sono relativamente trasparenti alla radiazione utilizzata per attivare la reazione e sono disponibili sul mercato ad un prezzo sufficientemente basso. La tecnica di deposizione messa a punto si basa essenzialmente sul processo sol-gel di dip-coating e consente di ottenere film con soddisfacente adesione ed uniforme distribuzione sulle sfere, buona resistenza meccanica ed ottima attività fotocatalitica.

Le sfere con fotocatalizzatore immobilizzato sono state quindi disposte all'interno del reattore fotocatalitico anulare. La soluzione reagente che può essere acqua da depurare o soluzione contenente acido ferulico, attraversa il letto fisso lambendo i film fotocatalitici sulla superficie delle sfere permettendo la reazione di ossidazione dei composti organici.

Preparazione della soluzione sol-gel contenente il precursore del biossido di titanio.

➤ Composti utilizzati:

- Tetraisopropossido di Titanio (TTIP, 97%, Aldrich)
- Isopropanolo (i-PrOH, 99%, Aldrich)
- Dietanolammina (DEA, 99%, Riedel de Haën)
- Polveri di biossido di Titanio (TiO_2 , P-25, Degusta ; HOMBIKAT UV 100, Sachtleben)
- Acqua (H_2O , demineralizzata)

➤ Per le deposizioni si è provveduto a preparare una soluzione di 500 mL secondo la seguente procedura:

1. Preparare una soluzione 0.5 M di TTIP in i-PrOH ed aggiungere successivamente DEA in quantità tali da raggiungere un rapporto molare $(\text{DEA})/(\text{TTIP}) = 4$;
2. agitare la soluzione ottenuta a T ambiente per circa 2 ore ;
3. aggiungere H_2O goccia a goccia in contemporanea vigorosa agitazione fino ad avere un rapporto molare $(\text{H}_2\text{O})/(\text{TTIP}) = 2$;
4. a questo punto introdurre lentamente polveri di biossido di Titanio (P-25; HOBIKAT UV 100) nella quantità di 40g per litro di soluzione, ancora agendo con una vigorosa agitazione per ridurre la formazione di agglomerati;
5. prima di procedere alla ricopertura delle sfere porre la soluzione appena ottenuta in ultrasuoni per un ciclo di 15 min è lasciarla poi in agitazione per almeno altre 12 ore in un contenitore chiuso.

Sono stati preparati **500 mL** di soluzione utilizzati per ricoprire circa **650g** di sferette.

Dip-coating. Rivestimento delle sferette con un film fotocataliticamente attivo

➤ **Pretrattamento delle sferette di vetro**

Al fine di migliorare l'adesione del primo strato di fotocatalizzatore è opportuno aumentare leggermente la rugosità superficiale. Le sferette di vetro vengono inizialmente mantenute in immersione (sotto cappa in una vaschetta coperta con un foglio di alluminio) per **24 h** in una soluzione al **8% di HF**. Una volta tolte dalla soluzione di acido fluoridrico le sferette vengono accuratamente risciacquate ed asciugate.

➤ **Dip coating**

La soluzione contenente il precursore di biossido di titanio, prima dell'utilizzo, viene **ultrasonicata** per un ciclo di **15 min** a temperatura ambiente.

Successivamente le sferette vengono completamente immerse nella soluzione con il precursore del film e mantenute in **immersione** per circa **30 min**, provvedendo a muoverle saltuariamente (circa ogni 10 min) al fine di favorire il contatto della soluzione con la superficie esterna di tutte le palline.



figura 6. 5 a) sferette immerse nella soluzione di deposizione; b) sgocciolamento della soluzione in eccesso

Viene rimossa la soluzione eccedente dalle sferette versandole in un imbuto ancora gocciolanti. La soluzione eccedente cola attraverso l'imbuto per effetto della semplice gravità.

Dopo **40 min** la soluzione passata dall'imbuto recuperata viene rimessa in agitazione su un agitatore magnetico, mentre le sferette, sulla cui superficie rimane comunque una certa quantità di soluzione, vengono adagiate all'interno di un tubo di vetro e messe in forno per l'**essiccamento**. Le estremità del tubo di vetro presentano due portagomma che permettono di collegarlo all'impianto dell'aria. Una permanenza in forno di 2.5 h a 150°C con flusso di aria attraverso il letto di sferette consente di completare la gelificazione.

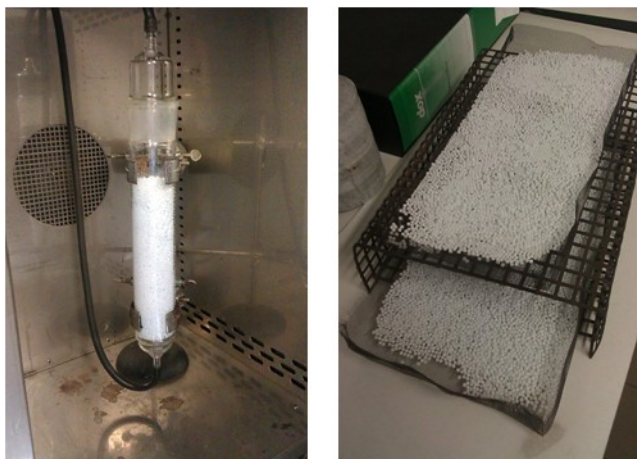


figura 6. 6 a)essiccamento in forno; b) sferette dopo la calcinazione.

Il passo successivo è il trasferimento in **muffola** per la fase di **calcinazione** in cui il biossido di titanio cristallizza nella forma di Anatasio. Le sferette vengono estratte molto delicatamente dal contenitore di vetro e distribuite in due vaschette preparate con della rete in acciaio inox. Le vaschette preparate con la rete forata favoriscono la diffusione dell'ossigeno anche negli strati inferiori e vengono inserite in muffola su di una griglia di acciaio inox a due piani.

Il forno viene programmato per raggiungere la temperatura di calcinazione che varia tra i 400 e i 600°C. La temperatura di calcinazione viene mantenuta per il tempo necessario a ossidare la parte carboniosa del gel e depositare il film di TiO_2 . Le sferette vengono lasciate raffreddare lentamente a muffola chiusa fino a che non hanno raggiunto una temperatura di circa 50°C. La fase di calcinazione così descritta impiega complessivamente 16-24h.

Vi è da osservare che se il tempo di calcinazione è troppo breve e/o se lo strato di sferette in muffola è troppo spesso, le sostanze organiche contenute nel precursore (il tetraisopropossido) non si ossidano completamente. Il leggero imbrunimento di alcune sferette è indice che l'ossidazione non è stata completa, in quanto un film calcinato perfettamente deve apparire di colore bianco leggermente opaco.

Nel processo di produzione delle sferette sono state realizzate 6 deposizioni complete :essiccamento e calcinazione.

Vi è da notare che la calcinazione a temperatura relativamente alta (600 °C e 550 °C) può dare la trasformazione di parte dei cristalli di anatasio in cristalli di rutilo che sono di regola meno attivi fotocataliticamente. Tuttavia il trattamento a più alta temperatura consente di ottenere uno strato più compatto e migliore adesione contribuendo a migliorare le proprietà meccaniche del film. Infatti le prime calcinazioni vengono effettuate a temperature più elevate(600-550°C) mentre le successive sono fatte a temperature relativamente più basse ($400^{\circ}C < T_{calc} < 500^{\circ}C$)

La procedura di deposizione appena descritta, è stata applicata variando:

- a) il tipo di polveri disperse nel gel (polveri di Merck o miscela di polveri Hombikat-Degussa) variando quindi le proprietà ottiche delle polveri disperse nel sol-gel;
- b) le dimensioni del supporto (diametro sfere: 3÷4mm) all'aumentare del diametro delle sfere diminuisce la quantità di fotocatalizzatore nel reattore, ma contemporaneamente si avrà una distribuzione della radiazione più uniforme visto che calerà lo spessore ottico.
- c) sono stati condotte prove con due reattori fotocatalitici che differiscono per lo spessore dell'anulo (4.75mm o 8 mm): cambia il volume del reattore e la distribuzione della luce al suo interno.

Nella seconda parte di questa tesi vedremo gli esperimenti effettuati per valutare l'attività catalitica del fotocatalizzatore supportato nei reattori anulari con l'utilizzo.

Per quanto riguarda la produzione di vanillina sono state utilizzate le sfere con fotocatalizzatore depositato, variando come detto le dimensioni delle sfere, del reattore e il tipo di catalizzatore in polvere utilizzato. Gli esperimenti sono stati effettuati anche al variare delle condizioni operative: la concentrazione iniziale del substrato e in alcuni casi la temperatura.

Vediamo il confronto tra gli esperimenti effettuati al variare delle dimensioni delle sfere, rimandando all'appendice I per i risultati degli esperimenti: prove 12-17.

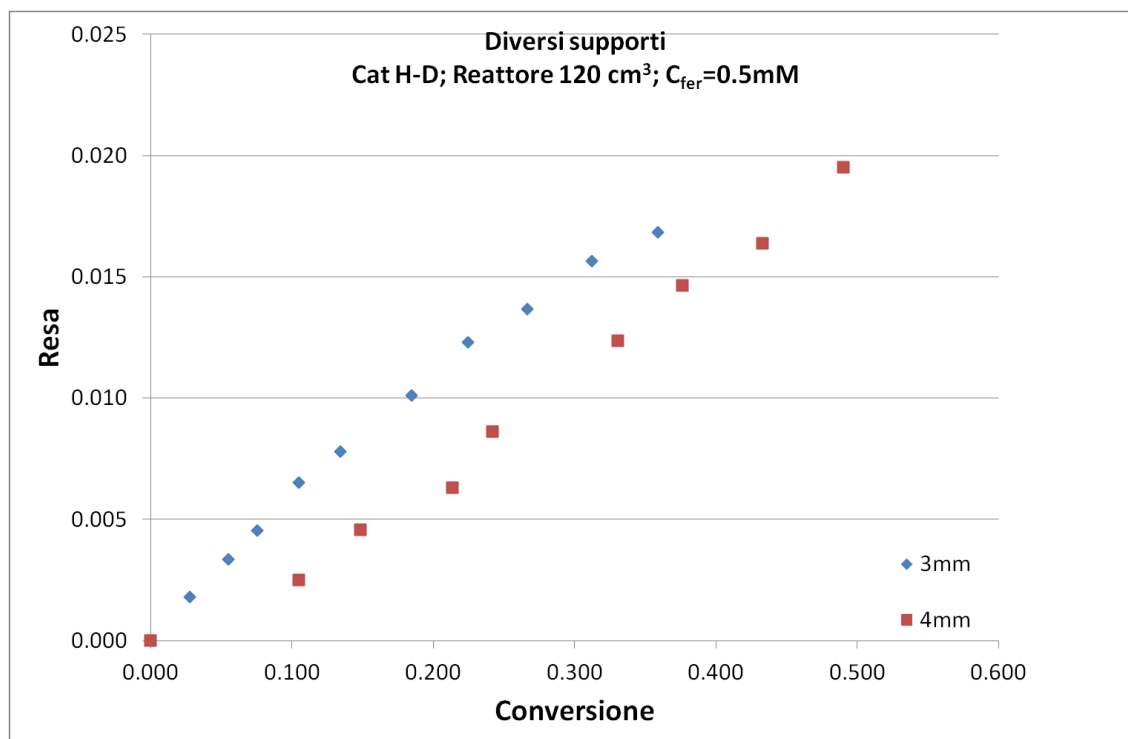


figura 6. 7 Confronto resa al variare delle dimensione del supporto del catalizzatore

si osserva che la resa maggiore a parità di conversione si ottiene per le sfere con diametro minore. Così come possiamo vedere dai valori iniziali di reazione:

	Velocità iniziale di formazione di vanillina (mmol/h)	Velocità iniziale di scomparsa del substrato (mmol/h)	Selettività
supporto 3mm	0.0027	-0.0412	6.5%
supporto 4mm	0.0031	-0.1121	2.8%

tabella 6. 7

Vediamo quindi la resa al variare delle dimensioni del reattore variando, come detto varia la dimensione dell'anulo:

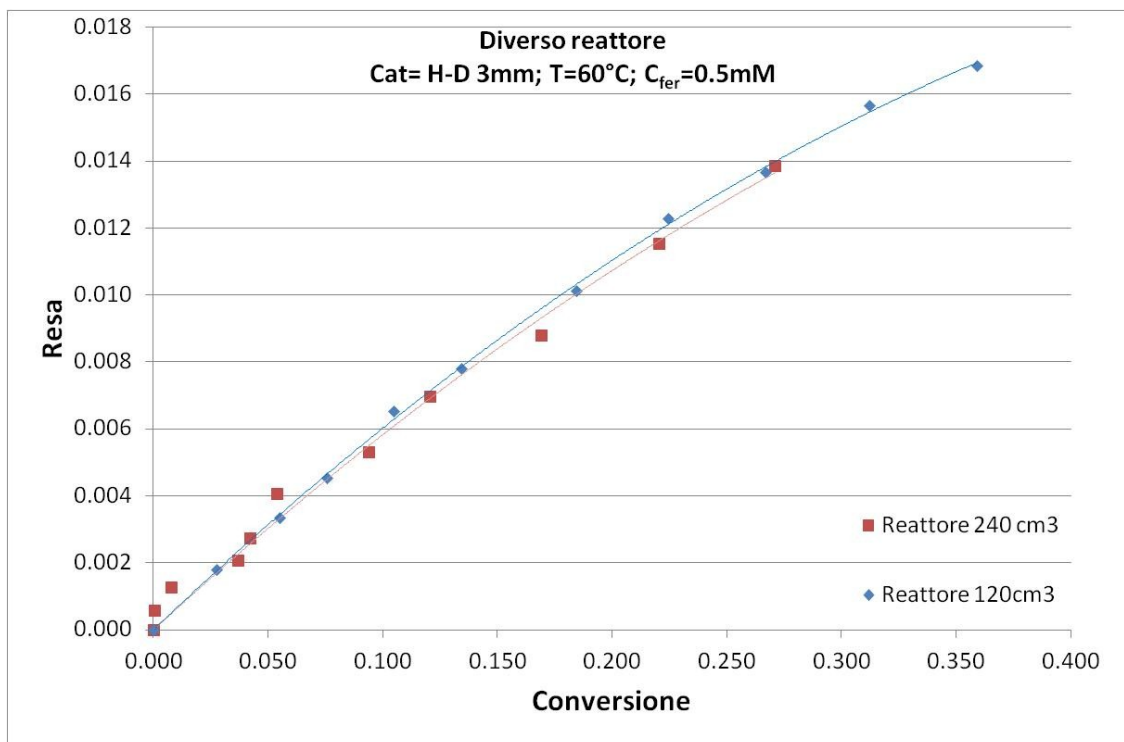


figura 6. 8 Confronto resa al variare delle dimensione dell'anulo del reattore

non si hanno variazioni sostanziali , questo probabilmente perché lo spessore ottico è comunque molto elevato, infatti in entrambi i casi l'intensità luce uscente è molto bassa ($I \leq 1 \text{ W/m}^2$ e $I \leq 0.1 \text{ W/m}^2$)

Valutando infine l'effetto delle tipo di polveri immobilizzate con il metodo sol gel otteniamo il grafico:

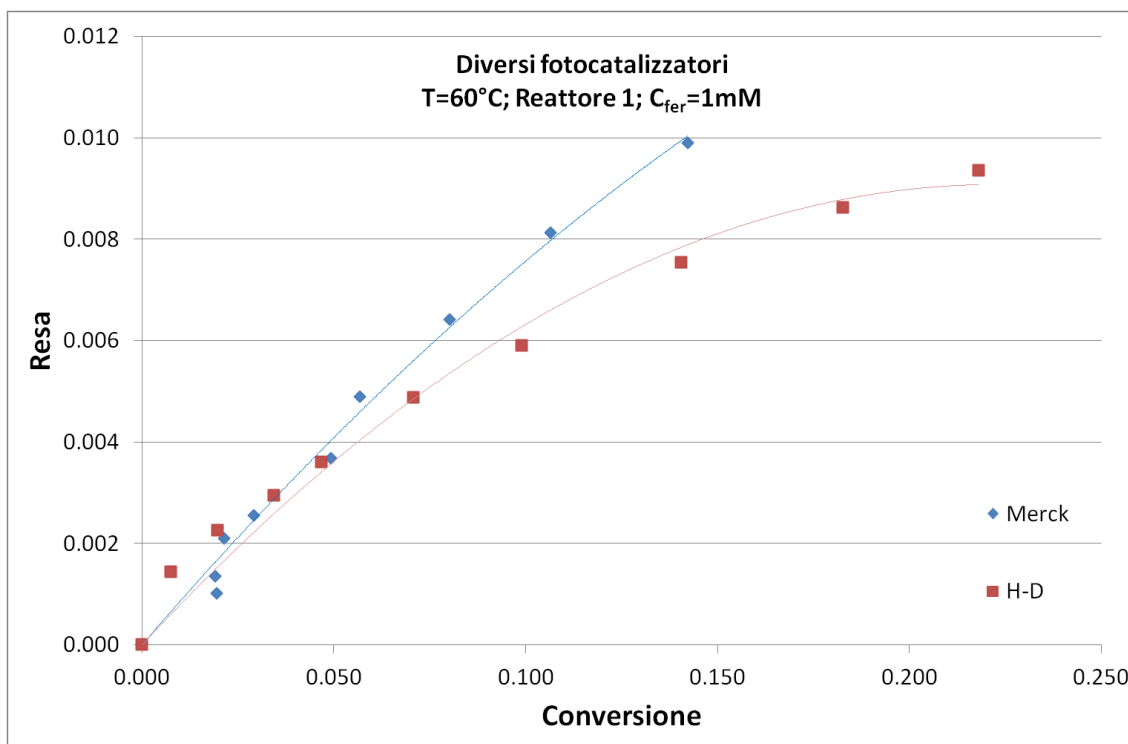


figura 6. 9 Confronto resa al variare delle polveri disperse nel sol gel

Anche in questo caso si vede che la selettività iniziale varia poco seppure con l'avanzare della reazione come per la reazione slurry, la resa con polveri Merck diventa superiore a quella delle polveri Hombikat e Degussa.

Infine vediamo a confronto la resa ottenibile con il fotocatalizzatore immobilizzato e il fotocatalizzatore slurry

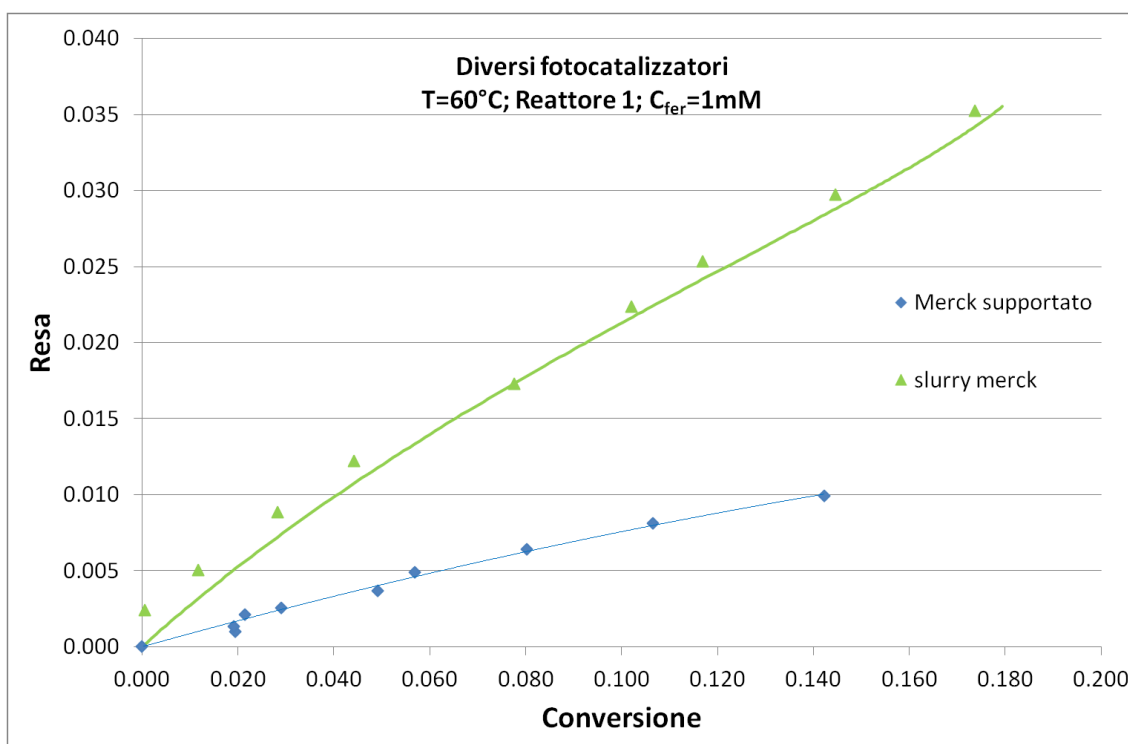


figura 6. 10 Confronto tra fotocatalizzatore slurry e catalizzatore supportato.

Risulta evidente dall'immagine che la resa ed in particolare la selettività del processo con fotocatalizzatore slurry è nettamente superiore a quella del fotocatalizzatore immobilizzato sulle sferette di vetro. Anche se le polveri di fotocatalizzatore immobilizzato sono dello stesso tipo, la selettività scende notevolmente a causa della calcinazione che permette di immobilizzare il TiO_2 ma probabilmente ne modifica le proprietà.

	Velocità iniziale di formazione di vanillina (mmol/h)	Velocità iniziale di scomparsa del substrato (mmol/h)	Selettività
Merck slurry	0.00724014	-0.02531074	28%
Merck supportato	0.0019262	-0.0186754	10%

tabella 6. 8

Oltre al tipo di catalizzatore è stato valutata come varia la resa variando la concentrazione di fotocatalizzatore nello slurry. Dati i risultati precedenti si è concentrata l'attenzione sull'utilizzo di polveri di merck che danno la selettività maggiore:

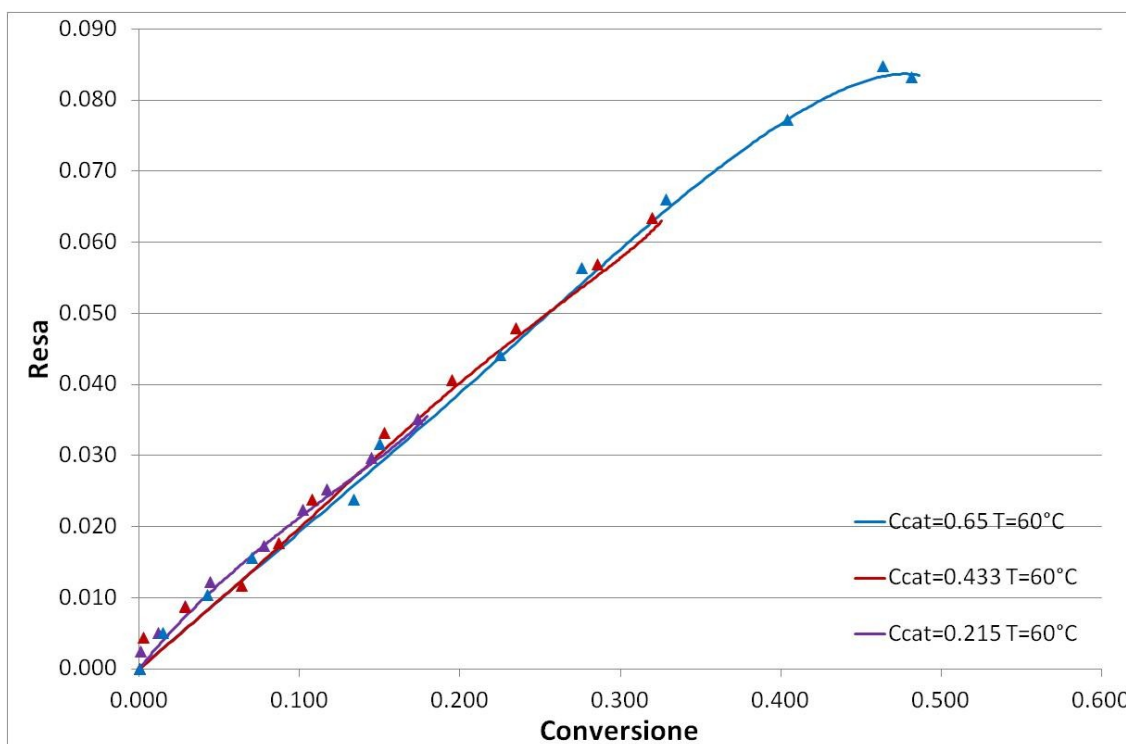


figura 6. 11 reazioni di fotocatalisi al variare della concentrazione di catalizzatore con $C_{ac,fer, iniziale} = 1 \text{ mM}$ e $T = \text{cost}$

Si può vedere che variando la concentrazione di catalizzatore e mantenendo le stesse condizioni operative, e tempo di reazione costante, non varia la selettività reazione in quanto la pendenza della retta resta costante ma solo la conversione, quindi la velocità di reazione.

Infine è stato valutato l'effetto della temperatura sulla resa mantenendo costanti gli altri parametri. L'esperimento effettuato a diverse concentrazioni di catalizzatore ha dato risultati diversi. Cioè a temperature diverse si hanno comportamenti diversi variando lo spessore ottico

Il fatto che la temperatura abbia poco effetto sulla selettività o che addirittura aumenti la selettività è un aspetto che agevola l'integrazione del processo con la pervaporazione per la quale è preferibile lavorare a temperature più alte.

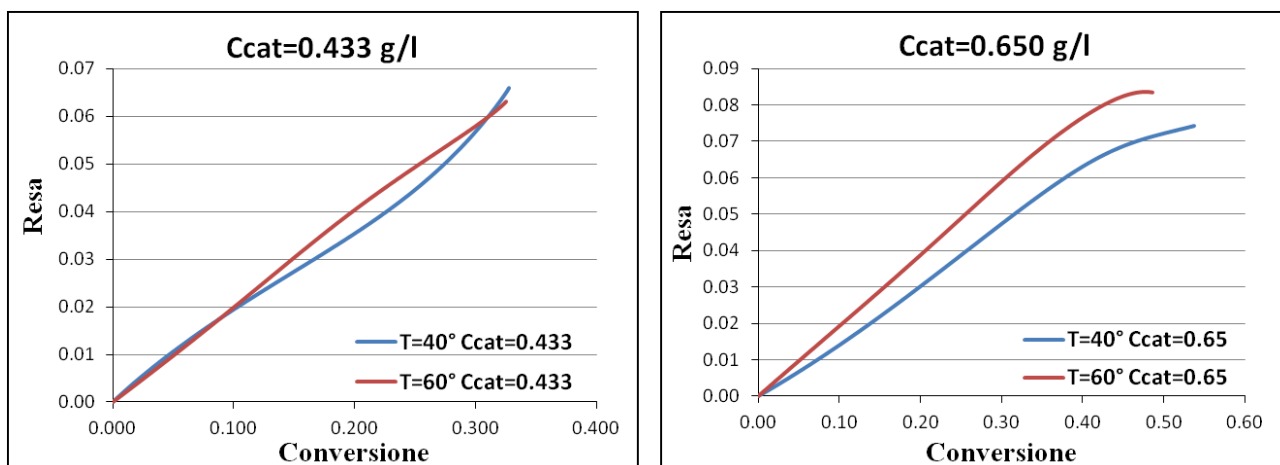


figura 6. 12 a)resa in funzione della conversione al variare di T per Ccat=0.433; b)resa in funzione della conversione al variare di T per Ccat=0.650

6.1.3. Concentrazione iniziale del substrato

Dalle prove al variare della concentrazione del substrato(Prove in appendice I prove 23,24 e 25) si vede che la cinetica di reazione (fig6.13) segue un andamento di tipo lagmuir- hinselwood, come era già stato anticipato nel capitolo 1.

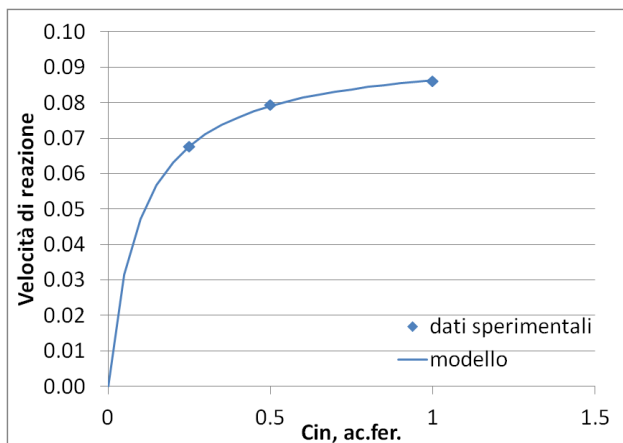


figura 6. 13 reazioni di fotocatalisi con $C_{Ac.Fer,in}$ che varia da 0.25 a 1mM(T=50°C $C_{cat}=0.433$ reattore slurry 120cm³ tempo di reazione 6.5 ore.

Dall'analisi dei dati iniziali è possibile ottenere i valori delle costanti $R_{max} = 0.095$ $K_m=0.101$ dell'equazione:

$$R = R_{max} \frac{C}{K_m + C} \tag{6.1}$$

Come di può vedere poi dalla prime dal grafico c'è una ottima corrispondenza tra il modello e i punti sperimentali.

Valutando invece la resa della vanillina come fatto per gli altri parametri

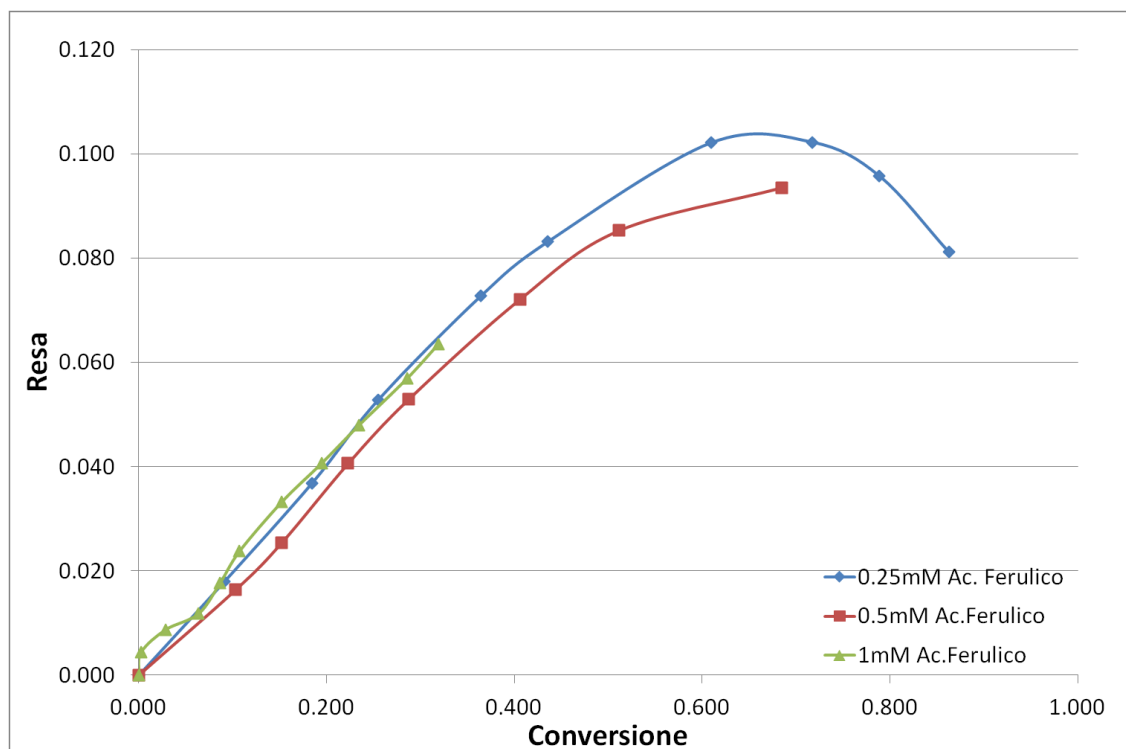


figura 6. 14 reazioni di fotocatalisi con $C_{Ac.Fer,in}$ che varia da 0.25 a 1mM ($T=50^{\circ}C$ $C_{cat}=0.433$ reattore slurry $120cm^3$ tempo di reazione 6.5 ore.

Si nota che anche variando la concentrazione del substrato la selettività iniziale della reazione resta pressoché costante. La curva della resa presenta un massimo nel caso della concentrazione iniziale minima, in questo caso la conversione di acido ferulico supera il 70% e la velocità di ossidazione dei prodotti diventa significativa.

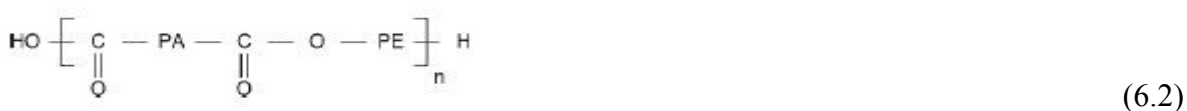
6.2. Produzione e caratterizzazione delle membrane

Le membrane utilizzate in questo lavoro non sono membrane commerciali ma sono state prodotte in laboratorio. La produzione delle membrane è un aspetto importante del processo di separazione. Sia per il processo di pervaporazione sia per quello di dialisi sono state utilizzate membrane in Poly Ether-Block-Amide (PEBA).

In letteratura si possono trovare diversi studi effettuati sul PEBA. Riferimenti a membrane in questo materiale si possono trovare fin dagli anni '90 (48) ,e ne viene messa in risalto l'elevata permeabilità agli idrocarburi aromatici. Successivi studi hanno dimostrato buoni risultati anche per la separazione della vanillina, anch'essa un'aldeide fenolica (29).

Proprietà del polimero

PEBA è l'acronimo di poly(ether-block-amide) ed è il nome generico assegnato ad una classe di elastomeri termoplastici. Questi elastomeri presentano una catena lineare a blocchi di poliammide rigida e polietere flessibile. La formula generale è qui di seguito rappresentata:



Dove PA indica la poliammide e PE sta per polietere. Analisi ai raggi-x permettono di determinare una fase cristallina di PA immersa in una fase amorfa di PE e PA.

Detto questo è interessante notare che maggiore è la concentrazione di PE, maggiore sarà la permeabilità della membrana, a parità di spessore (29). Questo fenomeno può essere parzialmente correlato alle condizioni di lavoro, infatti per la pervaporazione si lavora a temperature più alte della T_g del PE. Si può così concludere che il PE darà alle membrane le caratteristiche di permeabilità mentre la PA è responsabile principalmente per le caratteristiche meccaniche.

Questo copolimero può essere idrofilo o idrofobo al variare della concentrazione del polietere in esso contenuto. Il polimero idrofobo è quello che presenta un'alta selettività per l'estrazione di composti organici aromatici dall'acqua.

Le membrane utilizzate sono prodotte in laboratorio utilizzando **PEBAX 2533 SA 01** e **PEBAX 3533 SA 01** fornito dalla Arkema in forma di granuli.

Riportiamo qui di seguito alcune delle principali caratteristiche fornite dalla Arkema. È possibile, inoltre trovare in letteratura diverse analisi effettuate su questo materiale.

Caratteristiche principali	PEBAX 2533	PEBAX 3533
Densità	1g/cm ³	1g/cm ³
Temperatura di fusione	134°C	144°C
Prova trazione(ASTM D 638)	32Mpa	39Mpa
Assorbimento di acqua	1.2%	1.2%

tabella 6. 9

Una caratteristica non trascurabile dei polimeri è la temperatura di transizione vetrosa. La possibilità del polimero di lavorare al di sopra della temperatura di transizione vetrosa implica una maggiore mobilità delle catene polimeriche che favorisce quindi la permeazione durante la pervaporazione. A tal proposito vediamo un'analisi al DTA(analisi termica differenziale) che permette di determinare alcune proprietà del PEBA. (49)

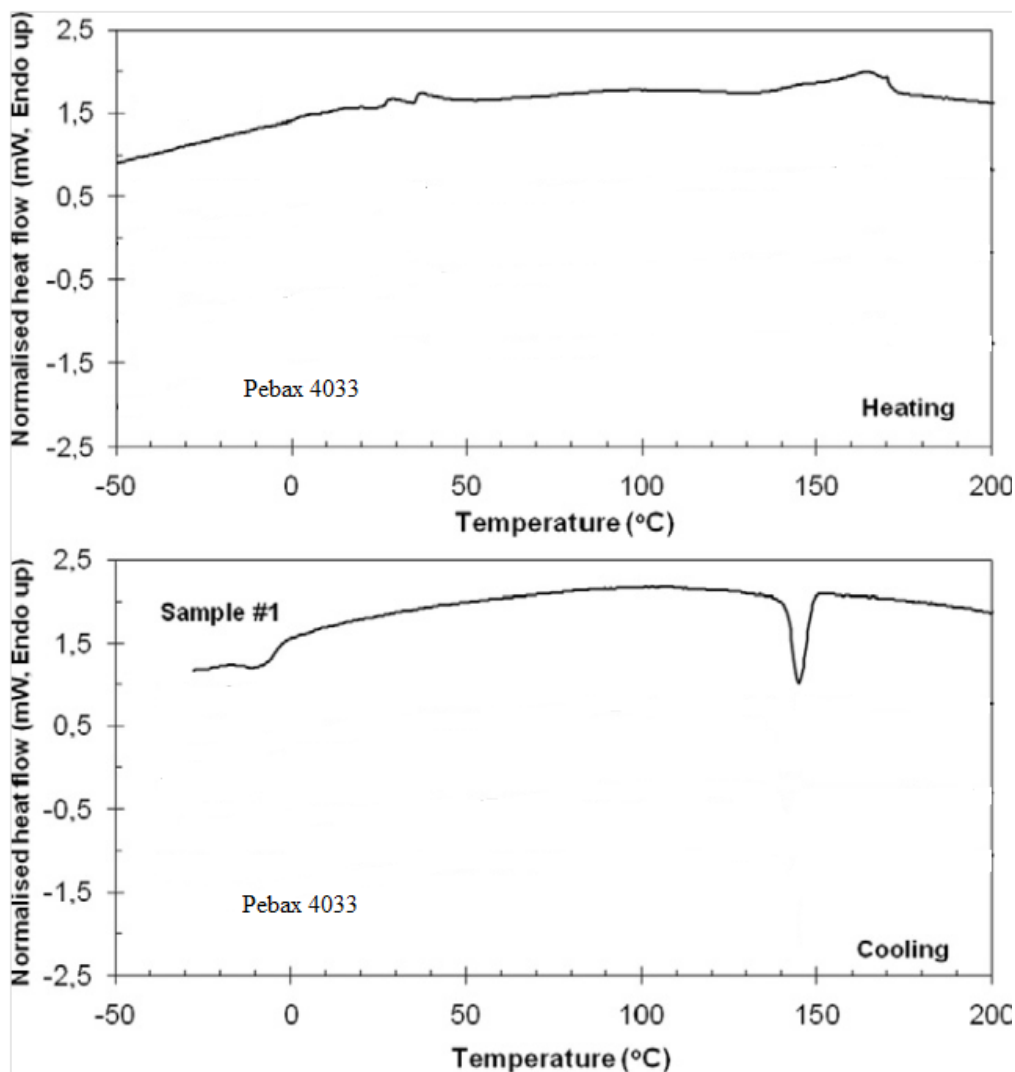


figura 6. 15 a)Analisi DTA del PEBA in riscaldamento; b) Analisi DTA del PEBA in raffreddamento

Nella fase di riscaldamento, si osserva lo scioglimento del PE a 25 °C e per la PA si va a 165°C. Nel raffreddamento si possono notare due fasi di cristallizzazione distinte per i segmenti di PA a 145°C e per i segmenti di PE a -10°C.

I risultati appena riportati differiscono leggermente da quanto riportato in altri testi dove si può trovare l'analisi termica per il pebax2533 (50). Si può comunque affermare che la temperatura di lavoro degli esperimenti effettuati in laboratorio è maggiore della temperatura di transizione vetrosa.

Preparazione delle membrane

Per la stesura delle membrane, si scioglie il polimero a nostra disposizione in una miscela di solventi. Il PEBAX è posto in una beuta con il solvente, il tutto viene quindi messo su agitatore magnetico a 70°C per almeno 24 ore, per dar modo alle catene polimeriche di districarsi. Ottenuta così una soluzione polimerica omogenea, si blocca l'agitatore e si lascia la soluzione al caldo per eliminare eventuali bolle di aria intrappolate nella soluzione.

Data la soluzione polimerica priva di bolle di aria si può procedere alla stesura della membrana. Per la stesura del film polimerico sono state utilizzate due diversi metodi.

Il primo metodo utilizza un applicatore di film automatico; un casting knife (coltello per la stesura); e lastre di vetro. La velocità di applicazione può influire sul risultato del film asciutto per questo motivo si usa l'applicatore di film automatico Byko-drive che trasmette un movimento costante e uniforme al coltello per la stesura della membrana migliorando l'uniformità delle applicazioni.



figura 6. 16 Applicatore di film automatico, Byko-drive.

L'applicatore è provvisto di un piatto da vuoto che permette il posizionamento di una lastra di vetro immobilizzata per effetto del vuoto creato sul piano di appoggio eliminando effetti di trascinamento del supporto durante la stesura della membrana. Le lastre di vetro 20x28x0.3cm vengono riscaldate in forno prima di procedere con la stesura, per favorire la formazione di un film denso a ridosso della superficie.

Il casting knife della BYK-Gardner, con larghezza della lama di 16,5cm, permette di scegliere lo spessore della soluzione polimerica depositata tra 0÷15000 μ m con incrementi di 10 μ m.



figura 6. 17 Casting knife della BYK-Gardner

Effettuata la stesura del film di soluzione polimerica si lascia evaporare il solvente mettendo la lastra di vetro con il film in forno a 70°C per 24h. Evaporato il solvente si immerge il vetro in una vasca contenente acqua demineralizzata per favorire la separazione della membrana dal vetro.

Nelle diverse membrane preparate si è variato lo spessore del film polimerico variando l'altezza del coltello ed è stata variata anche la concentrazione del polimero nella soluzione polimerica.

La concentrazione del polimero è stata variata tra l'8.5% e il 15% in peso della soluzione polimerica. Queste frazioni in massa possono essere facilmente trasformate in frazioni volumetriche, con le opportune approssimazioni.

Conoscendo la densità del polimero e dei solventi si può vedere che la concentrazione volumetrica del polimero può essere calcolata come:

$$C_{vol} = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{m_p / \rho_p}{m_p / \rho_p + m_s / \rho_s} = \frac{m_p / m_s \cdot 1 / \rho_p}{m_p / m_s \cdot 1 / \rho_p + 1 / \rho_s} \quad (6.3)$$

Si indica con V il volume, m i valori della massa mentre con ρ indichiamo i valori di densità. I pedici s indicano i valori del solvente, mentre i pedici p indicano i valori relativi al polimero secco. Data la concentrazione in volume del polimero nella soluzione polimerica e dallo spessore del film è possibile stimare lo spessore della membrana dopo l'evaporazione del solvente. Il film secco verrà comunque misurato utilizzando un micrometro a piatti della Mitutoyo.



figura 6. 18 Micrometro mitutoyo utilizzato per misurare lo spessore delle membrane. Disk-micrometer 323

Aumentando la concentrazione del polimero nella soluzione polimerica si riesce a variare la viscosità della soluzione. Soluzioni polimeriche più viscosi sono state preparate principalmente per ridurre l'effetto di bordo del film polimerico che dopo la stesura tende ad espandersi sulla superficie di vetro, facendo perdere alla membrana uniformità.

Per concentrazioni del 20% si hanno problemi nello sciogliere il polimero, infatti si osservano dei cluster oltre questa concentrazione. Non è conveniente superare il 15% ponderale del polimero in soluzione polimerica.

Per ottenere membrane con spessore del film secco superiore ai 100 μ m è stato necessario sviluppare un secondo metodo per la stesura delle membrane.

Il secondo metodo utilizzato per preparare le membrane utilizza una petri di vetro con un diametro, $D_{petri} = 108$ mm. La petri viene scaldata a 70°C, e coperta con un coperchio in plexiglass creato ad hoc per coprire la petri durante l'iniezione della soluzione polimerica. Il coperchio è forato e il foro è posizionato sul centro della petri. La soluzione polimerica prelevata con una pipetta volumetrica viene iniettata attraverso il foro. In questo modo la soluzione polimerica non evapora

immediatamente ed è possibile coprire l'intero diametro della piatto. Viene quindi rimosso il coperchio e la petri viene messa in muffola a 70°C dove il solvente evapora.

I solventi utilizzati sono isopropanolo e n-butanolo in un rapporto 3:1 in peso.

Proprietà	isopropanolo	n-butanolo
Formula chimica	CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
Mw(g/mol)	60.10	74.12
Densità(g/cm ³)	0.78	0.81
Temperatura di ebollizione (°C)	82.3	117.3
Viscosità (cP)	1.94	2.54
Solubilità (% peso)		
In acqua	∞	7.7
Acqua in	∞	20.10
Tensione superficiale (mN/m)	20.93	24.57
Temperatura critica (°C)	235.2	289.93
Pressione critica (kPA)	4760	4413

tabella 6. 10

Il n-butanolo è un solvente migliore dell'isopropanolo per sciogliere il PEBA. L'isopropanolo non riesce a sciogliere il polimero completamente; ma il n-butanolo presenta inconvenienti diversi a seconda della tecnica che si utilizza per la stesura della membrana:

- nel caso di membrane prodotte per inversione di fase con evaporazione del solvente, il n-butanolo essendo meno volatile dell'isopropanolo, rende necessario tempi più lunghi per l'essiccazione della membrana;
- nel caso di membrane prodotte per inversione di fase utilizzando l'acqua come non solvente per estrarre il solvente, notiamo che il n-butanolo non è completamente miscibile in acqua e ha una tensione superficiale maggiore rispetto all'isopropanolo, il che rallenta i fenomeni diffusivi tra solvente e non-solvente. (51)

In questo lavoro è stata valutata la possibilità di produrre membrane sia facendo evaporare il solvente sia utilizzando l'acqua per l'estrazione del solvente. Tuttavia non è stato possibile produrre membrane sufficientemente resistenti con questo secondo metodo, quindi tutte le prove riportate fanno riferimento a membrane ottenute facendo evaporare il solvente.

Caratterizzazione delle membrane

Nel capitolo 3 è stato ampiamente discusso quali sono le proprietà delle membrane che intervengono nella pervaporazione. In questo paragrafo vengono riportati i risultati sperimentali in termini di flussi e si fattore arricchimento.

Gli esperimenti valutano il comportamento della pervaporazione al variare dello spessore della membrana e delle condizioni operative in termini di $C_{i,alimentazione}$, di temperatura e di pH.

Senza riprendere nello specifico le equazioni precedentemente descritte definiamo il flusso di permeato, J , calcolato sperimentalmente come $J = m/A * t$, dove m è il quantità di permeato, A è l'area della membrana, t il tempo di pervaporazione; e il fattore di separazione, $\alpha = (C_x/C_y)_{permeato} / (C_x/C_y)_{alimentazione}$. Indichiamo con C la concentrazione molare dei composti da separare. Il pedice x fa riferimento al componente organico per il quale voglio valutare la selettività, rispetto ad un secondo composto con pedice y di riferimento. Infine vediamo come fattore di separazione il fattore di arricchimento $\beta_i = c_{i,P} / c_{i,F}$, dove $C_{i,P}$ è la concentrazione del composto i -esimo nel permeato e $C_{i,F}$ è la concentrazione nell'alimentazione.

6.2.1. Pervaporazione

Abbiamo visto in letteratura, (29) come le membrane in PEBA possono essere utilizzate con ottimi risultati per la pervaporazione. Per valutare il comportamento di questa tecnologia e delle membrane prodotte in laboratorio, sono stati effettuati diversi esperimenti in laboraorio.

Fin dai primi esperimenti si è visto che la pervaporazione è estremamente selettiva per la vanillina nelle normali condizioni operative a cui si sono effettuati gli esperimenti. A tal proposito vediamo nelle figure 6.19 i cromatogrammi ottenuti dall'analisi delle soluzioni a lato retentato e a lato permeato.

Risulta evidente dalle analisi che gli unici composti in grado di permeare attraverso la membrana con un fattore di arricchimento maggiore di 1 sono: la vanillina e il 2-methoxy-4-vinylphenol (oppure 4 vinyl guanaco, 4VG). Si ottiene per la vanillina un fattore di arricchimento ≈ 4.2 e un valore molto maggiore (>150) si ottiene per per 2-methoxy-4-vinylphenol. Ricordiamo che il 4VG si ottiene dalla degradazione spontanea dell'acido ferulico a temperature maggiori di 50°C .

In base a questi risulti ci si è concentrati nei successivi esperimenti nella caratterizzazione delle membrane utilizzando soluzioni di sola vanillina e di acido ferulico. Avendo quindi due soli composti (ed eventualmente il 4VG) si è preferito utilizzare il fattore di arricchimento come parametro per caratterizzare la selettività del processo.

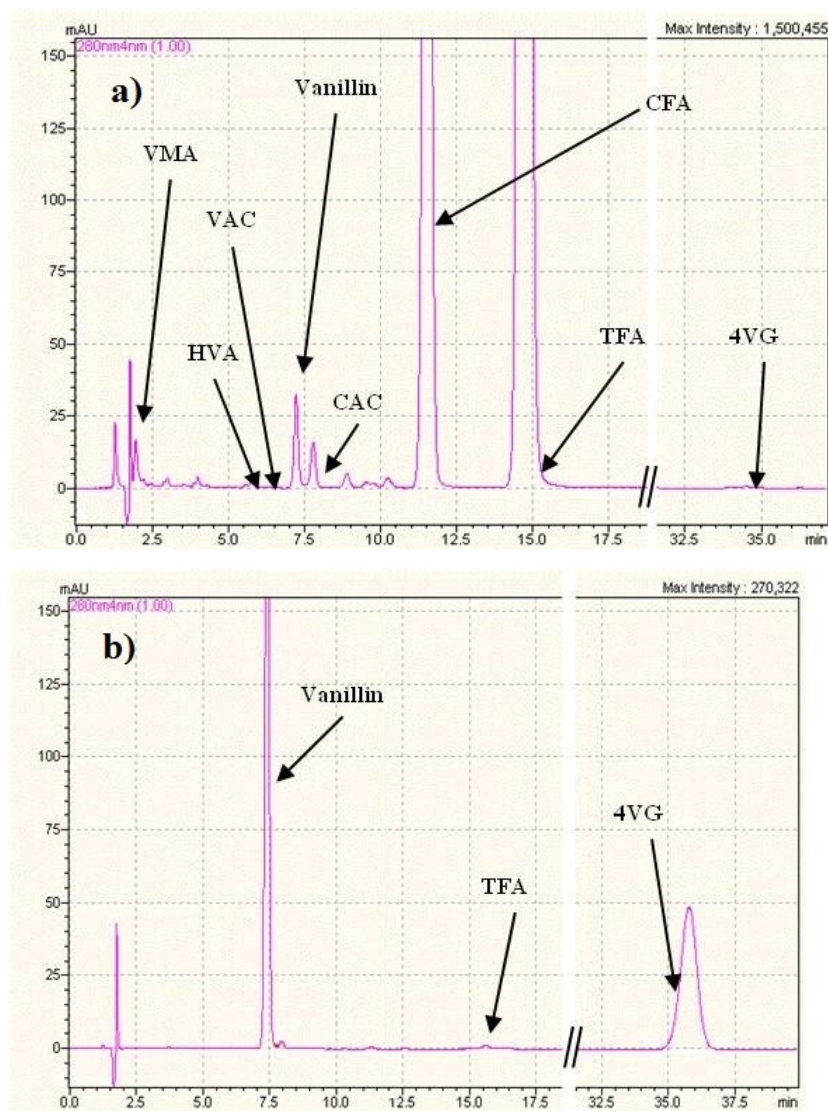


figura 6. 19 cromatogrammi HPLC: (a) alimentazione (soluzione reagente dal reattore fotocatalitico dopo 2 ore di reazione. b) permeato allo stesso tempo. VMA, Vanillylmandelic acid; HVA, homovanillic acid; VAC, vanillic acid; CAC, caffeic acid; CFA, cis-ferulic acid; TFA, trans-ferulic acid; 4VG, 4-vinyl guaiacol. The other peaks are unknown. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, permeate pressure = 2 mbar, $l = 40\text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH} = 5.5$.

La pervaporazione di soluzioni acquose contenenti vanillina, i suoi precursori ed eventualmente altri prodotti di reazione sono stati già studiati in letteratura, sia utilizzando membrane in PEBA (29) (52), sia utilizzando membrane in POMS(Polyhedral Oligomeric Metallo-Silsesquioxane) (37) In queste ricerche sono stati osservati comportamenti interessanti, come una relativa indipendenza del flusso della vanillina dallo spessore, della membrana, δ , mentre il flusso di acqua decresce significativamente con l'aumento di δ . Si osserva inoltre un andamento esponenziale con la temperatura. Infine Brazinha et al. (37) hanno suggerito che il pH gioca un ruolo importante nel limitare la permeazione dei reagenti e dell'acido vanillico.

Su queste basi ci si aspetta che lo spessore della membrana, la temperatura, il pH, oltre che le concentrazioni dei composti al lato retentato, influenzino il flusso e il fattore di arricchimento. Andiamo pertanto a studiare i loro effetti sulla pervaporazione.

a) Effetto della concentrazione di alimentazione

Il primo parametro che andiamo a valutare è la concentrazione della vanillina in alimentazione. In questi esperimenti si lavora con concentrazione di vanillina variabile al lato retentato, preparando 0.5L di soluzione che viene poi ricircolata per la durata dell'esperimento. Dati i volumi in gioco si può approssimare la concentrazione della vanillina in alimentazione costante, la temperatura di lavoro è fissata a 60°C.

Per avere un termine di paragone riportiamo i risultati trovati in letteratura, grafico in fig 6.20 :

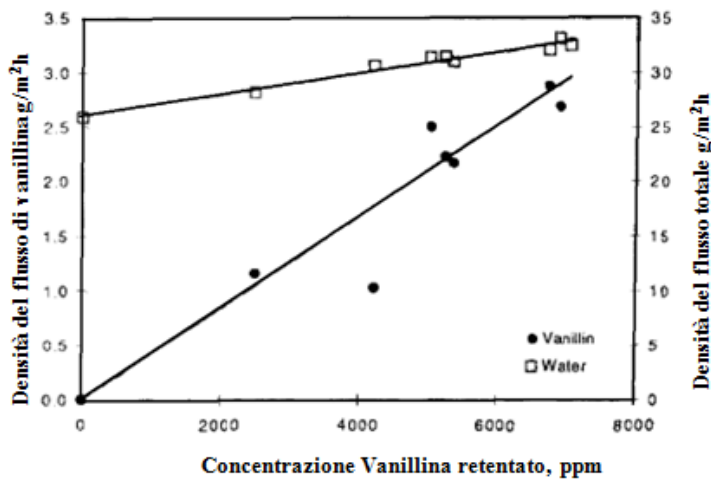


figura 6. 20 Dipendenza della densità di flusso di vanillina e acqua dalla concentrazione dell'alimentazione (29)

Qui di seguito invece vediamo i risultati ottenuti in laboratorio al variare della concentrazione di alimentazione, utilizzando due diverse membrane che differiscono per lo spessore δ .

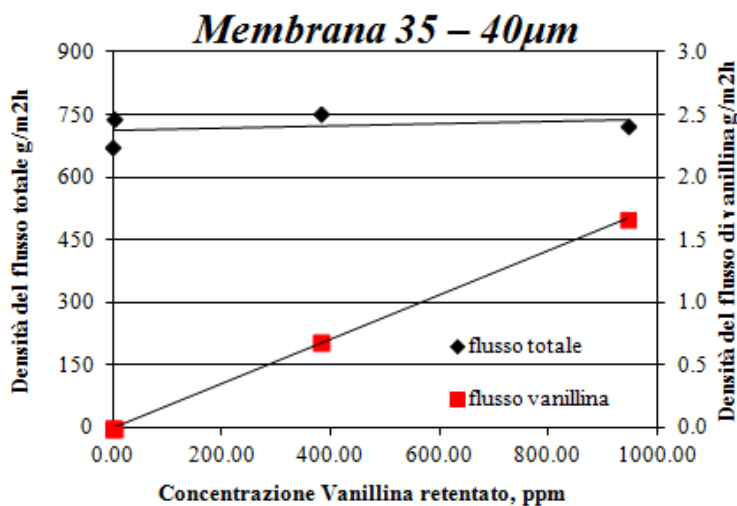


figura 6. 21 Flusso di vanillina e flusso totale per la membrana con spessore 40µm, T=60°C.

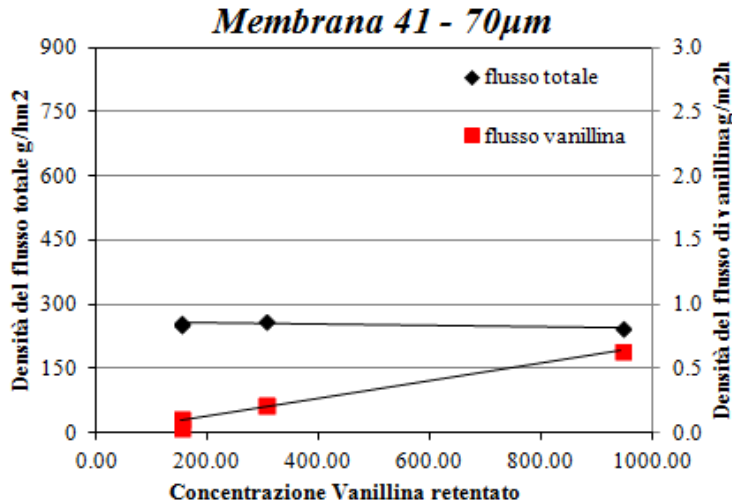


figura 6. 22 Flusso di vanillina e flusso totale per la membrana con spessore 70µm, T=60°C

Vediamo nelle figure 6.21 e 6.22 i flussi di vanillina e il flusso totale di acqua e vanillina al variare della concentrazione di vanillina in ingresso; mantenendo costante la temperatura e lo spessore della membrana.

Il flusso di vanillina aumenta linearmente all'aumentare della C_{val} lato retentato, mentre il flusso totale aumenta di poco, questo aumento è imputabile ad un effetto di swelling dovuto alla maggiore concentrazioni di vanillina.

Si nota inoltre come al variare dello spessore della membrana cambiano i flussi ma si mantiene il comportamento lineare rispetto alla forza motrice.

Infine riportiamo che il valore del fattore di arricchimento non varia al variare della concentrazione di alimentazione, ma varia al variare dello spessore della membrana: per membrana 35 ($\delta=40\mu\text{m}$) si ha $\beta \cong 2.5$, mentre per la membrana 41 ($\delta=70\mu\text{m}$) si ha $\beta \cong 3.1$. Vedremo in seguito il comportamento dei flussi e del fattore di arricchimento al variare dello spessore della membrana.

b) Effetto della temperatura

È stato quindi studiato l'effetto che ha la temperatura, mantenendo costanti δ e $C_{in, van}$.

Dai dati sperimentali si osserva come sia il flusso totale che il flusso di vanillina hanno un andamento esponenziale al variare della temperatura. In un modello di tipo Arrhenius si può stimare l'energia di attivazione per la pervaporazione dell'acqua e della vanillina

$$J_i = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (6.4)$$

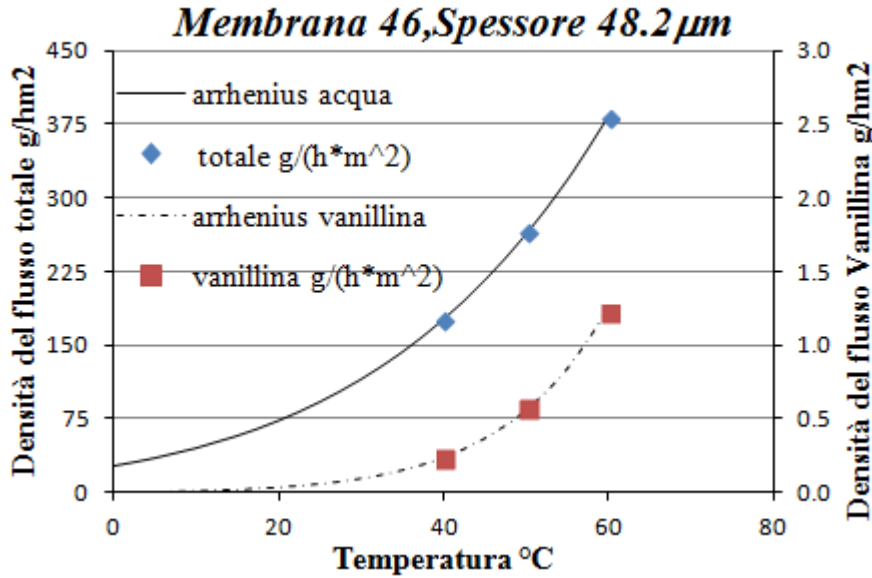


figura 6. 23 Flussi di pervaporazione al variare della temperatura $C_{van} 900\text{mg/L}$, $\delta=48.2$

Con questo modello si ottiene una energia di attivazione per l'acqua di 33kJ/mol. Mentre per la vanillina si è stimato un valore di 58kJ/mol, valori confrontabili con i valori trovati in letteratura in cui l'energia di attivazione della vanillina è stimata in 60kJ/mol mentre per l'acqua la stima in letteratura è di 40kJ/mol.

L'energia di attivazione della vanillina è quindi maggiore dell'energia di attivazione dell'acqua. Per cui sia il flusso di vanillina che il fattore di arricchimento aumenteranno con la temperatura.

Si fa notare che la variazione del flusso di vanillina con la temperatura è simile alla variazione della tensione di vapore dello stesso composto. Questo aspetto suggerisce che il processo di pervaporazione sia limitato dall'equilibrio all'interfaccia tra la membrana e il vapore permeato.

Inoltre val la pena sottolineare che il reattore fotocatalitico con pervaporazione può tollerare temperature più alte di quelle che può sopportare un bioreattore con pervaporazione, l'aumento di temperatura migliora le prestazioni della pervaporazione senza complicare la reazione fotocatalitica.

c) Effetto dello spessore della membrana, δ

In letteratura viene riportato che la pervaporazione di alcuni aromatici, in membrane di PEBA, avviene con piccoli gradienti di concentrazione (53). Questo modello implica che ci sia un equilibrio direttamente tra il retentato e il vapore permeato. È quindi possibile scrivere:

$$P_{van} = P_{permeate} \times y_{van} = P_{van}^* \times \gamma_{van} \times x_{van} \quad (6.5)$$

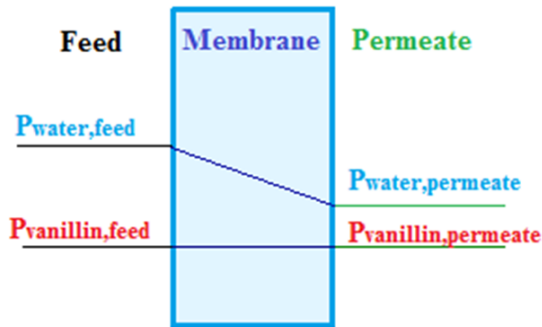


figura 6. 24 Comportamento della pressione parziale attraverso la membrana di PEBA. In base a (53)

In base a questa teoria, è possibile che i composti aromatici siano in grado di diffondere facilmente attraverso la membrana, ma che la loro evaporazione nel permeato sia trascurabile poiché la loro concentrazione nel vapore permeato è molto bassa a causa dell'equilibrio all'interfaccia membrana-permeato. Per verificare tale tesi, sono necessari dati sulla tensione di vapore.

Nella figura 6.25 vediamo i risultati di letteratura del flusso di vanillina al variare di δ .

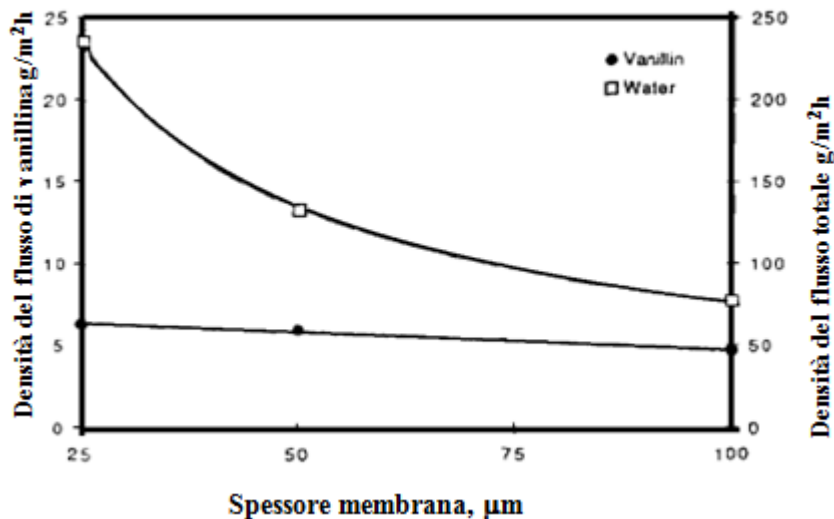


figura 6. 25 Dipendenza della densità di flusso di vanillina e acqua dalla concentrazione dell'alimentazione (29)

Un comportamento simile è stato ottenuto sperimentalmente come si può vedere dalla figura 6.26 dagli esperimenti effettuati. Si osserva che il flusso di vanillina e il flusso totale variano al variare dello spessore della membrana mantenendo costanti i valori di T , e di C_{van} .

Il flusso totale scende molto velocemente all'aumentare dello spessore della membrana, mentre il flusso di vanillina scende molto più lentamente.

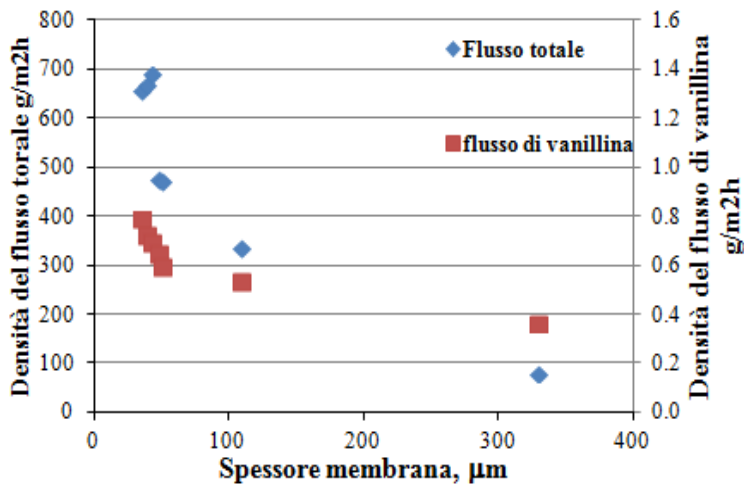


figura 6. 26 Flussi di pervaporazione al variare dello spessore della membrana. C_{van} alimentazione 420mg/L T=60°C

Si può quindi affermare che:

- Il flusso di acqua è proporzionale al reciproco dello spessore (la permeabilità è costante).
- La permeabilità della vanillina cresce all'aumentare dello spessore.
- La selettività verso la vanillina aumenta all'aumentare dello spessore.

membrana	Spessore memb.	Flusso totale	flusso di vanillina	feed (ppm)
N° 59	35.75	660	0.790	420
N° 35	40	671	0.726	380
N° 60	42.9	690.5	0.693	420
N° 46	48.2	475	0.647	420
N° 48	51.2	474.8	0.600	420
N° 28	110	337	0.537	420
N° 55	330	80	0.365	420

tabella 6. 11

In base al modello di equilibrio proposto tra le due fasi liquido e vapore:

$$P_{van} = P_{permeate} \times y_{van} = P_{van}^* \times \gamma_{van} \times x_{van} \quad (6.6)$$

Non si può spiegare questo fenomeno, poiché prevede:

$$y_{van} = P_{van}^* \times \gamma_{van} \times x_{van} / P_{permeate} = \text{constant} \quad (6.7)$$

In base alla equazione 6.7 dovremmo la concentrazione molare di vanillina nel permeato costante ma come si vede dal grafico in figura 6.27, la frazione molare della vanillina cresce all'aumentare dello spessore della membrana

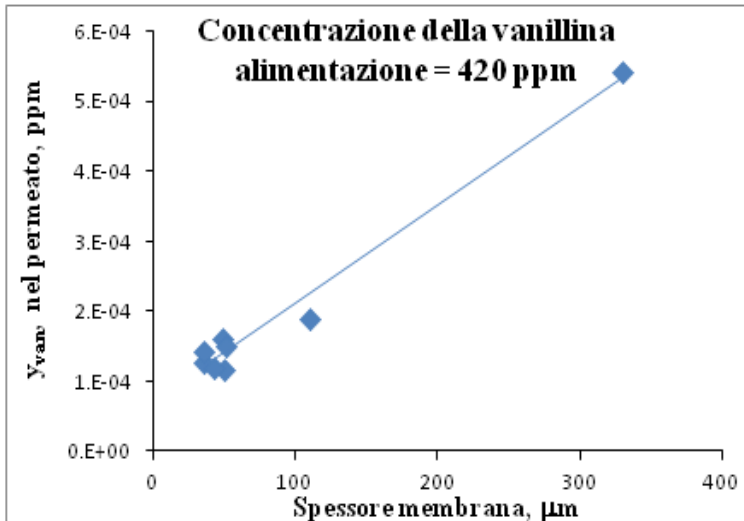


figura 6. 27 concentrazione molare della vanillina nel permeato all'aumentare dello spessore.

Inoltre il fattore di arricchimento passa da 2.5 per membrane con $\delta= 60 \mu\text{m}$ fino a valori di 10.8 per membrane spesse $330\mu\text{m}$. Questo stesso comportamento è stato osservato anche da da Boddeker (29).

Una possibile spiegazione a questo fenomeno può essere data se si considera la bassa resistenza al trasporto della vanillina attraverso la membrana anche in presenza di membrane molto spesse.

Cerchiamo valutare la forza motrice della pervaporazione della vanillina. In un esperimento effettuato con 1000ppm di vanillina in soluzione acquosa, ($x_{van} = 1.18 \times 10^{-4}$), utilizzando una membrana con $\delta= 60 \mu\text{m}$ a 60°C e pressione al lato permeato 2mbar si è misurata la frazione molare della vanillina al lato permeato ottenendo $y_{van} = 3 \times 10^{-4}$. Se ne deduce che la pressione parziale della vanillina al lato permeato è data da $P_{van,permeate} = 2 \times 3 \times 10^{-4} = 6 \times 10^{-4}$ mbar.

La pressione parziale della vanillina al lato alimentazione può essere valutata come:

$$P_{van,feed} = P_{van}^* \times \gamma_{van} \times x_{van} \quad (6.8)$$

dove P_{van}^* è tensione di vapore della vanillina, γ_{van} è il coefficiente di attività della vanillina. I valori della tensione di vapore della vanillina tra 0 e 20°C sono stati ottenuti dalla composizione dei vapori di permeato a 2mbar. Vedremo in seguito come è stato possibile ricavare i valori dell'equazione di Antoine effettuando una condensazione frazionata del permeato.

La tensione di vapore calcolata $P_{van}^*(60^\circ\text{C}) = 0.1105$ mbar. Mentre il coefficiente di attività è stato calcolato con il metodo UNIFAC, $\gamma = 47.18$ a 60°C e infine $x_{van} = 1.18 \times 10^{-4}$. Si può così ottenere $P_{van,feed} = .1105 \times 47.18 \times 1.18 \times 10^{-4} = 6.17 \times 10^{-4}$ mbar. (6.9)

La forza motrice

$$P_{van,feed} - P_{van,permeate} = 0.17 \times 10^{-4} \text{mbar} \quad (6.10)$$

Un valore estremamente basso. Ne risulta che la pervaporazione della vanillina avviene effettivamente con un gradiente molto piccolo, in accordo con quanto presentato da Boddeker (53)

Vedremo in seguito come è stato possibile stimare dagli esperimenti di dialisi il valore della diffusione della vanillina nelle membrane in PEBA, ottenendo $D = 9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Il valore della diffusività per la vanillina risulta essere di un ordine di grandezza superiore a quello stimato per il fenolo da Boddeker (52), ed è compatibile con un profilo di concentrazione quasi piatto all'interno della membrana, indicando che il trasporto di materia all'interno della membrana ha un ruolo secondario nella permeazione della vanillina.

In base a quanto detto è stato sviluppato il modello per il trasporto di massa, descritto nel capitolo 3 (equazioni 3.58-3.66).

I coefficienti utilizzati in questo modello sono:

- I coefficienti di trasporto ottenuti da analogie $k = 4.12 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ or CFD

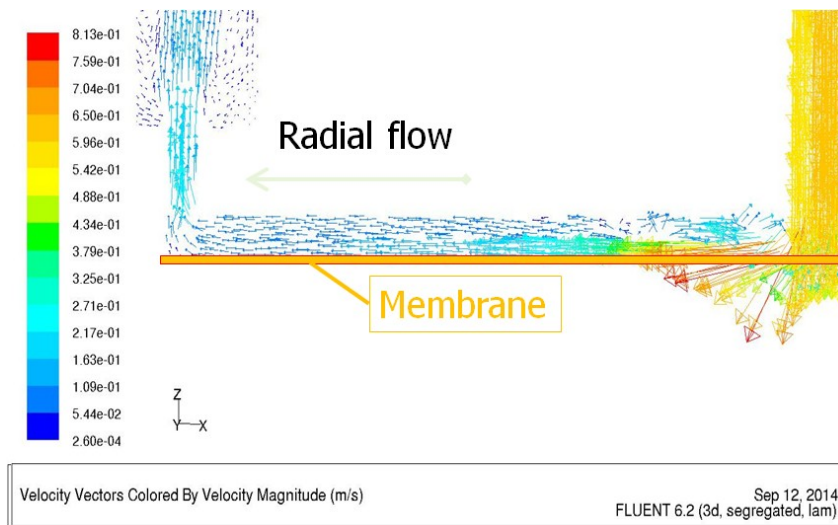


figura 6. 28 Sezione della cella di pervaporazione elaborato in fluent

- La diffusività della vanillina è stata ottenuta da esperimenti di dialisi $D_{\text{van}} = 9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
- La diffusività dell'acqua ottenuta dagli esperimenti di pervaporazione $D_{\text{wat}} = 3.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
- Forza motrice: gradienti di potenziale chimico
- Equilibrio all'interfaccia tra le fasi fluide e la membrana
- $P_{\text{permeate}} = 2 \text{ mbar}$

Utilizzando questo modello si ottiene una buona interpretazione del flusso totale, ma come di può vedere dalla figura 6.29 i dati della vanillina soprattutto a spessori elevati sono molto diversi dai valori attesi.

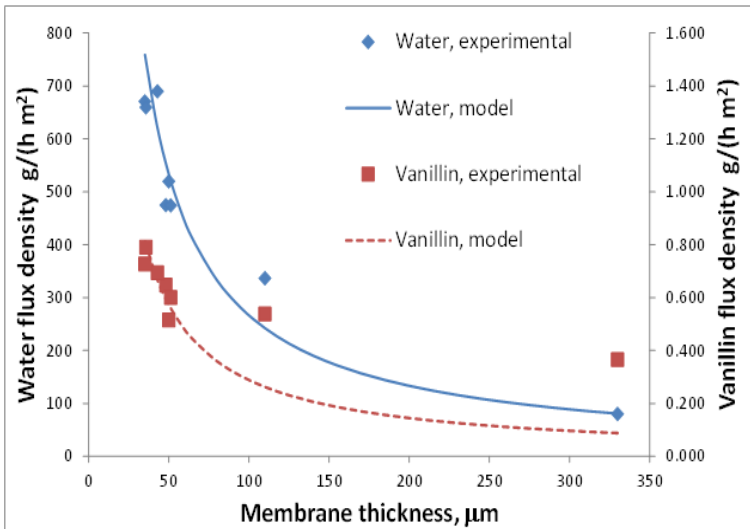


figura 6. 29 Dati sperimentali dei flussi di pervaporazione al variare dello spessore della membrana confrontati con i modelli di pervaporazione elaborati

Tuttavia, considerando delle perdite di carico al lato permeato vicine alla membrana, e sapendo che le perdite di carico aumentano all’aumentare della portata al lato permeato e quindi la pressione a ridosso della membrana, P_p , aumenta all’aumentare del flusso di acqua. Dato che:

$$P_{van}=P_p \times y_{van} \tag{6.11}$$

Se il flusso di acqua decresce, calano anche le perdite di carico, così P_p diminuisce, dato che la tensione di vapore della vanillina, P_{van}^* , e il relativo flusso rimangono quasi costanti è possibile spiegare il comportamento di y_{van} e della selettività che aumentano.

Nella figura 6.31 possiamo vedere che prendendo in considerazione questo fenomeno il modello riesce a interpretare adeguatamente bene anche i dati della vanillina.

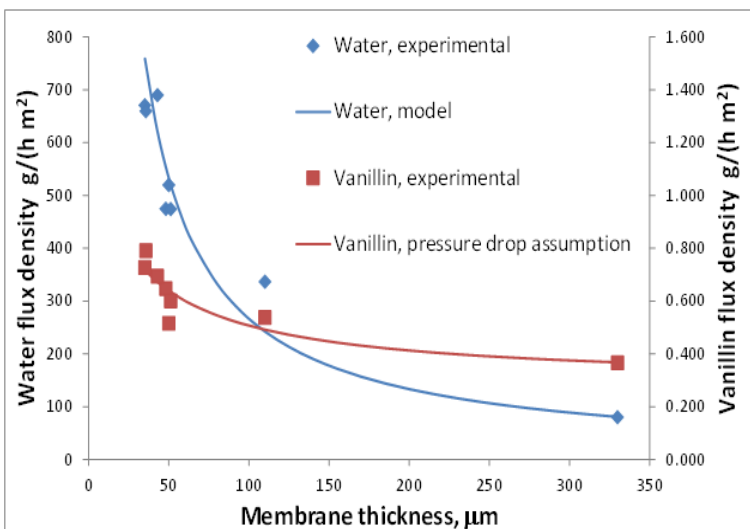


figura 6. 30

Le perdite di carico sopra citate possono essere dovute al supporto sinterizzato utilizzato per la pervaporazione.

Si è quindi ipotizzate in base ai flussi e alle dimensioni dei pori che le perdite il carico attraverso i pori del sinterizzato seguano la legge di Hagen-Poiseuille (54):

$$f = \frac{16}{Re} \quad (6.12)$$

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{m_{tot} D_{poro}}{\mu A_{poro} N_{poro}} \quad (6.13)$$

$$P_0 - P_1 = 4 \cdot f \frac{L}{D} \frac{1}{2} \rho v^2 = 32 \mu \left(\frac{L_{poro}}{D_{poro}^2} \right) \left(\frac{m_{tot}}{\mu A_{poro}} \right) \left(\frac{V_{poro}}{V_{tot}} \frac{1}{\phi} \right) \quad (6.14)$$

Il calcolo delle perdite di carico può essere effettuato conoscendo i parametri geometrici del sinterizzato e dei pori, oltre ai valori di viscosità e densità del fluido. Indichiamo con D_{poro} il diametro medio dei pori, e con L_{poro} la loro lunghezza mentre N_{poro} è il numero di pori presenti nel sinterizzato e m_{tot} sarà il flusso totale di permeato.

Conoscendo le dimensioni del sinterizzato: diametro 74mm, spessore 2mm. Non avendo a disposizione analisi precise sui pori sono stati fatte delle assunzioni sulla base delle dimensioni osservabili al microscopio. Considerando le dimensioni tra i 100 e i 200 μ m è stato poi variato il grado di vuoto, ϵ , del sinterizzato.

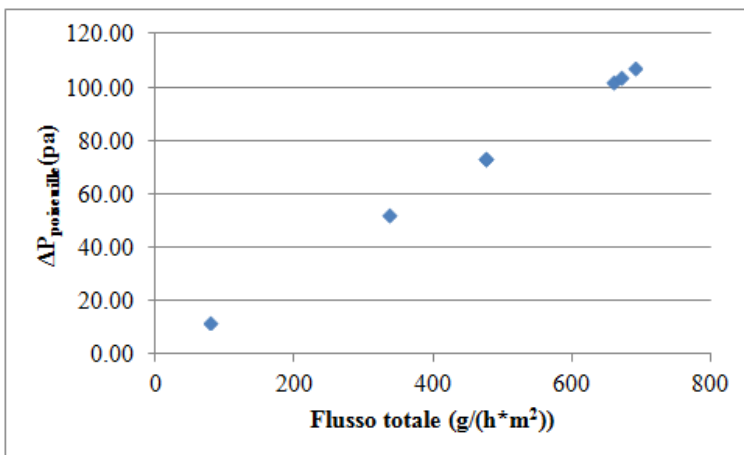


figura 6.31 Perdite di carico al variare dello spessore della membrana e del flusso del permeato

Dalla figura 6.31 si vede chiaramente che all'aumentare del flusso del permeato aumentano le perdite di carico che seppure molto piccole non sono trascurabili alla luce della pressione molto bassa con cui si lavora al lato permeato 200Pa (2mBar)

Per approfondire questo aspetto è opportuno effettuare delle prove mirate sul sinterizzato. Avendo a disposizione in laboratorio un diverso tipo di sinterizzato, per avvalorare quanto appena detto, è stata effettuata una prova di pervaporazione con questo sinterizzato con pori più grandi e un maggiore grado di vuoto.

Nella tabella 6.12 vediamo i risultati di questa prova in evidenza e per avere un termine di paragone vengono riportati anche i flussi ottenuti con il vecchio sinterizzato che da maggiori perdite di carico.

Le due prove sono state fatte utilizzando membrane con lo stesso spessore, stessa temperatura e stessa concentrazione di alimentazione.

membrana	Spessore memb.	Flusso totale	flusso di vanillina	feed (ppm)
N° 35	40	671	0.726	420
N° 60	42.9	690.5	0.693	420
N°65	41	594.3	1.546	420

tabella 6. 12 Prove di pervaporazione con sinterizzato in acciaio (meno poroso) e sinterizzato in ottone (più poroso)

Risulta evidente da questi valori che il flusso di vanillina è decisamente maggiore. Sono tuttavia necessari ulteriori esperimenti per approfondire questo aspetto della pervaporazione.

d) Effetto del pH

Oltre a quanto visto per il passaggio della vanillina dall'alimentazione al permeato, con un fattore di arricchimento sufficientemente alto, si osserva in pervaporazione che la selettività rispetto agli altri composti presenti nel retentato è molto alta come visto nei dai cromatogrammi fig6.19 all'inizio del paragrafo. Si era visto che oltre alla vanillina l'unico composto con un fattore di arricchimento maggiore di 1 era il 4VG(fattore di arricchimento stimato maggiore di 150). Mentre tutti gli altri composti restano all'interno del retentato con fattori di arricchimento minori di 1.

Brazinha e altri, (37) per spiegare questo comportamento avanzano l'ipotesi che i composti dissociati in quanto tali non possano diffondere nella membrana. Si è deciso quindi di approfondire questo aspetto secondo l'ipotesi che Vanillina, l'acido ferulico e 4-vinil guaiacolo abbiano comportamenti diversi in quanto hanno pKa diversi.

Reagenti e prodotti hanno diverse costanti di dissociazione ragione per cui il loro comportamento in acqua è diverso. A seconda del pH avremo dissociazione totale, parzialmente o completa indissociazione, in base all'equilibrio $Ha \rightleftharpoons H^+ + a^-$. In figura 6.32 è riportato il comportamento della vanillina, dell'acido ferulico, e del vinil guaiacolo.

Ad esempio a pH 4.5, che è il valore che si ha solitamente nella soluzione reagente, la vanillina è indissociata, come il vinil guaiacolo, mentre l'acido ferulico è parzialmente dissociato.

Oltre all'ipotesi suggerita da Brazinha per il pH, nello studio della pervaporazione al variare dello spessore della membrana si è visto che i flussi dei vari composti variano come varia la tensione di vapore suggerendo che la pervaporazione dipenda dalla loro volatilità.

Vogliamo quindi determinare se la pervaporazione è controllata dall'evaporazione e/o dalla diffusione delle specie dissociate.

Sono state quindi effettuate prove di pervaporazione al variare del pH. Riportiamo i risultati di queste prove nella tabella 6.13.

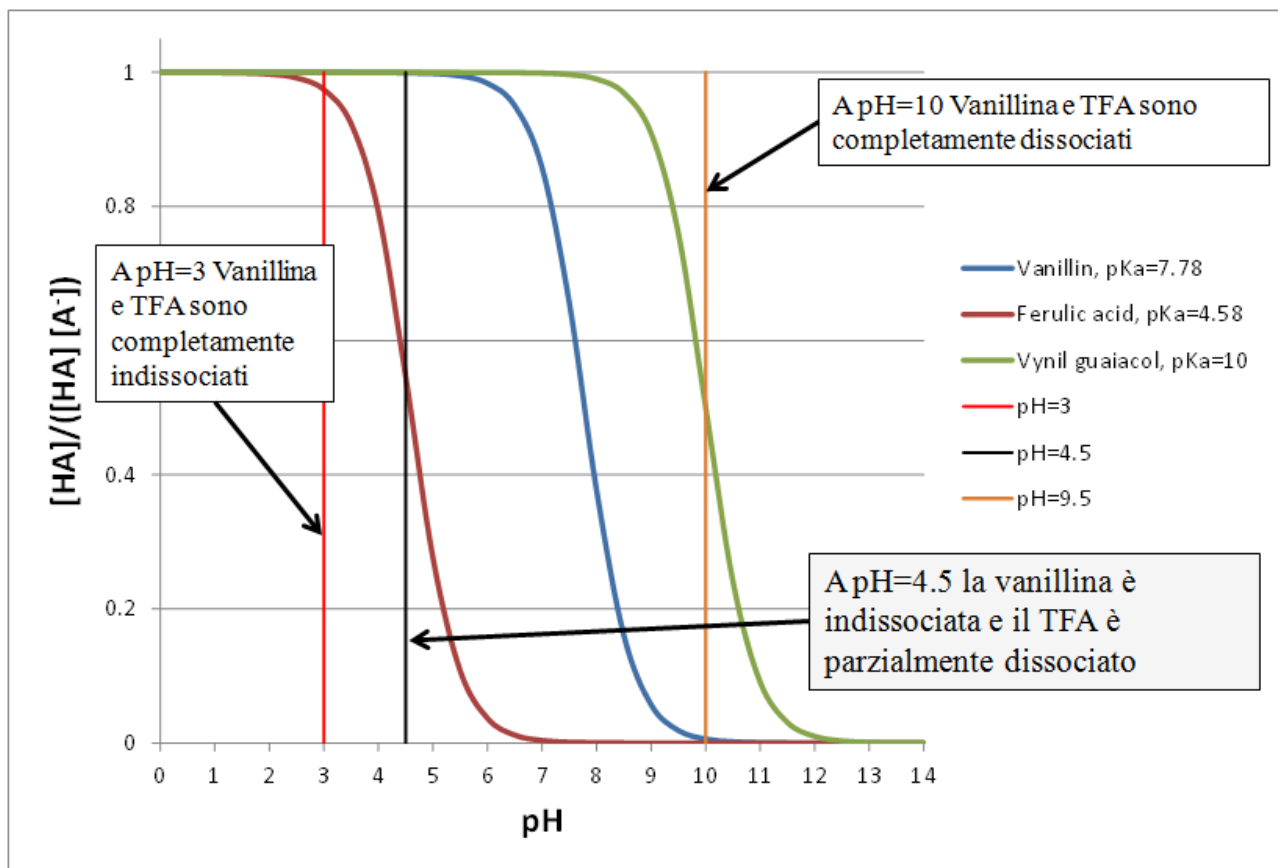


figura 6. 32 Rapporto di concentrazione molare delle specie indissociate rispetto alle specie dissociate.

Dalle prove effettuate si nota che il flusso di vanillina si riduce drasticamente nella prova a pH 10.3, quando la vanillina è completamente dissociata. Il flusso di vanillina continua ad aumentare diminuendo il pH.

Per confermare che sia la dissociazione e non l’evaporazione il fenomeno controllante, è indispensabile valutare anche i flussi degli altri composti al variare del pH.

concentrazione a monte	pH medio	flusso vanillina	flusso ferulico	$\alpha_{i,j}=\beta_i/\beta_j$
524ppm Vanillina 644ppm ferulico	10.3	0.01	0.0001	70.6
540ppm Vanillina 660ppm ferulico	8	0.28	0.0003	334.06
540ppm Vanillina	7.8	0.45	/	/
540ppm Vanillina 660ppm ferulico	4.5	0.84	0.0021	385.07
537ppm Vanillina 660ppm ferulico	3	0.55	0.0023	257.48

tabella 6. 13 Prove di pervaporazione al variare del pH

Per l’acido ferulico, si osserva che al diminuire del pH il flusso aumenta, ma anche quando questo composto è completamente in dissociato, il flusso rimane in assoluto molto basso, in pratica

trascurabile. Infatti la selettività della vanillina rispetto all'acido ferulico resta molto alta (ultima colonna della tabella 6.13).

Quindi l'ipotesi che la dissociazione diminuisca la permeabilità è vera, ma dal punto di vista pratico l'elevata selettività nei confronti della vanillina sembra dipendere principalmente dalla differente volatilità.

A tal proposito riportiamo i valori della tensione di vapore della vanillina e dell'acido ferulico:

$$P_{\text{Vanillina}}^*(25\text{ }^\circ\text{C}) = 2.2 \times 10^{-3} \text{ mbar}, \quad (6.15)$$

$$P_{\text{Acido ferulico}}^*(25\text{ }^\circ\text{C}) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mbar}, \quad (6.16)$$

e della temperatura di bolla a pressione atmosferica degli stessi composti e del 4 vini guaiacolo.

$$T_{D,4VG}(1\text{ atm}) = 224\text{ }^\circ\text{C}; \quad T_{D,\text{Vanillina}}(1\text{ atm}) = 285\text{ }^\circ\text{C}; \quad T_{D,\text{Acido Ferulico}}(1\text{ atm}) = 372\text{ }^\circ\text{C}$$

Si può concludere che la dissociazione non è la causa dell'elevata ritenzione dell'acido ferulico, che è limitato dall'evaporazione. Inoltre, la dissociazione della vanillina ne limita la permeazione ma solo a $\text{pH} > 7$. A maggior conferma di tale ipotesi il 4 vinyl guaiacolo avendo una volatilità elevata (temperatura di ebollizione = $224\text{ }^\circ\text{C}$) ed essendo indissociato mostra una selettività ben superiore anche a quella della vanillina.

e) Condensazione frazionata

In base a quanto visto fin'ora, l'unico composto che permea oltre alla vanillina è il 4VG. Tuttavia la vanillina può essere ulteriormente separata dal 4VG effettuando una condensazione frazionata.

È possibile infatti depositare cristalli di vanillina puri ($C_{van} \geq 99.5\%$) in un bagno freddo sulla linea del permeato dove il 4VG e l'acqua passano senza condensare. Nella successiva trappola ad azoto liquido si raccolgono il 4VG e la frazione residua di vanillina e l'acqua. Vediamo in figura 6.33 l'immagine della provetta immersa nel bagno di acqua fredda e della trappola ad azoto liquido lungo la linea del permeato.

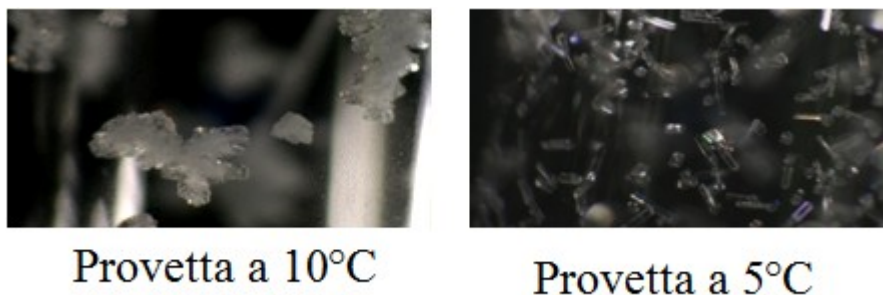
Sono stati fatti esperimenti variando la temperatura dell'acqua del bagno freddo, variando quindi la temperatura di condensazione. La tensione di vapore della vanillina è stata calcolata nelle condizioni di funzionamento esaminate: la frazione di vanillina depositata dipende dalla temperatura del bagno.

La formazione dei cristalli di vanillina nel bagno freddo, si ha solo se la pressione parziale di vanillina è superiore alla tensione di vapore alla temperatura del bagno freddo. Se si considerano i cristalli solidi depositati nel bagno freddo, in equilibrio con il vapore che arriva alla trappola di azoto liquido, possiamo scrivere:

$$P_{van}^*(T_{\text{bagno freddo}}) = P_{\text{permeato}} \times y_{\text{vanillina}} \quad (6.17)$$



figura 6. 33 Bagno freddo e trappola ad azoto liquido.



Provetta a 10°C

Provetta a 5°C

figura 6. 34 Cristalli di vanillina puri catturati nella provetta immersa nel bagno freddo

La tensione di vapore alla temperatura del bagno freddo sarà uguale alla pressione totale al lato permeato ($P_{\text{permeato}}=2\text{mbar}$) moltiplicato per la frazione molare di vanillina nella fase vapore, $y_{\text{vanillina}}$, ottenuta dall'analisi del condensato nella trappola ad azoto liquido.

In tabella 6.14 sono riportati le quantità di vanillina condensata nel bagno freddo e la quantità di vanillina raccolta nella trappola ad azoto liquido, al variare della temperatura del bagno freddo.

Temperatura (°C)	Concentrazione vanillina a monte (ppm)	Vanillina pervaporata in bagno freddo (mg)	Vanillina pervaporata totale (mg)	percentuale cristallizzata	Totale permeato (g)	Pressione parziale della vanillina a valle della cristallizzazione (mbar)
20	1000	0	9,1	0%	3.63	5.95×10^{-4}
15	853,855	2,67	7,55	35,43%	3.58	3.23×10^{-4}
10	864,242	5,12	7,31	70,02%	3.69	1.41×10^{-4}
5	855,414	8,60	9,31	92,32%	3.64	0.466×10^{-4}

tabella 6. 14 Membrana $\delta \approx 50 \mu\text{m}$, temperatura pervaporazione 60°C, $P_{\text{permeato}}=2\text{mbar}$

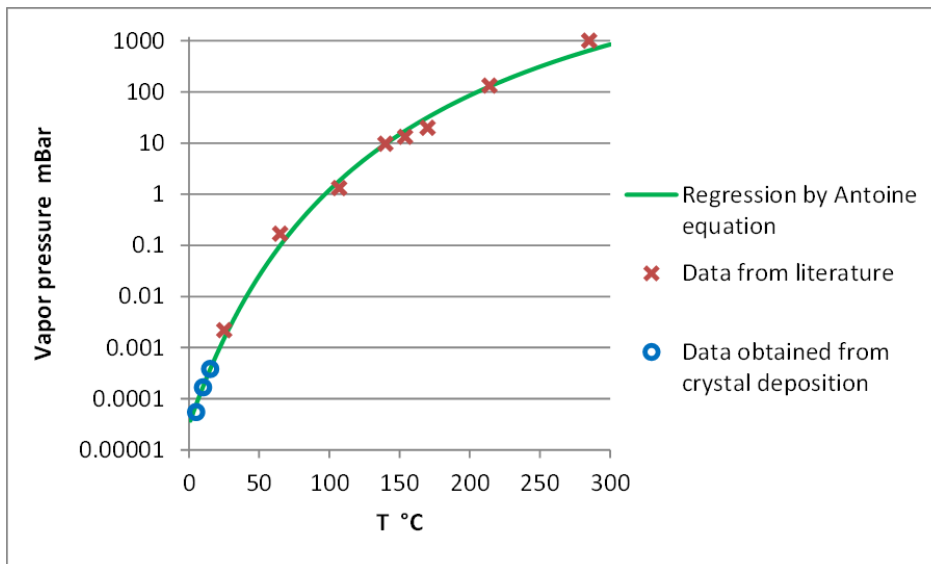


figura 6. 35 Dati sperimentali e di letteratura per la tensione di vapore e andamento della secondo la legge di Antoine utilizzando i coefficienti calcolati dalla regressione dei dati

I valori di tensione di vapore ottenuti sono stati confrontati con quelli trovati in letteratura per temperature più alte. Si è visto che stanno su un'unica curva rappresentabile attraverso la legge di Antoine (fig6.35).

$$\log_{10}(P_{Vanillina}^*) = A + \frac{B}{(T + C)} \quad (6.18)$$

I valori di temperatura espressi in gradi kelvin e i valori della tensione di vapore, P_{van}^* , espressi in mbar. Dall'analisi dei dati si ottengono i valori delle costanti della legge di antoine: $A=6.27391$; $B=-1453.19$; $C=-138.381$.

È possibile ora calcolare la tensione di vapore della vanillina al variare della temperatura nella corrente permeata e la frazione di vanillina depositata per diverse condizioni.

La frazione di cristalli depositati può essere aumentata

- Abbassando la temperatura del condensatore;
- Aumentando il fattore di arricchimento: membrana più spesse danno fattori di arricchimento più alti, anche l'aumentando della temperatura aumenta il fattore di arricchimento ($T_{max}=65\div 70^{\circ}C$)
- Aumentando la concentrazione di vanillina nel retentato: questa opzione non è praticabile per il processo integrato, in quanto si vuole lavorare con concentrazioni basse per evitare l'ossidazione della vanillina
- Aumentando la pressione del permeato: opzione non conveniente poiché il flusso di permeato ne risente negativamente

In conclusione la condensazione frazionata consente di ottenere un prodotto estremamente puro con un'ulteriore separazione rispetto a quella della pervaporazione a costi molto limitati.

6.2.2. Dialisi

Abbiamo visto dagli esperimenti di pervaporazione che l'evaporazione dei composti organici è il fenomeno limitante in pervaporazione.

Nell'ottica di verificare questa affermazione e per confermare che l'elevata selettività ottenuta in pervaporazione è dovuta alla diversa volatilità dei composti sono stati effettuati esperimenti utilizzando le stesse membrane in PEBA preparate per la pervaporazione in un apparato di dialisi. Da questi esperimenti si è valutato il processo di dialisi come metodo di estrazione alternativo alla pervaporazione.

Nel paragrafo 3.4 abbiamo ampiamente trattato la dialisi dal punto di vista teorico dei fenomeni che controllano il trasporto di materia attraverso la membrana. In questo paragrafo vediamo i risultati sperimentali ottenuti in alcuni esperimenti di dialisi, a questi risultati viene in seguito interpretati con il modello descritto nel paragrafo 3.4.

Ricordiamo brevemente che nelle prove dialisi abbiamo la fase liquida sia a monte che a valle e parleremo di alimentazione e dialisato. La differenza di concentrazione tra monte e valle della membrana può essere considerata come la forza motrice per il passaggio dei composti organici attraverso la membrana.

Per verificare la tenuta e la capacità di ritenzione delle membrane in PEBA, sono stati effettuati degli esperimenti con acqua salata a monte e acqua demi a valle monitorando la conducibilità, osservando l'impermeabilità della membrana agli ioni inorganici nella soluzione acquosa.

Un esperimento simile è stato condotto utilizzando la glicina monitorando in questo caso il TOC nelle fasi di monte e valle. Anche in questo caso non si è osservato trasporto di materia attraverso la membrana.

Sono stati quindi effettuati i primi esperimenti con composti aromatici, per i quali è stata osservata un'elevata diffusività del polimero. Sono state utilizzate soluzioni di vanillina e acido ferulico, come fatto per le prove di pervaporazione ma a temperatura ambiente.

Nella figura 6.36 vediamo l'andamento della concentrazione della vanillina e dell'acido ferulico rispetto al tempo per una prova a temperatura ambiente (acido ferulico e vanillina con concentrazione iniziale 1mM).

È evidente dalla figura che le concentrazioni molari di vanillina e acido ferulico hanno lo stesso andamento. Dalle misure effettuate per le concentrazioni dei composti è stato inoltre possibile calcolare i flussi dei due composti attraverso la membrana, in funzione della differenza di concentrazione ai due lati della membrana fig. 6.37.

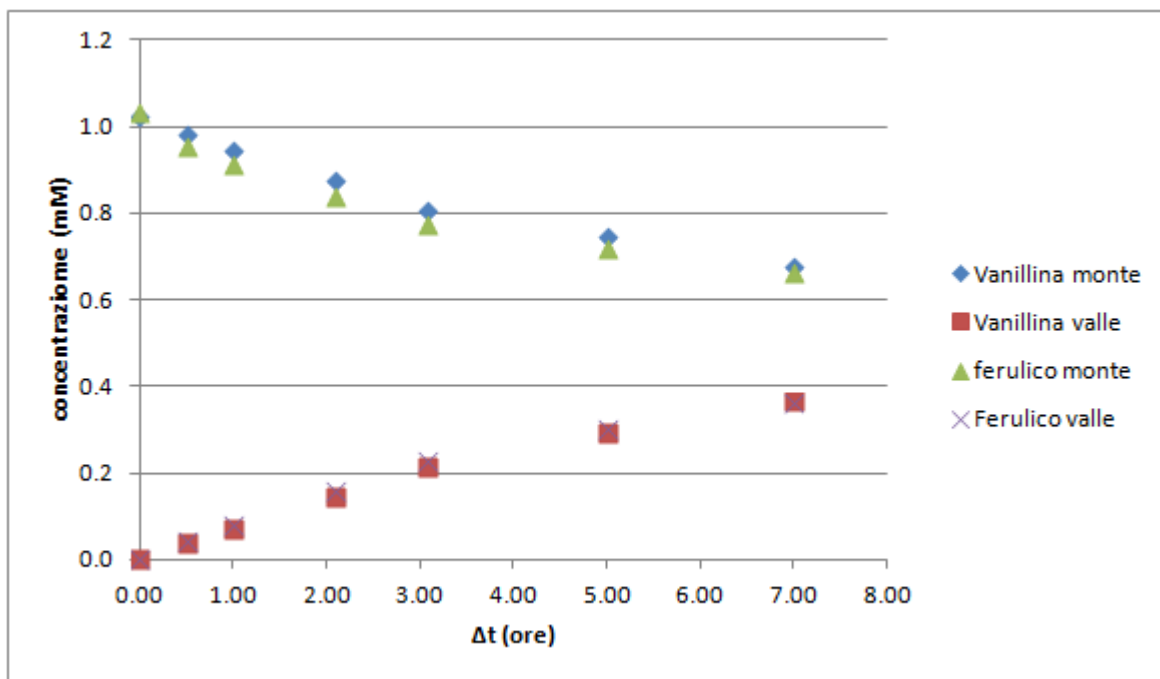


figura 6. 36 Temperatura ambiente, $C_{\text{acido ferulico}}$ e $C_{\text{vanillina}} = 1\text{mM}$ a monte della membrana, acqua demi a valle portata di ricircolo a monte 110L/H a valle 76.6valleL/h

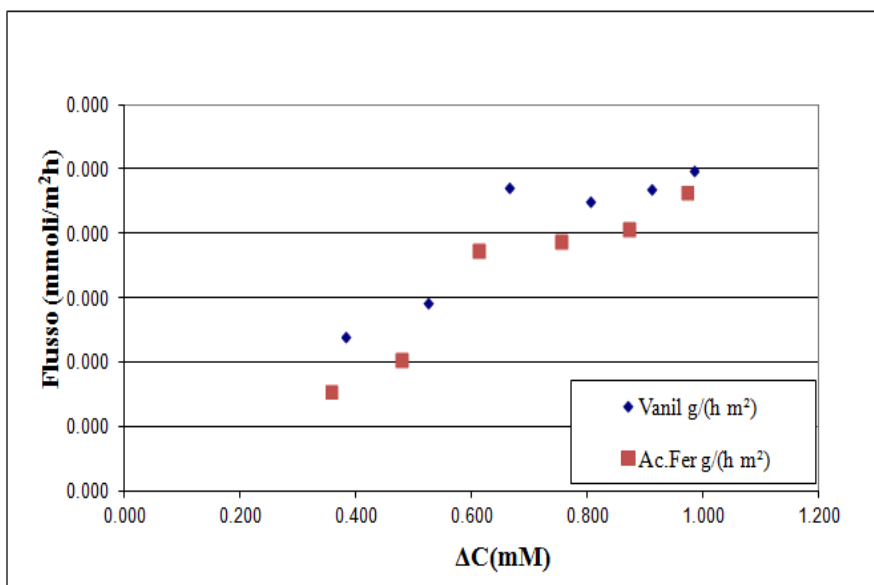


figura 6. 37 Flussi di vanillina e acido ferulico attraverso la membrana, in funzione della differenza di concentrazione.

Dalle prove effettuate con la vanillina e l'acido ferulico si è potuto vedere che in dialisi si perde completamente la selettività che si osservava in pervaporazione. È quindi confermato che il fenomeno limitante e che garantisce un'elevata selettività è l'evaporazione dei composti organici che permeano attraverso la membrana. Sono state effettuate altre prove di dialisi per verificare che non ci sia un layer selettivo della membrana. Cambiando il lato in cui si alimenta inizialmente la soluzione con i composti organici da monte a valle non sono state osservate particolari variazioni (riportiamo in appendice III le prove di dialisi effettuate).

Valutazione della diffusività

Ci si è quindi concentrati sulle prove con la sola vanillina per poter determinare i valori dei flussi di questo composto attraverso la membrana, ed avere un paragone con i flussi che si ottengono in pervaporazione.

Le prove sono state effettuate a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=5$, inoltre i flussi a monte e valle per i vari esperimenti sono uguali: circa 110L/h a monte e 75L/h a valle.

Nella figura 6.38, vediamo i risultati ottenuti per i flussi di vanillina in dialisi e in pervaporazione a confronto. Dagli esperimenti è evidente che i valori dei flussi nel processo di dialisi sono decisamente superiori a quelli della pervaporazione.

La dialisi sembra particolarmente indicata per processi a temperatura ambiente (ad esempio per le biosintesi), mentre la pervaporazione è praticamente vincolata a dover lavorare a temperature più alte.

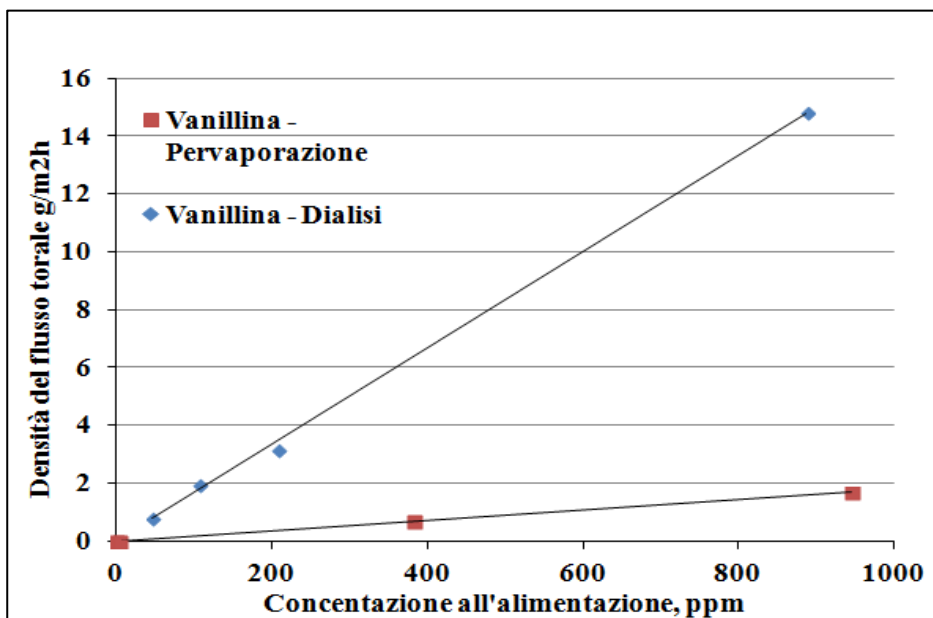


figura 6. 38 flussi di vanillina in dialisi e in pervaporazione

Il modello matematico sviluppato nel capito 3 (par3.4) ha consentito una migliore interpretazione dei risultati sperimentali.

Ricordiamo che questo modello considera in regime transitorio. Facendo riferimento alla figura 6.39, rivediamo brevemente le ipotesi del modello:

- a. il trasporto di materia nelle due soluzioni liquide è regolato dalla seguente equazione: $-\frac{dC_i}{dt} =$

$$\frac{A_m}{V_i} k_i \left[C_i - \frac{C_{m|x=0}}{K} \right] \text{ con } i=1,2 \text{ ad indicare lato 1 e lato 2 della membran;}$$

- b. il trasporto di materia all'interno della membrana è dato da: $\frac{\partial c_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \exp(gC) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = 0$, il flusso nella membrana è stato assunto seguire la legge di Fick con coefficiente di diffusione che può risentire della "plasticizzazione" della membrana ad opera del permeante;
- c. si impone l'equilibrio all'interfaccia tra membrana e liquido al lato 1 e al lato 2.

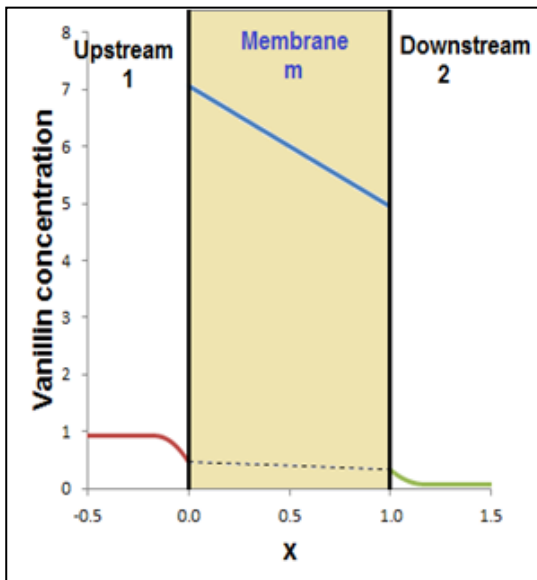


figura 6. 39 Andamento della concentrazione della vanillina nel passaggio tra monte e valle della membrana

Il modello è stato risolto numericamente con il metodo del volume di controllo per la discretizzazione spaziale e con il metodo implicito di Crank-Nicolson per quella temporale. Il valore dei parametri presenti nelle equazioni sono stati misurati in maniera indipendente oppure ottenuti da analogie,

Il modello interpreta più che efficacemente i valori sperimentali ottenuti. Riportiamo ad esempio il grafico di una prova di dialisi per la sola vanillina e i valori ottenuti con il modello, figura 6.41.

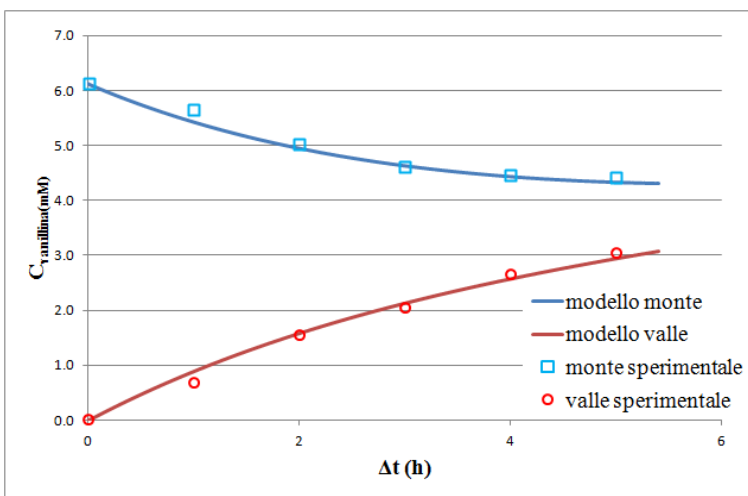


figura 6. 40 Dialisi: T=60°C C_{van,in} =6mM, portata monte 75L/h

Il fattore di plasticizzazione g ed il coefficiente di diffusione ricavati dalla regressione dei risultati sperimentali sono risultati essere: g circa uguale a zero e $D_0 \approx 9 \times 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)}$

Il modello ottenuto permette di valutare la concentrazione della vanillina nel tempo ma anche nello spazio, e in particolare a ridosso della membrana, in questo modo è possibile valutare la resistenza al trasporto data dalla membrana a confronto con la resistenza dovuta alla concentrazione di polarizzazione.

I profili di concentrazione ottenuti dalla simulazione in prove di dialisi effettuate nelle stesse condizioni di concentrazione di vanillina e temperatura ma variando la portata di ricircolo sono mostrati in figura 6.41. 6.42 e 6.43.

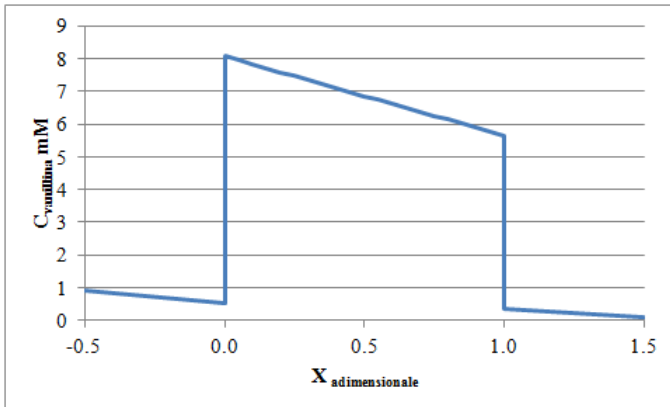


figura 6. 41 Dialisi: T=60°C $C_{van,in}$ =6mM, portata monte 115L/h

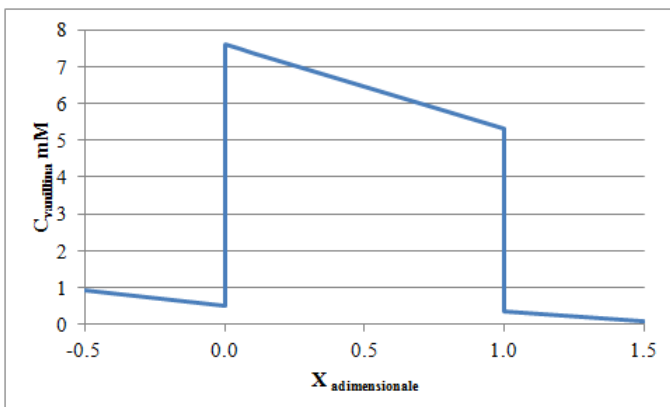


figura 6. 42 Dialisi: T=60°C $C_{van,in}$ =6mM, portata monte 75L/h

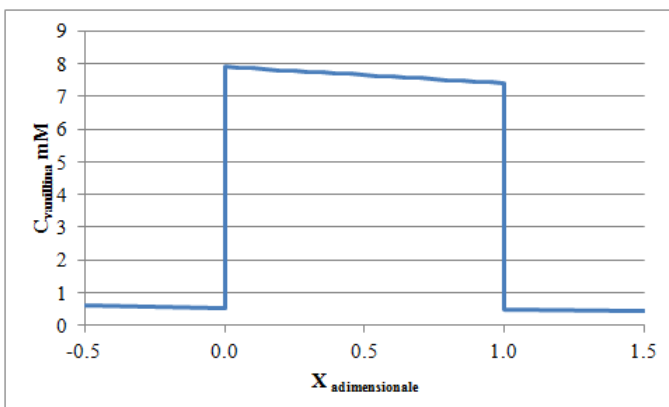


figura 6. 43 Dialisi: T=60°C $C_{van,in}$ =6mM, portata monte 40L/h

Variando la portata a monte della membrana varia il regime di moto e quindi varia la concentrazione di polarizzazione relativa. Per un confronto più immediato vediamo dalla figura 6.44 il confronto delle resistenze al trasporto di materia per i flussi 115L/h e 44L/h.

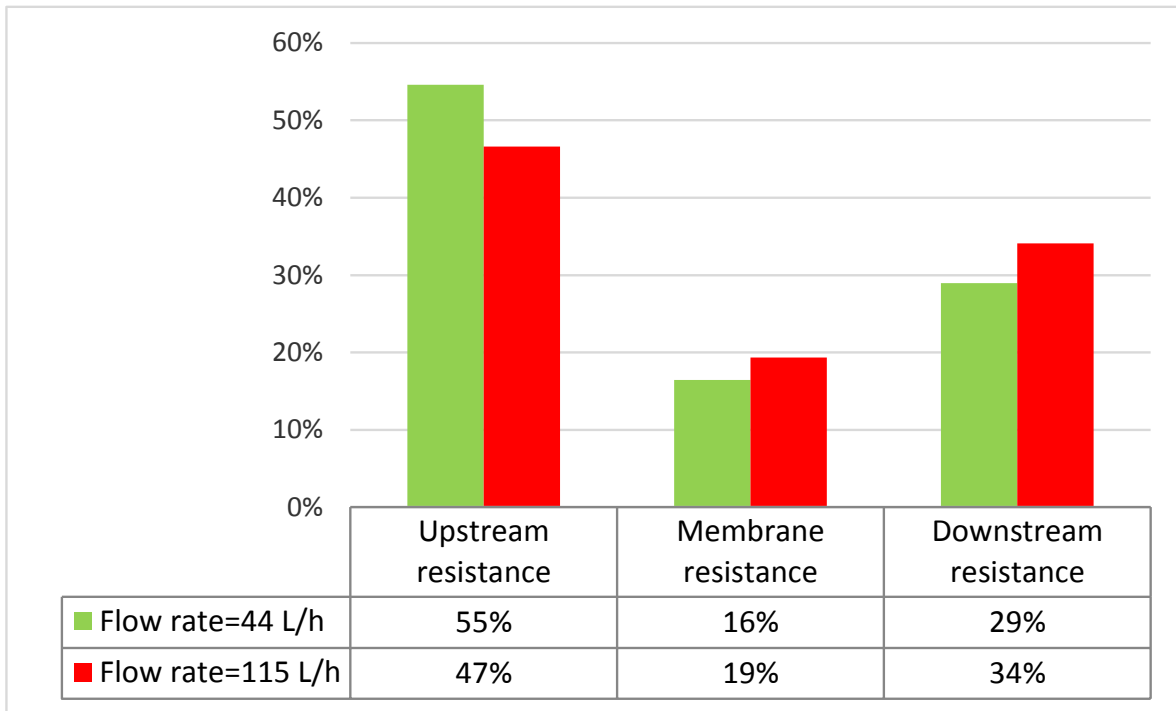


figura 6. 44 Confronto tra le resistenze al trasporto di materia.

Il modello mostra chiaramente che il processo è solo marginalmente limitato dal trasporto di materia nella membrana. Infatti la resistenza al trasporto nella membrana è solo una frazione minore della resistenza totale. Vi è anche da notare che la resistenza al trasporto nelle soluzioni, che nelle condizioni con cui si è operato è limitante, cala all’aumentare della portata.

6.3. Simulazioni del processo integrato fotocatalisi-pervaporazione

In questo paragrafo vediamo i risultati ottenuti dalle simulazioni del processo integrato in base ai valori del numero di Péclet, del numero di Damköhler e in base al fattore δ .

Abbiamo visto che il numero di Pe è proporzionale al tempo caratteristico di permeazione del composto A_s rispetto al tempo di permanenza nella cella di pervaporazione, inoltre il numero di Da è proporzionale al tempo di permanenza nel reattore rispetto al tempo caratteristico di reazione. Infine è stato definito il parametro δ che mette in relazione la velocità caratteristica di pervaporazione e la velocità caratteristica di reazione.

$$Pe = \frac{\dot{V}_0}{Am''/\rho} = \frac{\dot{V}_0}{\dot{V}_3} \quad (6.19)$$

$$Da = k_1 \frac{V_r}{\dot{V}_0} \quad (6.20)$$

$$\delta = 1/(Da * Pe) = \frac{A * m''/\rho}{k * c_{s,0}^{n-1} * V_r} \quad (6.21)$$

In linea di principio, la velocità caratteristica della separazione dipenderà dall'area della membrana, mentre la velocità caratteristica della reazione dipenderà dal volume di reazione.

Prendendo in esame lo schema di processo con i moduli di reazione e di pervaporazione separati visto in figura 3.12, siamo in grado di modificare indipendentemente queste grandezze ottimizzando il valore di δ .

Il processo integrato è stato studiato con delle simulazioni per valutare la resa massima ottenibile, η_{\max} , variando i valori di ricircolo e del numero di Damköhler, Da .

Riportiamo in figura 6.45 la resa massima associata al valore di Damköhler rispetto al reciproco del numero di Péclet, $1/Pe$ con e senza l'accoppiamento della reazione con l'unità di pervaporazione

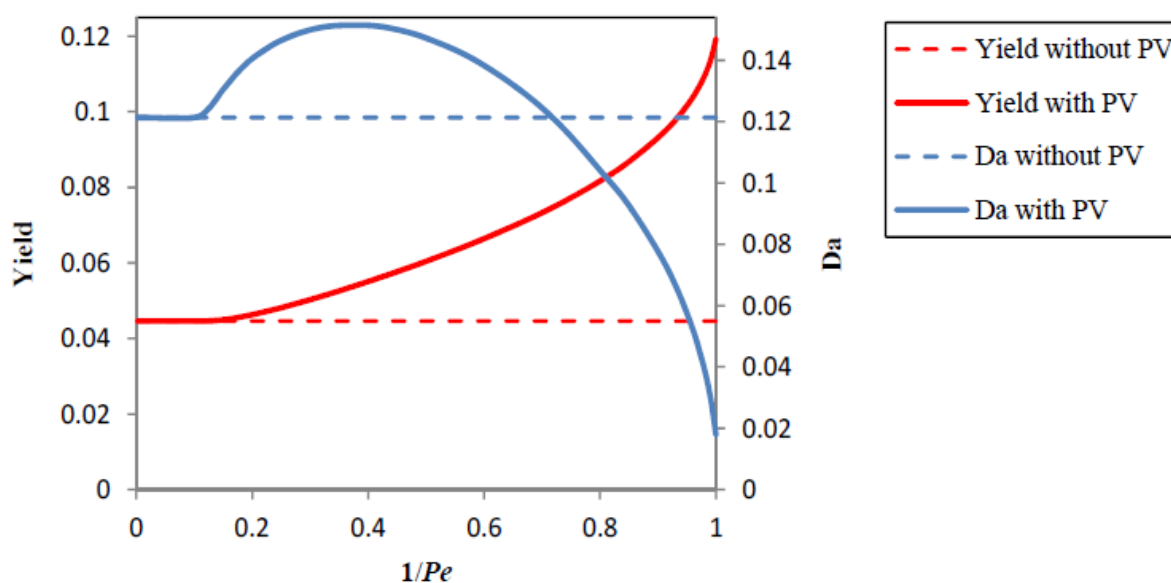


figura 6.45 La resa massima ottenibile per il valore ottimale del numero di Damköhler calcolati in funzione del reciproco del numero di Péclet nel processo integrato e nel processo senza pervaporazione. $\beta_{\text{acido ferulico}} = 0.005$, $\beta_{\text{vanillina}} = 4.2$.

Grazie all'accoppiamento della fotocatalisi e della pervaporazione si ottiene una intensificazione dei processi, e una resa massima per l'inverso del numero di Péclet che tende a 1, $\eta_{\max} = 0.119$ che corrisponde un incremento del 168% rispetto al valore massimo ottenibile che si otterrebbe senza la pervaporazione ($\eta_{\max} = 0.0446$). Appare evidente che: (1) la resa aumenta all'aumentare di $1/Pe$, quindi con l'aumento della superficie di membrana; (2) occorre avere una di superficie di membrana minimo per poter osservare un aumento della resa.

Vista l'importanza della superficie della membrana e contemporaneamente delle capacità di separazione dei composti, è importante valutarne le proprietà e come migliorarle.

Nella figura 6.46, vengono mostrati I valori ottimali della resa e del numero di Da rispetto a $1/Pe$ rispetto al valore di riferimento, $\beta_{\text{vanillina}} = 4.2$, e per membrane con un fattore di arricchimento della vanillina più alto $\beta_{\text{vanillina}} = 16$. A $Pe = 1$ si ha solo un piccolo miglioramento della resa; infatti la resa massima passa da 0.1194 a 0.1235, si ha quindi solo un 3.5% di miglioramento. Un miglioramento

più accentuato si ottiene per valori di Pe intermedi. Tuttavia, un miglioramento del fattore di arricchimento della vanillina permettere a parità di flusso una riduzione dell'area di membrana necessaria per migliorare la resa.

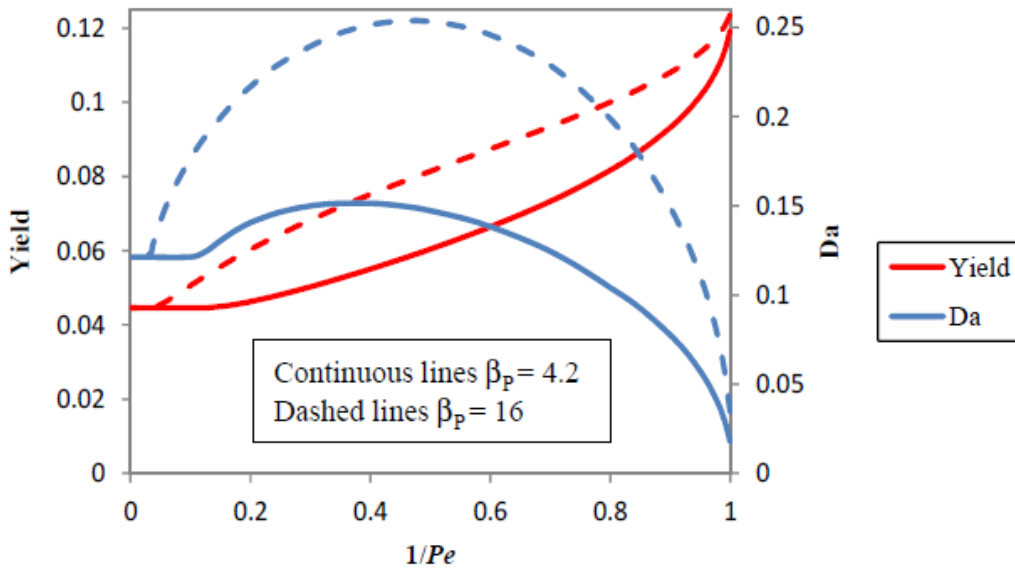


figura 6. 46 La resa massima ottenibile per il valore ottimale del numero di Damköhler in funzione del reciproco del numero di Péclet nel processo integrato per $\beta_{\text{acido ferulico}} = 0.005$ e $\beta_{\text{vanillina}} = 4.2$ o $\beta_{\text{vanillina}} = 16$

In figura 6.47 si può vedere l'effetto del cambio del fattore di arricchimento del reagente (acido ferulico) che passa da 0.005 a 1. La reiezione del substrato da parte della membrana, è direttamente correlata al fattore di arricchimento secondo $R_s = 1 - \beta_s$. (55) un elevato valore della reiezione dei reagenti è vantaggiosa, in quanto riduce le perdite di reagente nel permeato. Dai risultati in figura vediamo che la resa che si può raggiungere è fortemente condizionata dalla reiezione dell'acido ferulico, in particolare per valori di $1/Pe$ elevati. Quando la reiezione è bassa la resa viene massimizzata per elevati valori di Da , quindi sono necessari volumi di reazione più grandi.

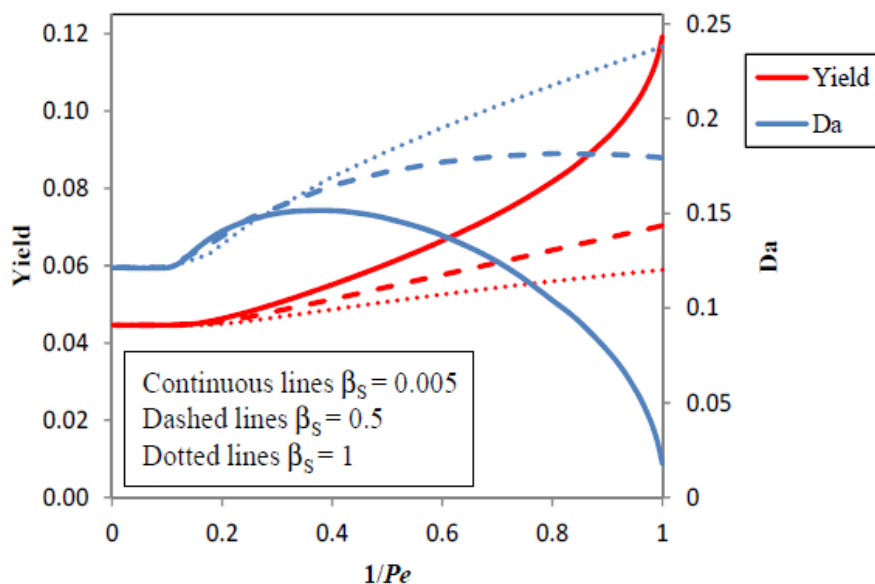


figura 6. 47 La resa massima ottenibile per il valore ottimale del numero di Damköhler in funzione del reciproco del numero di Péclet nel processo integrato per $\beta_{\text{acido ferulico}} = 0.005$, $\beta_{\text{acido ferulico}} = 0.5$ e $\beta_{\text{acido ferulico}} = 1$; $\beta_{\text{vanillina}} = 16$

In conclusione, la simulazione del processo mostra dopo aver individuate le migliori condizioni per la reazione fotocatalitica, per il processo integrato fotocatalisi-pervaporazione è importante scegliere e sviluppare membrane che permettano di separare selettivamente il prodotto ($\beta_{\text{prodotto}} \gg 1$) ma allo stesso tempo trattenere il reagente ($\beta_{\text{reagenti}} \ll 1$). Parallelamente i flussi di permeato devono essere elevati per poter ottenere valori elevati di 1/Pe con superfici di membrane ridotte.

6.4. Processo integrato fotocatalisi-pervaporazione, risultati sperimentali

In questo paragrafo riportiamo i risultati ottenuti sperimentalmente per il processo integrato fotocatalisi-pervaporazione.

Nella paragrafo precedente si è vista l'importanza della superficie della membrana (proporzionale a 1/Pe) e della velocità di reazione (proporzionale a Da). Nelle prove sperimentali al fine di ottimizzare il processo si è deciso pertanto di monitorare il valore del fattore δ che come abbiamo

visto può essere definito come: $\delta = 1/(Da * Pe) = \frac{A * m'' / \rho}{k * c_{s,0}^{n-1} * V_r}$.

I primi esperimenti sono stati effettuati utilizzando il reattore fotocatalitico anulare con fotocatalizzatore in polvere e un'unica membrana. I grafici delle prove di processo integrato sono riportate nell'appendice V, riportiamo nella tabella 6.15 i valori della velocità di reazione e il flusso di vanillina permeata; come si può notare differiscono di 3 ordini di grandezza, risultando in un valore del parametro δ molto piccolo.

Con valori del fattore delta così bassi non è possibile apprezzare miglioramenti della resa nel processo integrato.

Prove Slurry	Velocità reazione (mg/h)	Flusso vanillina (mg/h)	Parametro δ
Prova 60° 1mM Ccat=0.433g/L	8.015	0,0146	0,0018
Prova 50° 0.5mM Ccat=0.433g/L	8.928	0,0178	0,0020

tabella 6. 15 Prove di processo integrato con fotocatalizzatore slurry velocità di reazione,flusso di vanillina permeata e parametro δ .

Dopo questi primi esperimenti si è cercato di migliorare il valore del parametro δ , sfruttando la minore reattività del fotocatalizzatore immobilizzato.

Nella Tabella 6.16 e 6.17 riportiamo i valori della velocità di reazione e il flusso di vanillina permeata per le prove con fotocatalizzatore immobilizzato. In questo caso la velocità di reazione è decisamente più bassa di quella ottenuta con reattori slurry. Si ottengono in questo modo valori di δ ancora molto bassi ma 3÷5 volte più elevati di quelli ottenuti precedentemente.

Condizioni operative	Volume e catalizzatore	Velocità reazione (mg/h)	Flusso vanillina (mg/h)	Parametro δ
Ferulico 1mM 60°C	(240 cm ³) Merck 3mm	1.046	0,0186	0,015
Ferulico 0.5mM 60°C	(120 cm ³) H-D 3mm	3.142	0,0224	0,007
Ferulico 1mM 60°C	(240 cm ³) H-D 3mm	0.919	0,0055	0,006

tabella 6. 16 Prove di processo integrato con fotocatalizzatore supportato velocità di reazione,flusso di vanillina permeata e parametro δ .

Sono riportati, nella tabella 6.17 i valori delle selettività della sola reazione di fotocatalisi effettuata senza il modulo di pervaporazione e la selettività ottenuta con il processo integrato.

Condizioni operative	Volume e catalizzatore	Parametro δ	Selettività sola fotocatalisi	Selettività integrato
Ferulico 1mM 60°C	(240 cm ³) Merck 3mm	0,015	8.1	10.2
Ferulico 0.5mM 60°C	(120 cm ³) H-D 3mm	0,007	5	8.3
Ferulico 1mM 60°C	(240 cm ³) H-D 3mm	0,006	4.7	6.3

tabella 6. 17 Processo integrato con fotocatalizzatore supportato: parametro δ , e confronto tra le selettività ottenute per la sola reazione fotocatalitica e il processo integrato.

Nella figure 6.48 è possibile vedere l'andamento della resa in funzione della conversione per una delle prove effettuate con velocità di reazione ridotta. Si può notare un piccolo miglioramento della resa per il processo integrato rispetto alle prove di sola fotocatalisi.

Per migliorare ulteriormente il valore del parametro δ , si sono scelte per le ultime prove delle membrane che potessero dare flussi più elevati (rinunciando a parte della selettività) e raddoppiando i moduli di pervaporazione per il processo integrato, raddoppiando in questo modo l'area utile per la pervaporazione. A tal fine è stata modificata la sezione di pervaporazione.

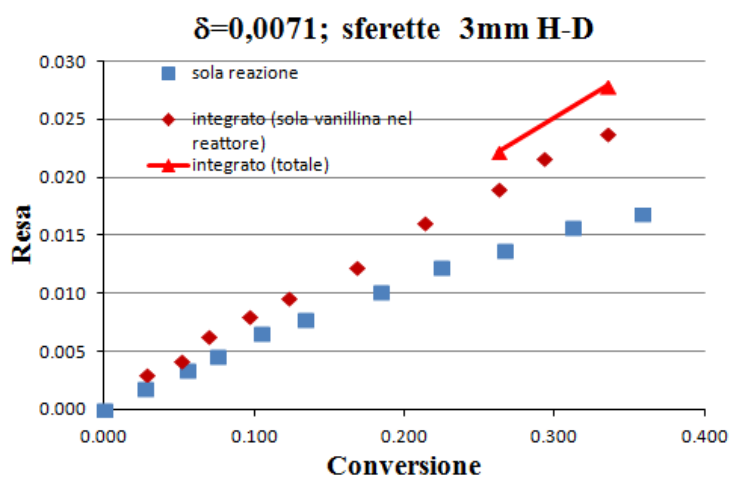


figura 6. 48 Processo integrato con fotocatalizzatore supportato: Ferulico 0.5mM, 60°C, volume di reazione = 120 cm³, catalizzatore H-D 3mm, $\delta = 0,007$.

Come si può vedere dalla figura 6.50 i moduli di pervaporazione sono montati in parallelo e vengono completamente immersi nella vasca con testa termostatica per garantirne il funzionamento a temperatura costante.



figura 6. 49 Moduli di pervaporazione montati in parallelo e adagiati sul fondo della vasca di termostatazione

Inoltre è stato deciso di effettuare la reazione fotocatalitica con fotocatalizzatore slurry perché garantisce una maggiore concentrazione di vanillina nel retentato essendo la selettività decisamente maggiore della selettività ottenuta per il fotocatalizzatore immobilizzato. È stato utilizzato il sistema con due moduli di pervaporazione per incrementare il flusso di vanillina.

In tabella 6.18, vediamo i risultati ottenuti per una prova di processo integrato con fotocatalizzatore slurry nel reattore anulare con volume del reattore 120cm³, volume totale 600cm³, concentrazione di catalizzatore 0.433g/L e concentrazione di acido ferulico 1 mM. La prova è stata condotta per una durata di 10 ore monitorando il valore di δ ogni due ore.

ore	Velocità reazione	Flusso vanillina	Parametro δ
	(mg/h)	(mg/h)	
2	12.478	0.06332	0.005
4	3.684	0.09764	0.027
6	2.067	0.11959	0.058
8	2.040	0.14444	0.071
10	1.703	0.16084	0.094

tabella 6. 18

Nella tabella 6.18 è possibile vedere la velocità di reazione e il flusso di vanillina permeata e il valore del parametro δ .

I valori ottenuti in questo caso del flusso di vanillina sono più che raddoppiati rispetto ai valori ottenuti nelle precedenti prove di processo combinato, questo grazie alla scelta delle membrane e dell'aumento della superficie di pervaporazione.

Aumentando il valore del flusso di vanillina aumenterà anche il valore del parametro δ che risulta essere molto maggiore di quanto ottenuto nei precedenti esperimenti.

Vediamo in figura 6.51 il confronto tra prova integrata appena descritta e due prove di sola fotocatalisi effettuate nelle stesse condizioni operative e che differiscono tra loro per concentrazione di fotocatalizzatore utilizzata.

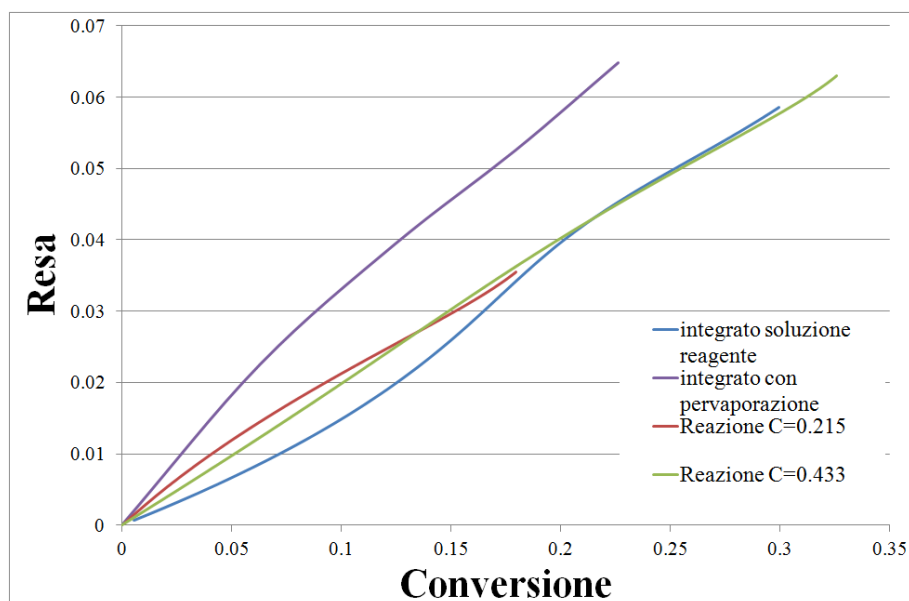


figura 6. 50 Confronto tra processo integrato con fotocatalizzatore slurry nel reattore anulare con volume del reattore 120cm^3 , volume totale 600cm^3 , concentrazione di catalizzatore 0.433g/L e concentrazione di acido ferulico 1 mM e due reazioni di sola fotocatalisi nel reattore anulare con volume del reattore 120cm^3 , volume totale 600cm^3 , concentrazione di acido ferulico 1 mM e concentrazione di catalizzatore 0.433g/L e 0.215g/L

È evidente in questo caso l'intensificazione di processo data dall'accoppiamento della fotocatalisi e della pervaporazione anche se il limite teorico di δ è ancora più alto: dalla modellazione la resa massima si ottiene per valori di $\delta \cong 1$. Ci sono ulteriori margini di miglioramenti della resa aumentando la superficie di membrane. Un ulteriore conferma dell'intensificazione di processo si ha osservando che in questa prova il valore di selettività arriva al 25% mentre la selettività per le prove di sola fotocatalisi non è mai stato superato il 20%.

6.5. Processo integrato fotocatalisi-dialisi, risultati sperimentali

Per completare lo studio del processo integrato, e valutare la possibilità di utilizzare la dialisi per l'estrazione della vanillina dalla soluzione reagente, sono state condotte alcune prove di processo integrato fotocatalisi-dialisi.

Le condizioni delle prove sono: temperatura Ambiente, $C_{\text{cat}}=0.433\text{ g/L}$ Merck, con le concentrazioni iniziali a monte e a valle di acido ferulico $C_{\text{acido ferulico, monte}} = C_{\text{acido ferulico, valle}} = 1\text{ mM}$. A differenza delle prove di processo integrato fotocatalisi-pervaporazione, per facilitare il ricircolo della soluzione di valle e per aumentare la capacità di estrazione, il volume di liquido è maggiore $V_{\text{monte}}=V_{\text{valle}}=0,8\text{ L.}$ (appendice V)

Dalle prove di dialisi effettuate si è potuto notare come il flussi di vanillina e degli altri aromatici che riescono ad attraversare la membrana, sono notevolmente più elevati. Allo stesso tempo si è visto come per il processo di dialisi si perde completamente la selettività della membrana nei confronti della vanillina.

Nella figura 6.51 riportiamo due cromatogrammi relativi ad una prova di processo integrato fotocatalisi dialisi.

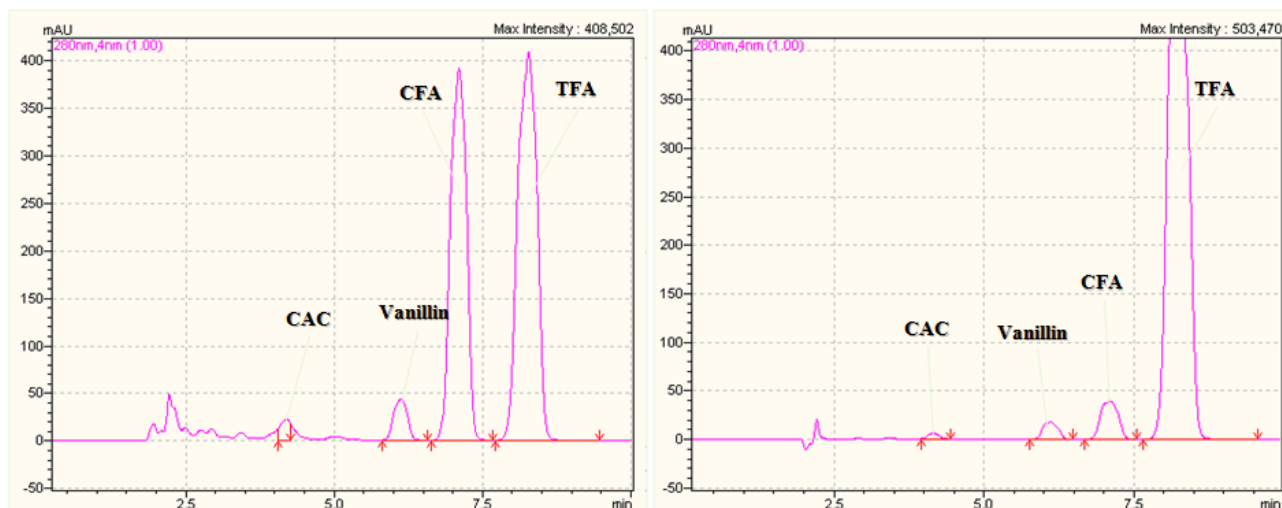


figura 6.51 (a) soluzione di monte dopo 6h di processo; (b) soluzione di valle allo stesso tempo.

Mentre nelle figure 6.52a e 6.52b, sono riportati i valori di concentrazione dei composti di reazione in funzione del tempo ottenute dalle analisi HPLC.

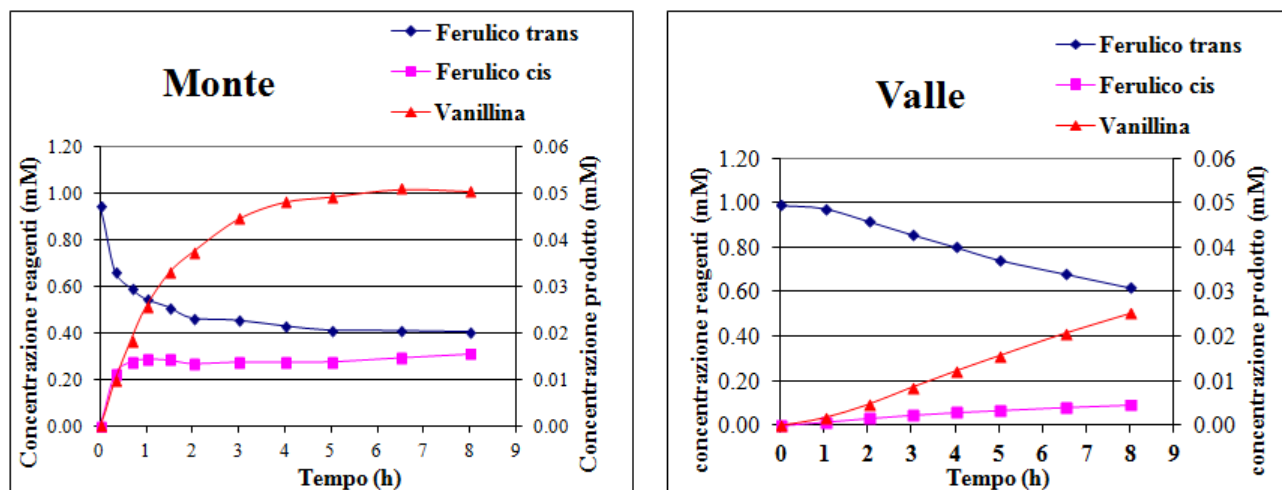


figura 6.52 concentrazione dei composti di reazione in funzione del tempo

Dai cromatogrammi e dai risultati delle analisi all'HPLC si può dedurre che mentre i prodotti di reazione che si formano a monte permeano verso valle, l'acido ferulico permea da valle verso monte per effetto del gradiente di concentrazione che si crea quando inizia la reazione fotocatalitica.

Sfruttando questo effetto è possibile utilizzare la membrana di dialisi per alimentare il reattore di fotocatalisi in continuo. Sarà tuttavia necessario un ulteriore passaggio di separazione per dividere la vanillina dagli altri composti di reazione.

Dai grafici in figura 6.52 con le concentrazioni di monte e di valle è evidente che nel processo integrato fotocatalisi-dialisi la quantità di vanillina a valle (nel dialisato) non è trascurabile anche con una superficie di membrana piccola come quella a disposizione in laboratorio (0.0096 m^2), operando a T ambiente.

Abbiamo visto che sottrarre la vanillina dalla soluzione reagente prima che la fotocatalisi possa ossidarla migliora la resa dando una intensificazione del processo. Maggiore è il flusso di vanillina maggiore sarà il miglioramento della resa.

Anche nel processo integrato fotocatalisi dialisi possiamo osservare un flusso di vanillina da monte a valle sufficientemente alto per avere l'intensificazione del processo.

Nella figura 6.54 il confronto della resa in funzione della conversione per una prova di processo integrato fotocatalisi dialisi e due prove di sola fotocatalisi.

Le due prove di fotocatalisi sono state effettuate con la stessa concentrazione di acido ferulico 1mM, stessa concentrazione di catalizzatore e stesso reattore, sono diversi i volumi totali della soluzioni 0.8L per la prima e 1.6L per la seconda. Il confronto viene effettuato con queste due prove di fotocatalisi per escludere che l'intensificazione del processo che si osserva nel processo integrato rispetto alla sola soluzione reagente di 0.8L, sia dovuta alla sola diluizione della vanillina.

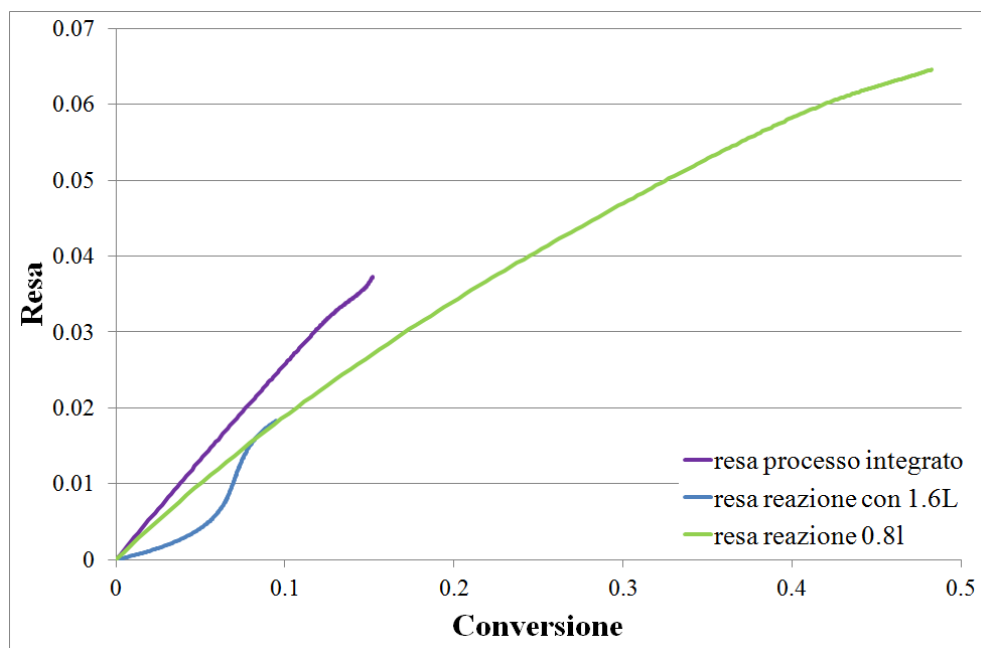


figura 6. 53 Confronto tra le rese del processo integrato e reazioni di sola fotocatalisi.

Come si vede dal grafico è evidente come per il processo integrato fotocatalisi dialisi si abbia una intensificazione del processo. Come per il processo integrato fotocatalisi pervaporazione, una

conferma dell'intensificazione di processo si ha osservando che il valore di selettività arriva al 25% mentre la selettività per le prove di sola fotocatalisi non è mai stato superato il 20%.

(intentionally left blank page)

Capitolo 7 - Analisi dei costi

L'analisi dei costi presentata in questo capitolo è stata finalizzata allo studio dei costi per lo sviluppo su scala medio grande del processo combinato fotocatalisi pervaporazione.

Tale studio è stato sviluppato nel 2013, per cui alcuni dei dati utilizzati per l'ottimizzazione del processo differiscono leggermente dai dati presentati nei capitoli precedenti che sono frutto anche di successivi miglioramenti.

7.1. Principali voci di costo

Come spesso accade lo sviluppo di nuove tecnologie e la ricerca mirata all'ottimizzazione dei processi già esistenti è fortemente motivata dalla necessità di ridurre i costi di esercizio e rendere il processo economicamente competitivo.

Anche nel caso della fotocatalisi, in maniera particolare nel campo di applicazione della disinfezione dei reflui, si è recentemente aperta una strenua rincorsa all'ottimizzazione del processo. La possibilità di ottenere una soddisfacente disinfestazione delle acque senza ricorrere a trattamenti chimici che, oltre a comportare un'inevitabile contaminazione del prodotto, presentano costi notevoli specialmente per le grandi portate, rappresenta un punto di partenza per nuovi progetti di ricerca e sviluppo. Questa tecnica rappresenta certamente una grossa speranza per quei paesi dell'emisfero meridionale in cui ancora oggi la mortalità infantile è fortemente influenzata dalle scarse condizioni igieniche delle fonti idriche disponibili.

Tuttavia in questo studio si è visto come sia possibile utilizzare questa tecnica anche in processi di sintesi chimica.

L'utilizzo della fotocatalisi per la sintesi chimica permette l'eco-sostenibilità dell'industria chimica andando incontro sia alle richieste da parte dei consumatori e dei governi mondiali, sia per un motivo prettamente economico.

Un processo di fotocatalisi su media-larga scala può essere realizzato sfruttando due diverse fonti di radiazione luminosa:

- a) Utilizzando la radiazione solare, la quale è disponibile solo il giorno. Non è pertanto garantita la continuità del processo, necessaria in campo industriale. Tuttavia un approccio di questo tipo consente non notevole risparmio energetico e dei costi ad esso legato. Al contrario del risparmio energetico, con una soluzione di questo tipo necessita di un maggiore investimento impiantistico soprattutto in termini di materiali necessari per costruire gli impianti per la cattura della radiazione solare e l'utilizzo di ampi terreni dove impiantarli.
- b) Utilizzando lampade UV con opportuna intensità e lunghezza d'onda. In questo caso si ha una maggior compattezza dell'impianto e si può garantire una continuità al processo.

Al contrario di quanto visto in precedenza in questo si ha un risparmio in termini di volumi necessari e maggiore produttività lavorando in continuo ma con maggiori costi di esercizio dovuti all'energia elettrica da fornire alle lampade.

L' accoppiamento dei due processi rappresenta probabilmente una valida soluzione di compromesso. La possibilità di integrare l'energia solare fornita nelle ore diurne con un impianto a lampade UV nelle ore notturne può significare garantire un processo il più possibile continuo ed affidabile.

7.1.1. Costi della fotocatalisi

L'implementazione di un processo fotocatalitico industriale richiede un reattore fotocatalitico, che costituisce l'elemento sostanziale dell'impianto. Abbiamo visto nel capitolo 1 il meccanismo di reazione e tutti i parametri che influenzano la reazione fotocatalitica e che intervengono nell'ottimizzazione dei reattori.

Una diversa espressione del volume del reattore fotocatalitico è data come:

$$V = \frac{QC_{in}\chi}{kR}$$

Dove Q è la portata volumetrica (m^3/s), C_{in} la concentrazione molare del reagente in ingresso (mol/m^3), χ la conversione desiderata, k l'area interfacciale di catalizzatore illuminata a contatto con il liquido per unità di volume di reattore (m^2/m^3), R la velocità di reazione in (mol/m^2*s).

Fissata la portata di reagente e/o di prodotto che si vuole ottenere e ottimizzato il processo fotocatalitico sulla base di quanto visto nei capitoli precedenti il volume risulta il più piccolo possibile.

Le tipologie di reattori sviluppati in laboratorio negli ultimi anni sono svariate, ma di fatto la maggior parte non ha incontrato la possibilità economica e tecnologica di essere sviluppato su larga scala.

Nel capitolo 1 abbiamo visto diverse tipologie di reattori con luce solare. Indipendentemente dal tipo di reattore le cui maggiori differenze si riscontrano nell'analisi dei costi di esercizio, la maggior parte dei costi unitari risultano comuni. Ci concentriamo in maniera specifica su un reattore CPC, che come detto non prevede nessun sistema di sun-tracking. Consideriamo inoltre la presenza di un ricircolo solitamente previsto così da garantire migliori rese(fig7.1).

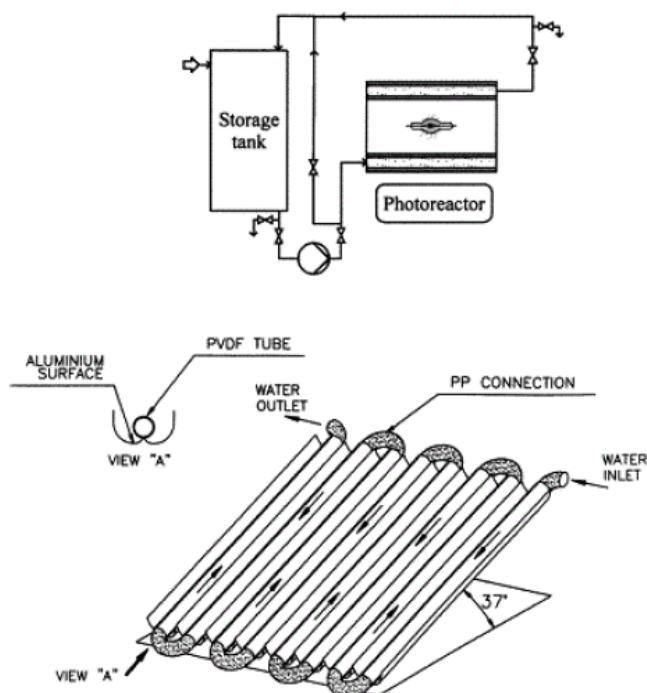


Figura 7. 1 Schema di impianto fotocatalitico CPC operante in continuo. Disposizione in serie dei tubi.

Si hanno:

- Tubi: generalmente in Pyrex od in materiale polimerico (Teflon trasparente) Devono avere elevata resistenza meccanica e agli sbalzi termici ma soprattutto basso coefficiente di dilatazione termico.
- Collettori: rappresentano in costo più rilevante. Esistono moduli della stessa lunghezza dei tubi. Il materiale prevalentemente utilizzato è l'alluminio lucidato con uno strato di alluminio anodizzato (qualche μm) che fornisce una resistente protezione dalle condizioni atmosferiche. Questo materiale ha proprietà molto buone per quanto riguarda la riflessione della luce specialmente nel campo dei raggi UV, l'indice di riflessione è valutato nell'87% per banda compresa tra 295 e 386 nm.
- Connettori: gomiti a 180° in polipropilene che collegano i diversi tubi in serie.
- Recipiente di accumulo: in acciaio inox o vetro.
- Struttura di supporto: in acciaio per fornire rigidità e facilitare il trasporto del sistema.
- Pompa: per la movimentazione della miscele reagente, garantisce le ottimali pressioni operative del processo.
- Sensori: misuratori della concentrazione di ossigeno, ph-metri, sensori di temperatura.

Certamente il modulo dei collettori e i tubi rappresentano le voci di costo maggiore.

Nel caso di reattori illuminati con lampade UV, le principali voci di costo possono differire leggermente a seconda del tipo di reattore.

Consideriamo in particolare un reattore tubolare (capitolo 1). I principali componenti dell'impianto sono:

- **Corpo:** tipicamente in acciaio inox, di diametro variabile a seconda dell'impianto e con rivestimento interno in alluminio. I bocchelli di ingresso e uscita sono molteplici per favorire uniformità di illuminazione e sono disposti radialmente.
- **Lampade:** esistono differenti tipologie (a vapori di mercurio a media o bassa pressione, allo xenon, a led) che differiscono per temperature di lavoro, pressioni, durata, emissione cromatica, possono cambiare a seconda del campo di applicazione. Le più utilizzate sono quelle a vapori di mercurio, che hanno una durata media di vita compresa tra le 8000 e le 12000 ore.
- **Guaine:** per la protezione della lampada dal contatto diretto con i fluidi. Sono realizzate in vetro al quarzo o in Pyrex, anche in base alle lampade utilizzate, il pyrex ha delle limitazioni.
- **Sistema di raffreddamento:** laddove si renda necessaria l'asportazione del calore.
- **Recipiente di accumulo:** in acciaio inox.
- **Sensori:** misuratori dell'intensità della radiazione, della temperatura e del pH.
- **Pompa:** necessaria alla movimentazione del fluido ed al ricircolo.

Costi di esercizio

I costi di esercizio nel caso di un processo fotocatalitico variano molto in base al reattore utilizzato. La possibilità di utilizzare come fonte di fotoni la radiazione solare permette di ridurre drasticamente, i costi energetici.

I costi di esercizio per un processo di fotocatalisi solare, riferiti alla quantità di prodotto, possono essere così espressi

$$C_{oper,SP} = C_{react} + C_{pump} + C_{maint}$$

C_{react} rappresenta il costo dei reagenti utilizzati, compreso il catalizzatore.

C_{pump} è il costo per pompare la miscela reagente.

C_{maint} rappresenta il costo di manutenzione dell'impianto, stimato pari al 2% del costo di ammortamento.

In particolare si ha

$$C_{pump} = C_{0,pump} \cdot E_{pump}$$

$$C_{amort} = \frac{C_{inv}}{L \cdot m_t}$$

$$C_{maint} = 0.02 C_{amort}$$

Dove

$C_{o,pump}$ costo unitario dell'energia da fornire (€/kJ)

E_{pump} energia da fornire alle pompe (kJ/kg)

C_{amort} costo di ammortamento (€/kg)

C_{inv} costo iniziale (€)

L vita utile dell'impianto (anni)

m_t prodotto trattato annualmente (kg/anno)

I costi di esercizio per un processo di fotocatalisi con lampade, riferiti alla quantità di prodotto, possono essere espressi come:

$$C_{oper,UV} = C_{react} + C_{pump} + C_{maint} + C_{energ} + C_{lamp}$$

In particolare si ha, oltre ai termini precedentemente visti

$$C_{lamp} = N \cdot C_{lamp,r} \frac{a}{m_t}$$

$$C_{energ} = C_{o,energ} \cdot E_{energ}$$

Dove

N= numero di lampade

$C_{lamp,r}$ =costo di sostituzione di una lampada (€)

a = frequenza di sostituzione delle lampade (1/anno)

m_t =prodotto trattato annualmente (kg/anno)

$C_{o,energ}$ = costo unitario dell'energia da fornire alle lampade (€/kJ)

E_{energ} =energia da fornire alle lampade (kJ/kg)

Il costo di manutenzione non include il costo di sostituzione delle lampade nel caso della fotocatalisi artificiale. In questo secondo caso inoltre si ha un termine piuttosto rilevante dovuto ai costi energetici per il funzionamento delle lampade.

7.1.2. Costi della pervaporazione

Abbiamo visto che la pervaporazione utilizza temperature relativamente basse, presenta quindi costi abbastanza contenuti rispetto ad esempio ad una classica distillazione e vantaggi prestazionali notevoli soprattutto nel caso di miscele azeotropiche.

È stata dimostrata la possibilità di ottenere grandi risparmi energetici utilizzando un sistema basato sulla pervaporazione piuttosto che sulla distillazione azeotropica nei processi di separazione di componenti di miscele organiche. I risparmi possono arrivare fino al 35%.

I sistemi di pervaporazione fanno uso di tecnologie avanzate rispetto ai normali processi di separazione, quindi i costi di investimento sono considerati relativamente più bassi.

Gli impianti di pervaporazione sono generalmente abbastanza semplici. Le membrane sono impaccate in piastre o moduli. Un tipico impianto di pervaporazione include diversi moduli in serie intervallati da scambiatori di calore.

Questo processo multistadio, in cui l'alimentazione ai moduli è continuamente riscaldata, si rende necessario per aumentare il flusso attraverso le membrane. Un condensatore opera per recuperare il permeato ed una pompa da vuoto mantiene la pressione al lato permeato, e permetta la rimozione degli in condensabili.

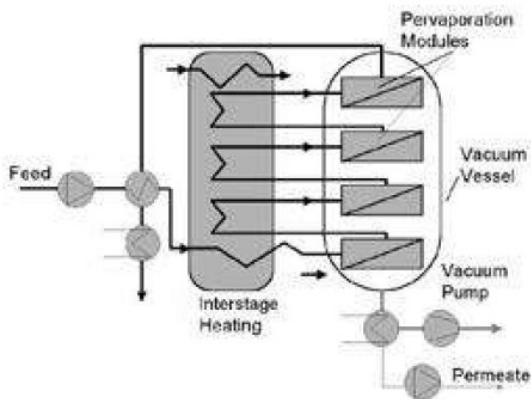


Figura 7. 2 Schema di impianto di pervaporazione operante in continuo.

La maggior parte degli impianti di pervaporazione opera in continuo (Fig. 7.3), il liquido di alimentazione è scaldato e passa attraverso una serie di moduli dentro al recipiente sotto vuoto. Esistono però anche impianti di piccola capacità operanti in batch (Fig. 7.2). Si tratta di unità più semplici e versatili rispetto agli impianti in continuo. Possono trattare portate fino ad alcune centinaia di kg/h.

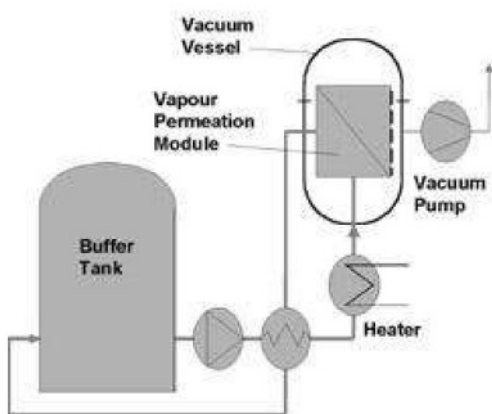


Figura 7. 3 Schema di impianto batch di pervaporazione.

Negli impianti batch il retentato è continuamente ricircolato in un serbatoio di accumulo da cui pesca l'alimentazione. In questo modo il contenuto del serbatoio risulta sempre più ricco di solvente dopo un periodo di ore o giorni. Anche in questa configurazione possono essere presenti

scambiatori di calore per preriscaldare il liquido in ingresso al serbatoio di vuoto contenente, generalmente, un unico modulo. Trattandosi di apparati meno complessi presentano solitamente minori costi di acquisto e di esercizio e considerevoli risparmi di energia.

Indipendentemente dalla condizione di funzionamento dell'impianto (batch o continuo) le principali voci di costo sono rappresentate da

- Serbatoio di alimentazione: collegato al reattore, in acciaio inox.
- Serbatoio di raccolta del permeato: in acciaio inox, dove inviare il permeato dopo l'ultima condensazione.
- Serbatoio di raccolta del retentato (impianto continuo): in acciaio inox, non presente nel caso di piccolo impianto batch in cui l'intera frazione di retentato è nuovamente inviata al serbatoio di alimentazione.
- Recipiente di vuoto: necessario a garantire l'accumulo del permeato sottoforma di vapore, deve essere dotato di guarnizioni ad elevata tenuta.
- Moduli: rappresentano il costo più rilevante. Tipicamente moduli a fibre cave o tubolari, posti in serie e contenenti membrane ceramiche o polimeriche. Posti all'interno del recipiente per evitare il rischio di perdita di parte del permeato.
- Pompa di vuoto: instaura il vuoto nel recipiente contenente i moduli.
- Condensatore: posto a valle del recipiente determina periodicamente la raccolta del permeato per condensazione.
- Scambiatori di calore: posti a monte del serbatoio e alternativamente tra i moduli garantiscono il preriscaldamento della miscela che favorisce il processo a membrana.
- Pompe: necessarie a garantire la forza motrice tra i moduli.

I costi di esercizio legati ad un processo di pervaporazione, riferiti alla quantità di prodotto, possono essere espressi come la somma di diversi contributi

$$C_{oper,PV} = C_{heat} + C_{vac} + C_{cond} + C_{memb} + C_{pump} + C_{maint}$$

C_{heat} è utilizzato per trovare il calore da fornire per l'evaporazione.

C_{vac} rappresenta il costo per la creazione del vuoto.

C_{cond} rappresenta il costo necessario per la condensazione. Un refrigerante è necessario poiché è richiesta una bassa temperatura.

C_{memb} permette di calcolare il costo di sostituzione delle membrane.

C_{pump} è il costo dovuto alle pompe presenti nell'impianto.

C_{maint} rappresenta il costo di manutenzione dell'impianto, stimato pari al 2% del costo di ammortamento.

In particolare si ha:

$$C_{heat} = C_{0,heat} \cdot Q_{heat}$$

$$C_{vac} = C_{0,vac} \cdot E_{vac}$$

$$C_{cond} = C_{0,cond} \cdot Q_{cond}$$

$$C_{memb} = C_{memb,r} \cdot A \frac{a}{m_t}$$

$$C_{pump} = C_{0,pump} \cdot E_{pump}$$

$$C_{amort} = \frac{C_{inv}}{L \cdot m_t}$$

$$C_{maint} = 0.02 \cdot C_{amort}$$

Dove

$C_{0,heat}$ = costo unitario del calore (€/kJ)

Q_{heat} = calore da fornire per l'evaporazione (kJ/kg)

$C_{0,vac}$ = costo unitario del vuoto (€/kJ)

E_{vac} = energia da fornire alla pompa per la creazione del vuoto (kJ/kg)

$C_{0,cond}$ = costo unitario per la condensazione (€/kJ)

Q_{cond} = energia da fornire per la condensazione (kJ/kg)

$C_{memb,r}$ = costo di sostituzione di una membrana (€/m²)

A = superficie totale (m²)

a = frequenza di sostituzione delle membrane (1/anno)

m_t = prodotto trattato annualmente (kg/anno)

$C_{0,pump}$ = costo unitario dell'energia da fornire alle pompe (€/kJ)

E_{pump} = energia da fornire alle pompe (kJ/kg)

C_{amort} = costo di ammortamento (€/kg)

C_{inv} = costo iniziale (€)

L = vita utile dell'impianto (anni)

I contributi più rilevanti sono i costi per il riscaldamento e i costi di sostituzione delle membrane.

Negli ultimi decenni si è registrato un trend in discesa per quanto riguarda il costo delle membrane (Fig. 7.4). Questo perché:

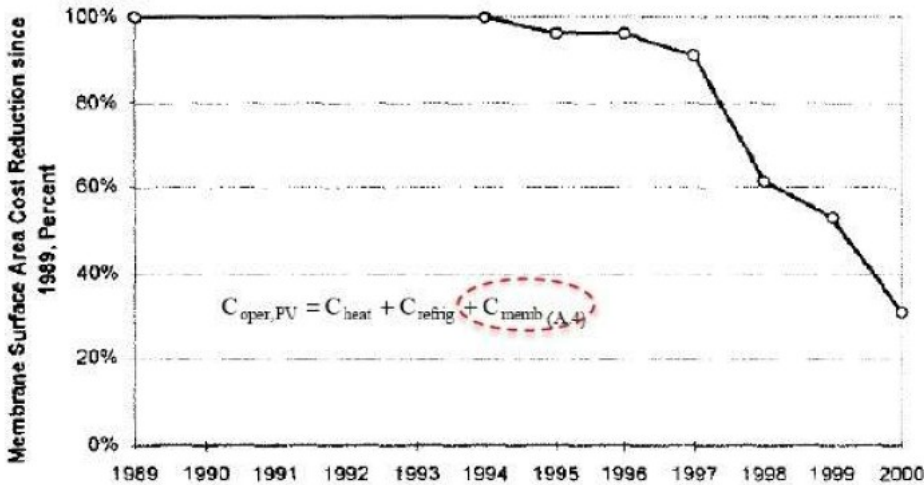


Figura 7. 4 Trend in decrescita del prezzo delle membrane negli ultimi anni del secolo scorso.

1. La superficie delle membrane commercializzate è aumentata sempre di più, questo ha comportato la possibilità di produrre meno moduli a parità di area disponibile.
2. La produzione di massa di moduli necessaria a soddisfare la crescente richiesta di questi apparecchi grazie allo sviluppo dei processi a membrana ha provocato una diminuzione del prezzo unitario.
3. Sono stati realizzati moduli sempre più compatti adatti anche ad utilizzi non strettamente industriali.

La composizione e la morfologia delle membrane rappresentano un punto chiave in processi di separazione di questo tipo. La scelta della membrana dipende fortemente dal tipo di applicazione, ed in particolare dal componente che si intende separare dalla miscela. I tipi di processi, e di membrane disponibili sul mercato, sono svariati.

- Processi di deidratazione di liquidi organici, in cui si utilizzano membrane idrofile come poliacrilonitrile (PAN), polivinilpirrolidone (PVP) o polivinilalcoli (PVA);
- Processi di rimozione di sostanze organiche da soluzioni acquose. Le membrane utilizzate non presentano affinità con l'acqua, le principali sono di polietilene (PE), polipropilene (PP), politetrafluoroetilene (PTFE), polidimetilsilossano (PDMS);
- Processi di separazione di due solventi organici. In questo caso si possono adoperare membrane polari che agiscono su uno dei due composti oppure si può sfruttare la differenza di massa molecolare.

Come visto nel processo di recupero di vanillina si tratta sostanzialmente di estrarre un composto organico da una soluzione acquosa contenente diversi intermedi di reazione. Per un processo industriale si può pensare di utilizzare membrane di polioctilmetilsilossano (POMS) o di polietereamide (PEI), tuttavia la maggiore selettività della membrana preparata utilizzando

PEBAX® disciolto in n-butil alcol (22.8 w%) e alcol isopropilico (68.5 w%) ci obbliga a prendere questa soluzione come prima scelta.

7.2. Modello

Abbiamo visto nel capitolo 3 e 6 la modellazione e i risultati che si possono ottenere dall'integrazione di processo variando i valori di R (ricircolo), il numero di Damköhler, R (rapporti delle costanti cinetiche), i fattori di arricchimento di substrato e permeato β_s , β_P , e il numero di Péclet.

Nel capitolo 3 si è visto che oltre alla configurazione con un solo reattore e un solo modulo di pervaporazione è possibile avere un numero di blocchi, N, di fotocatalisi-pervaporazione. Aumentando il numero di blocchi N si ha un andamento asintotico della resa e si è visto che aumentare il valore di N sopra 5 non porta benefici significativi.

Dimensionamento.

Si è scelto di effettuare il dimensionamento di massima di un impianto di produzione basato sul processo di fotocatalisi solare. L'impianto opera in continuo ed è costituito da 5 blocchi reattore-separatore secondo lo schema precedentemente illustrato.

La produzione di vanillina è fissata ad 1 grammo al minuto e si considera in alimentazione una soluzione acquosa di acido ferulico 5 mM. La temperatura del processo si assume essere pari a 60°C, valore facilmente raggiungibile grazie alla sola radiazione solare che impatta sull'impianto.

Il recupero dei vapori di permeato è stata ottenuta in laboratorio tramite una prima condensazione a 12 °C ed una successiva trappola ad azoto liquido. A livello industriale questa tecnologia risulta piuttosto costosa e poco pratica, tuttavia si rende comunque necessario mantenere una pressione di 2-3 mbar a valle dei blocchi. A questa pressione è possibile condensare i vapori ad una temperatura che si aggira attorno ai -10 °C. Tuttavia anche in questo caso si possono avere delle complicazioni tecniche ed economiche a causa del possibile congelamento della soluzione ottenuta, assimilabile ad acqua pura. Si decide allora di operare una condensazione dei vapori di permeato alla temperatura di circa 0 °C a cui corrisponde una pressione di circa 6.12 mbar.

Il valore del flusso di permeato ottenuto in laboratorio è stato ricavato operando a 60 °C e mantenendo una pressione di 2-5 mbar a valle dell'impianto, per cui è logico aspettarsi un valore differente a seguito dello scale up. Diminuendo il grado di vuoto lato permeato è facilmente ipotizzabile una diminuzione del flusso, mentre una elevata temperatura favorisce il processo di pervaporazione determinando un aumento della velocità di evaporazione della miscela. D'altro canto però, come detto in precedenza, una temperatura troppo elevata può portare ad una

diminuzione della velocità della reazione fotocatalitica probabilmente dovuta ad una diminuzione della solubilità dell'ossigeno in miscela.

Consideriamo conservativamente il flusso di permeato, pari a $260 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Basandosi il processo sulla radiazione solare si considera un tempo di funzionamento pari a 12 ore al giorno (valore medio in un anno) per 300 giorni l'anno. Si considerano infatti i tempi necessari alla pulizia del reattore, delle membrane, alla manutenzione e soprattutto si tiene conto di giornate a bassa radiazione solare.

La produzione risulta quindi pari a:

$$m_t = 1 \times 60 \times 12 \times 300 = 216000 \frac{\text{g}}{\text{anno}} = 216 \frac{\text{kg}}{\text{anno}}$$

Volume complessivo dei reattori

Dalla simulazione precedente per la produzione di vanillina a partire da acido ferulico ha portato ad ottenere un valore ottimale di Damköhler pari circa a 0.4 a cui corrisponde una resa del 30%. La portata di acido ferulico in alimentazione risulta pari a:

$$\dot{n}_{\text{fer}} = \frac{\dot{m}}{M_{\text{van}} \cdot \eta} = \frac{1}{152.15 \cdot 0.3} = 0.02191 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

considerando una concentrazione di 5 mmol/L di acido ferulico

$$\dot{V}_0 = \frac{\dot{n}_{\text{fer}}}{C_0} = \frac{0.021908}{5 \times 10^{-2}} = 0.4382 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

La costante cinetica del primo reattore risulta pari a 0.08 h^{-1}

$$Da = \frac{k_1 V_r}{\dot{V}_0} = 0.4; \quad V_r = \frac{\dot{V}_0 Da}{k_1} = \frac{0.4 \times 4.382 \times 10^{-2} \times 60}{0.08} = 1.3146 \text{ m}^3.$$

Superficie dei moduli di pervaporazione

Si assume di operare con ricircolo completo del retentato proveniente dall'ultimo modulo così da massimizzare la resa, si ha quindi $Pe = 1$.

$$Pe = \frac{\dot{V}_0}{\dot{V}_P} = 1 \rightarrow \dot{V}_0 = \dot{V}_P$$

$$\dot{V}_P = \frac{A \dot{m}''}{\rho}$$

Dove A è la superficie totale di moduli, è il flusso di permeato per unità di superficie e ρ la densità della soluzione.

Il flusso di permeato ipotizzato risulta pari a $0.26 \text{ kg}/(\text{h m}^2)$. La portata volumetrica di alimentazione, calcolata precedentemente, risulta pari a $4.382 \text{ L}/\text{min}$.

L'area totale dei moduli è pertanto:

$$A = \frac{V_0 \rho}{\dot{m}''} = \frac{4.382 \times 10^{-3} \times 1000 \times 60}{0.26} = 1012 \text{ m}^2$$

7.3. Riepilogo dei costi

Le voci di costo e le approssimazioni utilizzato per lo sviluppo dei calcoli che vedremo in questo paragrafo fanno riferimenti a valori di letteratura. (56) (57) (58) (59) (60) (61)

7.3.1. Fotocatalisi

Si effettua ora una stima dei costi di investimento, di ammortamento e manutenzione, e dei costi di esercizio dovuti al processo di fotocatalisi. La scelta delle singole apparecchiature è motivata da considerazioni precedenti e dallo studio di processi simili.

Reattore fotocatalitico

Il volume complessivo dei reattori va diviso per il numero dei blocchi, nel nostro caso 5. Il reattore di ogni singolo blocco avrà pertanto un volume di 0.26292 m³.

Si utilizzano tubi in Pyrex di lunghezza 3 m cadauno, diametro interno pari a 40 mm e diametro esterno pari a 42 mm. Il volume di un singolo tubo è

$$V_{\text{pipe}} = \frac{\pi 0.04^2}{4} 3 = 0.00377 \text{ m}^3$$

Se si considera un rapporto tra volume di liquido illuminato e volume reale pari al 65%. Il volume necessario risulta quindi

$$V_{\text{eff}} = \frac{0.26292}{0.65} = 0.4045 \text{ m}^3$$

Per ogni reattore sono necessari quindi:

$$N_{\text{pipe}} = \frac{0.4045}{0.00377} = 107.3 \rightarrow 108 \text{ tubi}$$

Si assume un superficie dei collettori pari alla superficie totale dei tubi moltiplicata per un fattore 1.01, per ogni blocco si avrà allora:

$$S_{\text{CPC}} = \pi 0.04 \times 3 \times 1.01 \times 108 = 41.122 \text{ m}^2$$

Il costo stimato per la messa in opera dell'impianto fotocatalitico è pari a 800 €/m² (riferito alla superficie riflettente) e comprende la struttura di supporto, i collettori, i tubi in Pyrex, il montaggio.

La voce più rilevante è costituita dal costo per i tubi in Pyrex ed i collettori in alluminio.

Il costo di investimento per l'impianto sarà pertanto pari a

$$C_{\text{inv}} = S_{\text{CPC}} \times C_{\text{inv},0} \times N = 41.122 \times 800 \times 5 = 164488 \text{ €}$$

La vita utile dell'impianto è stimata in 20 anni per cui il costo di ammortamento sarà

$$C_{\text{amort}} = \frac{C_{\text{inv}}}{20} = 8224.4 \text{ €/anno}$$

Considerando la produzione annua di vanillina si trova un costo di ammortamento basato sulla quantità di prodotto pari a

$$C_{\text{amort}} = \frac{8224.4}{216} = 38.08 \text{ €/kg}$$

Il costo di manutenzione dell'impianto invece, stimato nel 2 % dell'ammortamento sarà

$$C_{\text{maint}} = 0.02 C_{\text{amort}} = 164.49 \text{ €/anno}$$

$$C_{\text{maint}} = \frac{164.49}{216} = 0.76 \text{ €/kg}$$

Acido ferulico

Il reagente utilizzato è acido ferulico che viene disciolto in acqua fino ad una concentrazione di 5 mM. L'acido è tipicamente ricavato per estrazione con solvente da semi, radici, crusca di diverse piante o cereali, principalmente riso. È venduto in polvere e ne esistono diverse purezze e qualità. L'idea del processo in questione è quella di utilizzare acido ferulico ricavato da scarti dell'industria alimentare o della mangimistica. I prezzi si aggirano tra i 140 e i 210 €/kg per l'acido puro di maggiore qualità, mentre si abbassano notevolmente (tra i 15 ed i 75 €/kg) nel caso di prodotto di recupero. Inoltre questi prezzi sono in costante ribasso a causa dell'elevata produzione a basso costo avviata in Cina.

Per la produzione di 1 grammo di vanillina sono necessarie circa 0.022 moli di acido ferulico ovvero

$$\dot{m}_{\text{fer}} = \dot{n}_{\text{fer}} M_{\text{fer}} = 0.02191 \times 194.184 = 4.2546 \text{ g/min}$$

Considerando un costo di 45 €/kg per l'acido ferulico si ha

$$C_{\text{fer}} = 4.2546 \times 45 = 191.46 \text{ €/kg}$$

Catalizzatore

Il catalizzatore utilizzato è TiO_2 in forma anatasica nella concentrazione di 0.43 g/L. Considerando quindi una portata di alimentazione di 4.382 L/min si ha:

$$\dot{m}_{\text{cat}} = C_0 \dot{V}_0 = 0.43 \times 4.382 = 1.8843 \text{ g/min}$$

Ovvero si utilizzano 1.8843 grammi di catalizzatore (non considerando il riutilizzo) per ogni grammo di vanillina prodotta. Il costo del TiO_2 è stimato in 20 €/kg, per cui il costo unitario per il catalizzatore è:

$$C_{\text{cat}} = 1.8843 \times 20 = 37.69 \text{ €/kg}$$

Acqua deionizzata

L'acido ferulico in polvere va disciolto in acqua deionizzata così come il catalizzatore. Per la produzione di un grammo di vanillina al minuto sono necessari 4.382 L/min. Per cui sono necessari 4382 L di acqua deionizzata per produrre un kg di vanillina. Assumendo di possedere un impianto di osmosi inversa si assume il costo dell'acqua deionizzata pari a 0.005 €/L. Per cui il costo riferito ad un chilogrammo di prodotto è

$$C_{\text{wat}} = 4382 \times 0.005 = 21.91 \text{ €/kg}$$

Costo totale

Il costo totale attribuibile al processo di fotocatalisi risulta quindi:

$$C_{\text{SP}} = C_{\text{react}} + C_{\text{maint}} + C_{\text{amort}} = (191.46 + 37.69 + 21.91) + 0.76 + 38.08 = 289.9 \text{ €/kg}$$

È possibile notare come le voci maggiori di costo per il processo di fotocatalisi siano date dai reagenti e dall'ammortamento. In particolare l'acido ferulico incide per il 66% circa sul costo totale, il catalizzatore per il 13% e l'acqua per il 7.6%. Il costo di ammortamento dell'impianto costituisce circa il 13.1% del totale.

Il costo dovuto alle pompe non è stato considerato in quanto invece risulta trascurabile, infatti le portate in gioco sono molto basse e non vi sono grossi dislivelli nell'impianto.

7.3.2. Pervaporazione

Si procede con una valutazione di massima dei costi dovuti al processo di recupero tramite pervaporazione. La stima è fatta sulla base di precedenti valutazioni di tipo pratico riguardo le apparecchiature e considerano processi di pervaporazione già operanti nel campo degli aromi.

Impianto

Si utilizzano per il processo moduli piani, il cui costo è stimato in 43 €/m². La superficie necessaria a garantire la produzione desiderata risulta piuttosto consistente, pari a 1012 m².

Per ogni blocco sarà dunque necessaria una superficie di 202.4 m².

Il costo di investimento per i moduli risulta dunque

$$C_{\text{inv,m}} = A \times C_{\text{inv,0}} \times N = 202.4 \times 43 \times 5 = 43516 \text{ €}$$

Analisi economiche su processi di recupero di aromi basati sulla pervaporazione mostrano che le diverse voci di costo dell'impianto possono essere correlate al costo dei moduli.

Le principali voci risultano quelle relative alle pompe da vuoto e pompe di alimentazione(6%), a scalare abbiamo i costi del serbatoio per il vuoto(3.2%), scambiatori di calore riscaldanti, condensatori (1.3%). Tuttavia il costo nettamente più consistente è catalogato sotto la generica voce

di “voci di costo addizionali”(77.8%), che comprende l’installazione, l’intero sistema di controllo e le tubature.

Si stima che il costo totale dell’impianto sia quindi

$$C_{inv} = \frac{C_{inv,m}}{11.6} \times 100 = \frac{43516}{11.6} \times 100 = 375138 \text{ €}$$

Di cui

Voce di costo	Costo	% sul totale	Notazione
Moduli	43516 €	11.6%	$C_{inv,m}$
Recipiente di vuoto	12004 €	3.2%	$C_{inv,vess}$
Condensatori e scambiatori	4877 €	1.3%	$C_{inv,cond\&exc}$
Pompe	22508 €	6.0%	$C_{inv,pump}$
Costi aggiuntivi	292233 €	77.9%	$C_{inv,add}$

Figura 7.5 Importi delle principali voci di costo di investimento ed incidenza percentuale sul totale dell’impianto di pervaporazione

La vita utile dell’impianto è stimata in 20 anni per cui il costo di ammortamento sarà

$$C_{amort} = \frac{C_{inv}}{20} = 18757 \text{ €/anno}$$

Considerando la produzione annua di vanillina si trova un costo di ammortamento basato sulla quantità di prodotto pari a

$$C_{amort} = \frac{18757}{216} = 86.84 \text{ €/kg}$$

Il costo di manutenzione dell’impianto invece, stimato nel 2% dell’ammortamento sarà

$$C_{maint} = 0.02 C_{amort} = 375.14 \text{ €/anno}$$

$$C_{maint} = \frac{375.14}{216} = 1.74 \text{ €/kg}$$

Membrane

Le membrane utilizzate per la pervaporazione possono essere di diverso tipo e di diversi materiali. Per il processo in questione si è valutata l'opportunità di utilizzare membrane in POMS o in PEI, tuttavia il materiale più idoneo nel trattamento della vanillina risulta il PEBAX®. Il costo di queste membrane si aggira intorno ai 50 €/m² nel caso di moduli piani e la vita utile è stimata in circa 2 anni assumendo un tempo di funzionamento di circa 8000 h/anno. Il nostro impianto opera solamente 12 ore al giorno per 300 giorni l'anno, per un totale di 3600 h/anno. Consideriamo allora una vita utile di circa 4 anni.

La superficie totale necessaria al processo è di 1012 m², per cui il costo totale per le membrane sarà

$$C_{\text{memb}} = C_{\text{memb},0} \times A = 50 \times 1012 = 50600 \text{ €}$$

Il costo annuo

$$C_{\text{memb},r} = \frac{C_{\text{memb}}}{L} = \frac{50600}{4} = 12650 \text{ €/anno}$$

Per cui il costo di sostituzione delle membrane, riferito alla quantità di prodotto è

$$C_{\text{memb},r} = \frac{12650}{216} = 58.56 \text{ €/kg}$$

Condensazione

I flussi di permeato in uscita da ogni blocco vengono miscelati in un'unica corrente che andrà infine condensata. Si è considerata una temperatura di 60 °C per il processo, mentre si è deciso di effettuare la condensazione a circa 0 °C e variare la pressione per permettere la condensazione della corrente di uscita, da dati termodinamici dell'acqua si ha che la pressione di valle deve essere 6 mbar. La soluzione acquosa ottenuta è costituita da vanillina nell'ordine di 1mM e si trova alla temperatura di circa 60 °C da cui deve essere condensata.

Operando a basse temperature si rende necessario l'utilizzo di una macchina frigorifera. La maggior parte delle macchine frigorifere in commercio (chiller) opera sfruttando un ciclo frigorifero a compressione, idoneo per raffreddare fluidi fino alla temperatura di circa -109 °C. Nel nostro caso dobbiamo condensare un vapore a 0 °C, per cui questo tipo di applicazione risulta sufficiente. Le ultime macchine frigorifere americane e cinesi sono in grado di operare su intervalli di temperature compresi fra -35 °C e 40°C ed hanno una capacità di refrigerazione di alcune centinaia di kW.

Il parametro fondamentale che interviene nella valutazione dei costi di esercizio è però il coefficiente di prestazione (COP) che esprime il rapporto fra il calore assorbito ed il lavoro speso:

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}}{L}$$

A valori maggiori del COP corrisponde una maggior efficienza della macchina, essendo di fatto questo indice paragonabile ad un rendimento. Le macchine ad elevate prestazioni possono raggiungere valori di COP piuttosto elevati (fino a 6), tuttavia la maggior parte delle macchine in commercio ha un coefficiente compreso fra 3 e 4.5.

Considerando la portata di inerti pari circa all'1 % della portata volumetrica di permeato (uguale alla portata in ingresso per $Pe = 1$), è possibile calcolare la portata molare del vapore da condensare:

$$\tilde{V}(0^{\circ}\text{C}) = 0.018109 \text{ l/mol}$$

$$\dot{n}_p = 0.99 \frac{\dot{V}_p}{\tilde{V}} = \frac{4.3816}{0.018109} = 239.54 \text{ mol/min}$$

Il calore da sottrarre risulterà quindi essere:

$$\dot{Q} = \dot{n}_p(\tilde{C}_p \times (60 - 0) + \tilde{\lambda}(0^{\circ}\text{C}))$$

Considero un calore specifico medio

$$\tilde{C}_p(30^{\circ}\text{C}) = 33.6 \text{ kJ/kmol}$$

$$\tilde{\lambda}(0^{\circ}\text{C}) = 45055 \text{ kJ/kmol}$$

$$\dot{Q} = 239.54 \times (33.6 \times (60 - 0) + 45055) = 11275387 \text{ J/min} = 187.92 \text{ kW}$$

Infine assumendo un COP pari a 4 si calcola il lavoro necessario:

$$L = \frac{\dot{Q}}{\text{COP}} = \frac{187.92}{4} = 46.98 \text{ kW}$$

Considerando un tempo di funzionamento dell'impianto di 3600 ore/anno l'energia risulta

$$E = L \times 3600 = 169128 \text{ kWh/anno}$$

Avendo stabilito un costo energetico di 0.1154 €/kWh si ha

$$C_{\text{cond}} = E \times C_{\text{energ}} = 169128 \times 0.1154 = 19518 \text{ €/anno}$$

Il costo di condensazione per chilogrammo di prodotto risulta

$$C_{\text{cond}} = \frac{19518}{216} = 90.36 \text{ €/kg}$$

Vuoto

La pressione lato permeato risulta già sufficientemente bassa grazie all'azione del condensatore, tuttavia è necessario integrare all'impianto anche una pompa di vuoto che si occupi dell'allontanamento degli in condensabili, che sono stimati essere l' 1% della portata volumetrica di permeato.

La potenza da fornire ad una pompa di vuoto può essere espressa come segue

$$W_{vac} = \dot{n}_{inc} R T \frac{kr}{kr - 1} \left[\left(\frac{P_{DIS}}{P_{OP}} \right)^{\left(\frac{kr-1}{kr} \right)} - 1 \right]$$

Dove

kr fattore di espansione isoentropica (Cp/Cv)

PDIS pressione di scarico

POP pressione operativa della pompa

Per acqua a 0 °C kr vale circa 1.33, la pressione di scarico è quella atmosferica mentre quella operativa è fissata a 6 mbar. Allora

$$\tilde{V} (0^{\circ}C) = 0.018109 \text{ l/mol}$$

$$\dot{n}_P = \frac{\dot{V}_P}{\tilde{V}} = \frac{4.3816}{0.018109} = 241.96 \text{ mol/min}$$

$$\tilde{V}_{gas} = \frac{R T}{P} = \frac{8.314 \times (273.15)}{600} = 3.785 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\dot{V}_{P,gas} = \dot{n}_P \times \tilde{V}_{gas} = 241.96 \times 3.785 = 915.82 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\dot{V}_{inc} = 0.01 \times \dot{V}_{P,gas} = 9.1582 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\dot{n}_{inc} = \frac{\dot{V}_{inc}}{\tilde{V}_{gas}} = \frac{9.1582}{3.785} = 2.4196 \text{ mol/min}$$

$$W_{vac} = \frac{2.4196}{60} \times 8.314 \times 273.15 \frac{1.33}{1.33 - 1} \left[\left(\frac{101325}{600} \right)^{\left(\frac{1.33-1}{1.33} \right)} - 1 \right] = 948.7 \text{ W}$$

L'energia da fornire in un anno risulta allora:

$$E = W_{vac} \times 3600 = 3415320 \text{ Wh/anno} = 3415.32 \text{ kWh/anno}$$

Avendo stabilito un costo energetico di 0.1154 €/kWh si ha:

$$C_{vac} = E \times C_{energ} = 3415.32 \times 0.1154 = 394.13 \text{ €/anno}$$

Con un costo riferito alla quantità di prodotto pari a:

$$C_{vac} = \frac{394.13}{216} = 1.83 \text{ €/kg}$$

Costo totale

Il costo totale attribuibile al processo di pervaporazione risulta quindi

$$C_{PV} = C_{vac} + C_{cond} + C_{memb,r} + C_{maint} + C_{amort} = 1.83 + 90.36 + 58.56 + 1.74 + 86.84 = 239.33 \text{ €/kg}$$

Il costo maggiore (37.8%) è dovuto alla condensazione che avviene alla più bassa temperatura possibile. Una voce di costo consistente è quella relativa alle membrane, infatti la superficie necessaria all'ottenimento di 1 grammo di vanillina al minuto risulta piuttosto elevata, visto il basso valore del flusso di permeato. Questa voce di costo rappresenta circa il 24.5%. L'altra voce rilevante è costituita dall'ammortamento dell'impianto, pari circa al 36.3% del totale.

Non si è considerato ancora una volta il costo delle pompe in quanto risulta trascurabile, così come il costo necessario a preriscaldare la miscela, assumendo che la quantità di calore necessario sia fornito dalla radiazione solare.

7.3.3. Riepilogo costi

Il costo totale per la produzione di un kilogrammo di vanillina a partire da acido ferulico risulta pertanto

$$C_{tot} = C_{SP} + C_{PV} = 289.9 + 239.33 = 529.23 \text{ €/kg}$$

Voce di costo	Costo unitario*	Quantità	Costo totale	Vita utile	Costo	% sul tot
Collettori	800 €/m ²	205.61 m ²	164488 €	20 anni	38.08 €/kg	7.19 %
Manut. Collet.	16 €/m ²	205.61 m ²	3290 €	20 anni	0.76 €/kg	0.14 %
Acido Ferulico	45 €/kg	4.2546 kg/kg	-	-	191.46 €/kg	36.18 %
TiO₂	20 €/kg	1.8843 kg/kg	-	-	37.69 €/kg	7.12 %
Acqua	0.005 €/L	4382 L/kg	-	-	21.91 €/kg	4.14 %
Impianto PV	370.69 €/m ²	1012 m ²	375138 €	20 anni	86.84 €/kg	16.41 %
Manut. Imp. PV	7.42 €/m ²	1012 m ²	7509 €	20 anni	1.74 €/kg	0.33 %
Membrane	50 €/m ²	1012 m ²	50600 €	4 anni	58.56 €/kg	11.07 %
Condensazione	0.1154 €/kWh	783 kWh/kg	-	-	90.36 €/kg	17.07 %
Vuoto	0.1154 €/kWh	15.81 kWh/kg	-	-	1.83 €/kg	0.35 %
Totale					529.23 €/kg	100 %

Figura 7. 6 Tabella riassuntiva dei costi di investimento e di esercizio per il processo di fotocatalisi e pervaporazione. Costi in riferimento alla quantità di vanillina prodotta in chilogrammi.

Figura 7. 7 Incidenza delle principali voci di costo.

Come si può notare dal grafico (Fig. 7.7) la principale voce di costo, che rappresenta oltre il 36% del totale, è costituita dall'acido ferulico. Si è considerato un costo di circa 45 €/kg. Questo rappresenta uno dei prezzi più bassi per l'acquisto di acido ferulico in commercio.

Sulla base di questa osservazione, potrebbe essere interessante studiare la possibilità di ricavare questo reagente direttamente dagli scarti dell'industria alimentare o mangimistica, eventualmente

* I costi unitari per metro quadro relativi alla fotocatalisi si riferiscono alla superficie riflettente, mentre quelli relativi alla pervaporazione alla superficie delle membrane necessaria.

integrando questo processo di produzione di vanillina a valle di una linea di produzione più complessa, con la possibilità di abbattere notevolmente il prezzo.

Anche il costo di esercizio dovuto alla condensazione risulta piuttosto rilevante, infatti la necessità di condensare i vapori di prodotto ad una temperatura più bassa possibile così da mantenere relativamente alto il flusso di permeato comporta l'obbligo di utilizzo di una macchina frigorifera che fa lievitare i costi di esercizio.

Un'altra voce consistente è quella relativa alle membrane. La superficie necessaria ad ottenere una certa quantità di prodotto risulta infatti piuttosto elevata a causa del basso valore del flusso e dell'elevata diluizione della soluzione del permeato. Tuttavia come è stato sottolineato nel paragrafo 7.1.2 la stima dei flussi della membrana utilizzata è una stima conservativa. Da esperimenti successivi a questa valutazione economica, si è visto che è possibile facilmente raddoppiare e in alcuni casi raddoppiare i flussi di vanillina scegliendo le membrane, con uno spessore più basso e lavorando a temperature leggermente più alte $65\div 70^{\circ}\text{C}$. Inoltre il recente sviluppo di questo tipo di mercato accompagnato da una conseguente diminuzione dei prezzi del materiale rende di fatto possibile una riduzione di questa componente del costo totale.

Il costo di produzione si aggira intorno ai 530 €, questo presuppone un prezzo di vendita leggermente superiore a quello della vanillina prodotta per via biotecnologica che risulta di circa 500 €.

Un altro punto fondamentale riguarda l'utilizzo di membrane. Questa tipologia di recupero del prodotto garantisce un'ottima selettività nei confronti della miscela reagente, e permette di ottenere un prodotto di elevata purezza. Questo non avviene ad esempio utilizzando centrifughe o procedendo con estrazione liquido-liquido.

Questo processo presenta inoltre il vantaggio di poter annoverare questo tipo di produzione all'interno delle cosiddette "green synthesis", che oltre a rispettare una certa etica ambientale suscitano sempre più spesso un certo appeal nel consumatore.

L'aleatorietà delle condizioni meteorologiche rappresenta certamente un forte limite di cui è necessario tenere conto. Per questo motivo l'impianto si presta bene, ancora una volta, ad essere inserito in un contesto industriale maggiore.

L'attuazione industriale di questo metodo di produzione può infine dirsi completata con successo solamente laddove si riesca ad includerlo in un contesto più ampio, in cui l'integrazione con linee produttive a monte può abbattere la maggior parte dei costi e condurre alla possibilità di inserirsi direttamente nel mercato con prezzi di vendita concorrenziali.

Capitolo 8 - Conclusioni Produzione di Vanillina

Sintesi fotocatalitiche di composti organici sono state oggetto di studio solo negli ultimi anni, e finora non era mai stata considerata l'applicabilità della fotocatalisi alla produzione della vanillina, che rappresenta l'aroma più utilizzato nell'industria alimentare, farmaceutica, cosmetica e nutraceutica. In effetti la reazione in oggetto rappresenta una novità, in quanto finora le poche sintesi fotocatalitiche studiate di aldeidi aromatiche hanno utilizzato come composti di partenza soltanto gli alcoli primari corrispondenti. Al contrario in questo lavoro sono stati considerati "substrati" diversi per la produzione di vanillina tenendo conto di alcuni fattori come la disponibilità sul mercato come prodotti di origine naturale e/o come sottoprodotti in surplus da processi produttivi diversi. Partire da materie prime naturali è di interesse per rimanere all'interno di una linea "naturale" di sicuro appeal per i consumatori del giorno d'oggi attenti alla eco sostenibilità ed alla genuinità dei prodotti, mentre lo sfruttamento di residui dell'industria alimentare rappresenta un'occasione per valorizzare scarti e ridurre gli sprechi.

In questo lavoro di tesi è stato possibile valutare diversi aspetti relativi al processo di produzione verde per via fotocatalitica e di separazione della vanillina, partendo da substrati di origine naturale, ed utilizzando tecnologie ecosostenibili quali la fotocatalisi e le separazioni a membrana. La novità della ricerca ha portato con sé la necessità di affrontare alcune problematiche che si solito non sono presenti nelle normali applicazioni della fotocatalisi nella degradazione di sostanze inquinanti. Nella produzione di vanillina la presenza di una serie di reazioni sia parallele sia in serie determina esigenze contrastanti tra selettività e velocità della reazione che occorre mediare per una massimizzazione della resa. Non è un caso che i fotocatalizzatori più efficienti nel caso dell'abbattimento di composti organici, cioè per un sistema mirato principalmente a massimizzare le velocità di ossidazione, non si siano rivelati i migliori per questa sintesi fotocatalitica. Il recupero tramite membrana del prodotto intermedio desiderato (la vanillina) può contribuire a migliorare significativamente le rese, in quanto evita la degradazione per ulteriore ossidazione della vanillina. Per questo motivo è stata studiata l'integrazione del processo fotocatalitico con un adatto processo di separazione a membrana. Con alcune prove preliminari è stata dimostrata la possibilità di recuperare la vanillina dalla soluzione di reazione utilizzando membrane in PEBA. Membrane in altri materiali come il polioctilmetilsilossano non si sono rivelate altrettanto efficaci.

Tuttavia inizialmente l'attenzione è stata diretta ai parametri che influenzano la sintesi fotocatalitica di vanillina. In effetti l'effetto delle reazioni consecutive può essere minimizzato recuperando nel permeato il prodotto di interesse, ma occorre comunque favorire per quanto possibile tra le reazioni parallele che interessano il substrato di partenza quella che porta alla formazione di vanillina.

Questo può essere fatto scegliendo il substrato più opportuno e il fotocatalizzatore più selettivo. Da questo punto di vista, tra i diversi composti di partenza che permettono di arrivare alla vanillina per ossidazione parziale il più adatto (escludendo l'alcool vanillico che è di poco interesse essendo esso stesso un prodotto relativamente costoso) è risultato essere l'acido ferulico, che tra l'altro è un prodotto di scarto ottenuto dalla crusca di riso e di grano oltre che da altre fonti. Si è quindi cercato di individuare lo schema completo delle diverse reazioni parallele e consecutive che in fotocatalisi portano alla formazione di numerosi composti intermedi.

Allo scopo di chiarire i percorsi e di valutare le costanti cinetiche delle reazioni, sono stati eseguiti esperimenti utilizzando come reagenti iniziali oltre ai substrati di partenza anche i composti che si formano nel processo di ossidazione dei substrati, ottenendo importanti informazioni sull'ordine di formazione delle diverse specie chimiche. Si è così potuto determinare che a partire dall'isoeugenolo e dall'eugenolo si arriva alla vanillina, ma contemporaneamente si produce alcool vanillico, acido vanillico dalla degradazione della vanillina e altri prodotti di reazione derivanti dall'apertura dell'anello benzenico. L'eugenolo e l'isoeugenolo danno origine sia alla vanillina sia all'alcool vanillico, ma con diverse selettività in quanto l'isoeugenolo mostra migliore selettività per la vanillina rispetto a quella per l'alcool vanillico al contrario di quanto avviene con l'eugenolo. Per l'acido ferulico invece oltre alla vanillina si ottiene acido caffeico e successivamente acido vanillico dalla degradazione della vanillina e altri prodotti di reazione derivanti dall'apertura dell'anello benzenico.

Il risultato ha consentito di determinare che l'acido ferulico, l'isoeugenolo, l'eugenolo e l'alcool vanillico possono essere usati come substrati per produrre vanillina. In definitiva l'acido ferulico si è rivelato il substrato migliore per diversi aspetti: la resa di vanillina, la riproducibilità della reazione, la minore tendenza a formare oligomeri, la maggiore solubilità, la possibilità di ottenere questo composto da origine naturale e i minori costi in vista di un'applicazione industriale.

Quindi sono stati valutati diversi tipi di catalizzatori commerciali. I catalizzatori utilizzati sono stati valutati sia in condizioni slurry che inglobati in film fotocatalitici su sfere di vetro. Sono stati testati 3 diversi tipi di catalizzatore nei reattori slurry: Merck (Eusolex® T-2000), Aeroxide (Degussa P25), e Sachtleben (Hombikat UV100). È stato possibile osservare che operando nelle stesse condizioni operative, variando solo il tipo di fotocatalizzatore, si ottengono valori di conversione dell'acido ferulico paragonabili, ma varia notevolmente il valore della selettività verso la vanillina. La resa maggiore si ottiene utilizzando polveri di Merck Eusolex e a seguire la selettività scende con Degussa P25 e per ultime le polveri di Hombikat.

I catalizzatori in polvere sono stati utilizzati poi come filler in un processo di formazione sol-gel di film di biossido di titanio supportate su sfere di vetro. È stata necessaria una fase di messa a

punto del metodo di formazione del catalizzatore basato sul dip-coating della soluzione del precursore del biossido di titanio (titanato di tetrabutile) con le polveri disperse e successiva calcinazione. Utilizzando fotocatalizzatore supportato si può eliminare l'operazione costosa e complessa di recupero e/o separazione delle polveri di fotocatalizzatore che costituisce un limite severo all'applicazione della fotocatalisi in slurry.

Si è visto che i film ottenuti dal sol-gel con l'aggiunta di polveri di Merck danno la selettività migliore attestandosi tuttavia a valori significativamente minori rispetto a quelli ottenuti con i reattori slurry. D'altra parte il permeato del processo a membrana risulta essere completamente privo di polveri che vengono completamente mantenute a monte della membrana senza però dare luogo a fenomeni di sporcamento (fouling) della membrana.

Studiando i parametri che influenzano la reazione fotocatalitica sono stati valutati gli effetti della concentrazione del substrato e della temperatura sulla resa. Si è osservato un andamento asintotico della velocità di reazione con l'aumento della concentrazione iniziale del substrato, mentre non sono state osservate variazioni di selettività. Piccole variazioni della selettività sono invece conseguenza della variazione della temperatura di esercizio, che a valori più elevati determina un leggero miglioramento della selettività.

Parallelamente allo studio della produzione fotocatalitica di vanillina è stato effettuato lo studio dei processi di separazione a membrana per l'estrazione del prodotto dalla soluzione reagente.

È stato messo a punto un semplice metodo di solvent casting per la stesura in laboratorio delle membrane in PEBA partendo dal polimero in granuli.

Prove di pervaporazione hanno permesso di valutare il flusso di permeato e la selettività della separazione, variando i parametri caratteristici del processo.

Le prime prove hanno permesso di rilevare già un'elevata selettività delle membrane in PEBA.

Le prove effettuate variando la concentrazione dei composti a monte della membrana hanno mostrato che il flusso di vanillina nel permeato ha un andamento lineare in funzione della sua concentrazione.

I flussi di vanillina e di acqua permeati aumentano esponenzialmente con la temperatura con valori di energie di attivazione che è stato possibile calcolare.

Anche lo spessore della membrana influisce sulla selettività e sui flussi permeati. Si è osservato che il flusso di acqua è proporzionale al reciproco dello spessore; mentre la permeabilità (flusso per unità di spessore) della vanillina cresce all'aumentare dello spessore. Ne deriva che la selettività della vanillina aumenta anch'esso con lo spessore.

Gli esperimenti di pervaporazione insieme ad alcuni esperimenti di dialisi hanno dimostrato che la permeazione della vanillina nelle membrane di PEBA avviene con un gradiente di concentrazione

molto basso. Il modello sviluppato per interpretare i risultati sperimentali ha consentito di chiarire che l'elevata selettività osservata in pervaporazione è dovuta alla differente volatilità dei composti in soluzione acquosa e non alla scarsa permeabilità dei composti in forma dissociata come dichiarato in letteratura. In effetti anche se esiste un effetto della dissociazione esso è in pratica assolutamente trascurabile ai valori di pH che si hanno nel 99 % dei casi. Di fatto l'elevata ritenzione del reagente (acido ferulico) e degli altri prodotti di reazione ad eccezione della vanillina è dovuta alla loro scarsa volatilità. Sulla base di queste osservazioni il flusso di vanillina può iniziare a diminuire progressivamente solo a valori del pH per i quali la frazione dissociata diventa consistente $\text{pH} > 7.5$ per essere poi fortemente penalizzato quando completamente dissociata a $\text{pH} > 8.2$.

La “condensazione frazionata” della vanillina è un altro fenomeno che è stato studiato in quanto consente di ottenere un'ulteriore importante purificazione del prodotto quasi senza costi aggiuntivi. Il grado di purezza così ottenuto è estremamente alto (vanillina pura a più del 99%) in un solo semplice passaggio. Prove sperimentali condotte appositamente hanno consentito di ricavare i valori di tensione di vapore che sono serviti per la valutazione della frazione di vanillina recuperabile come pura tramite condensazione frazionata, alle temperature tra 0 ° e 20 °C utilizzate per la condensazione frazionata. Tra l'altro i valori della tensione così ottenuti sono perfettamente in linea con i valori riportati in letteratura per temperature più alte assumendo un andamento che segua la legge di Antoine.

Come alternativa alla pervaporazione è stata studiata la dialisi con le stesse membrane in PEBA. Gli esperimenti di dialisi mostrano che i flussi in dialisi anche a temperatura ambiente sono di almeno un ordine di grandezza maggiori di quelli che si ottengono in pervaporazione in analoghe condizioni operative. Tuttavia si osserva una sostanziale caduta delle capacità di separazione della vanillina dagli altri prodotti aromatici e dal substrato.

Tra l'altro gli esperimenti di dialisi hanno ulteriormente confermato che la selettività della pervaporazione è dovuta alla diversa volatilità dei composti organici.

Un modello del trasporto dei diversi componenti in dialisi ha permesso di valutare le diverse resistenze (esterne ed interne alla membrana) al trasporto evidenziando che molto spesso i fenomeni di “polarizzazione” in dialisi sono quelli limitanti.

In definitiva in pervaporazione si ha:

- eccezionale selettività;
- completa ritenzione delle nanopolveri di fotocatalizzatore;
- aumento della resa della reazione a patto di operare con una superficie di membrana opportuna;

- necessità di operare a temperature relativamente alte ($50\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 70\text{ }^{\circ}\text{C}$);

In dialisi invece si ha:

- alto flusso di vanillina;
- selettività trascurabile e conseguente necessità di operare un'ulteriore purificazione;
- completa ritenzione delle nanopolveri di fotocatalizzatore;
- aumento della resa della reazione anche con superficie della membrana non elevata;
- possibilità di operare a temperature basse (ad es. temperatura ambiente);
- possibilità di alimentare il reagente al reattore attraverso la membrana man mano che viene consumato.

Dai dati ricavati dallo studio della fotocatalisi e della pervaporazione è stato quindi possibile effettuare una modellazione del processo integrato.

Dall'analisi dimensionale risulta che i parametri fondamentali sono il numero di Péclet e quello di Damköhler, ed è stato valutato come la resa del processo integrato vari con questi due parametri.

La simulazione di processo ha mostrato che per il processo integrato fotocatalisi-pervaporazione è importante scegliere e sviluppare membrane in grado di dare sia flussi elevati di vanillina per poter rimuovere il prodotto prima che venga ossidato sia elevata ritenzione del substrato. Considerata l'elevata somiglianza delle strutture molecolari e quindi verosimilmente delle proprietà chimico fisiche di substrato e prodotto il soddisfare questa esigenza non appare semplice considerando che i processi di separazione si basano sulle differenti proprietà fisico-chimiche per ottenere appunto la separazione dei diversi componenti. Ciononostante in pervaporazione questo risulta possibile grazie alla, per alcuni versi imprevedibile, diversa volatilità.

L'intensificazione di processo osservata sperimentalmente nel processo integrato risulta dipendere dai diversi parametri come previsto dal modello.

Vi è da osservare che l'integrazione di fotocatalisi e pervaporazione o dialisi è estremamente semplice e diretta in quanto si tratta di processi assolutamente compatibili per quanto riguarda le condizioni operative.

L'intensificazione di processo è stata osservata per l'accoppiamento sia con la pervaporazione sia con la dialisi. Anche se nelle prove sperimentali non è stato possibile operare con il valore ottimale della superficie di membrana ottenuto dal modello, tuttavia già con la superficie utilizzata si ottiene come previsto dal modello un aumento della selettività pari a circa il 5% .

Un altro vantaggio del processo integrato è la completa rimozione delle polveri di fotocatalizzatore dal permeato o equivalentemente il totale mantenimento del fotocatalizzatore nel reattore. Considerando che normalmente la purificazione del prodotto dalle polveri di catalizzatori può

costituire il limite principale all'applicazione pratica della fotocatalisi, questo aspetto è molto importante.

È stata infine presentata una prima valutazione economica per la produzione di vanillina utilizzando il processo integrato fotocatalisi-pervaporazione.

Il costo stimato di produzione si aggira intorno ai 530 € ed è comunque significativamente minore del prezzo di vendita sia della vanillina naturale sia di quella prodotta per via biotecnologica, che paradossalmente soddisfa in minor misura i criteri di eco-sostenibilità. Nondimeno questo costo potrebbe essere facilmente diminuito:

- a) inserendo il processo in una filiera più articolata;
- b) una volta che, a seguito di una maggiore richiesta e di una produzione su più vasta scala, il costo delle membrane, che nelle stime è la voce principale, cali;
- c) a seguito dell'utilizzo della radiazione solare al posto di una sorgente luminosa artificiale che consuma costosa energia elettrica.

Va puntualizzato che questo processo oltre a determinare un'interessante intensificazione di processo soddisfa anche i requisiti di sostenibilità che lo sviluppo dell'industria chimica odierna richiede.

In definitiva il processo proposto, pur con alcuni possibili margini di miglioramento, è già di fatto pronto per il passaggio all'applicazione industriale.

II parte: Purificazione di acque

Capitolo 9 - Introduzione: Le opportunità di un processo integrato di “ozonizzazione fotocatalitica” nella purificazione di acque per diverse applicazioni.

Secondo la WHO (World Health Organization), più del 40% della popolazione mondiale vive in condizioni di carenza di acqua potabile, in particolare in alcune zone dei paesi meno sviluppati di Africa, Asia e America latina (62). D'altra parte, nei paesi più sviluppati e in quelli in via di sviluppo, grandi quantità di acqua ad uso domestico ed a 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.

Si ha quindi la necessità di individuare nuove tecniche per il trattamento delle acque contaminate. Gran parte delle fonti di acqua inquinata sono contaminate da composti organici quali fenolo, benzene, bifenili, policlorurati, policloruratibifenili, idrocarburi policiclici aromatici ecc (63).

I metodi tradizionali per il trattamento di acque, quali la bioremediation, adsorbimento su carboni attivi, lo stripping con aria, trattamento con cloro ecc. spesso soffrono di limitazioni non trascurabili. Ad esempio i trattamenti biotecnologici sono spesso caratterizzati da basse velocità di reazione e in alcuni casi non riescono a raggiungere gli standard molto alti per la depurazione delle acque (64). I trattamenti basati su metodi fisici, quali osmosi inversa o adsorbimento su carboni attivi, non eliminano gli inquinanti ma spostano il problema producendo un rifiuto secondario. (63) Anche i metodi chimici possono dare problemi, ad esempio l'ossidazione con cloro produce idrocarburi alogenati che possono essere dannosi per la salute umana e per l'ambiente.

Per questi motivi negli ultimi anni è cresciuta la necessità di sviluppare tecniche alternative per la purificazione dell'acqua. Sono così nati i processi avanzati di ossidazione AOPs (Advanced Oxidation Processes), considerati metodi molto promettenti, in particolare per il trattamento di acque reflue contenenti composti organici recalcitranti (65).

I processi avanzati di ossidazione possono essere generalmente classificati come: chimici (O_3 e H_2O_2), 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 ossidrilico ($OH\bullet$).

Il radicale ossidrilico ha un potenziale di ossidazione estremamente alto (2.33 V) e genera velocità di reazione più alte degli ossidanti convenzionali, inoltre questi radicali sono elettrofili e reagiscono rapidamente e non selettivamente con i composti organici presenti carichi di elettroni.

I processi avanzati di ossidazione sono per questo processi molto efficaci anche quando si hanno composti recalcitranti ai trattamenti biologici.

In questa seconda parte della tesi si vuole studiare se due di queste AOTs: la fotocatalisi e l'ozonizzazione, sono in grado di ossidare composti organici recalcitranti.

Abbiamo già visto che la fotocatalisi è un “processo di ossidazione avanzata”, ed è capace di eliminare composti organici recalcitranti. In questa seconda parte della tesi viene valutata la possibilità di utilizzare la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'integrazione dei due processi per il trattamento di acque contaminate da composti organici. Queste tecniche sono state applicate inizialmente per trattare acqua demineralizzata contaminata con acido formico come composto organico. Si è quindi deciso di analizzare sistemi più complessi utilizzando il fenolo come composto organico rappresentativo.

Le agenzie per la protezione ambientale europea e americana hanno stabilito che il fenolo è un composto ad elevato rischio, inoltre i composti fenolici rappresentano una classe di composti chimici realmente presenti in molte acque di scarto di processi industriali dell'industria cartiera, della produzione di pesticidi, di coloranti, di distillati di vino, scarti dell'olio di oliva e altri.

Il presente lavoro ha l'obiettivo di valutare l'eventuale effetto sinergico di due processi, la fotocatalisi e l'ozonizzazione, sulla degradazione di inquinanti recalcitranti e sulla possibile formazione od eventualmente eliminazione di queste sostanze potenzialmente cancerogene.

Oltre alla capacità di ossidare i composti organici, si vuole valutare il comportamento di queste due tecniche in presenza di bromuri. Gli ioni bromuro sono sempre presenti nell'acqua di mare ed in minore concentrazione nella maggior parte delle acque potabili. Per esempio, nell'acqua piovana il contenuto di bromo può variare tra 0 e 110 $\mu\text{g/l}$, da 10 a 2×10^3 $\mu\text{g/l}$ in acqua di fonte, fino a valori di 67×10^3 $\mu\text{g/l}$ in acqua di mare. (66)

In particolare si vuole valutare l'effetto dell'ozonizzazione combinata con la fotocatalisi, in quanto è noto in letteratura che l'ozono è un forte ossidante che può reagire anche con gli ioni bromuro, creando però sottoprodotti come lo ione ipobromito (OBr^-), l'acido ipobromoso (HOBr), il bromoformio (CH_3Br_3) e il bromato (BrO_3^-).

Dato che l'ozonizzazione è un metodo proposto e già utilizzato per la depurazione delle acque nei sistemi a ricircolo in acquacoltura, la presenza dei bromati e degli altri sottoprodotti bromurati, potenzialmente cancerogeni, può avere conseguenze negative sulla salute dei pesci.

Fin dai primi anni '90, dal momento in cui i bromati (BrO_3^-), prodotti dall'ossidazione dei bromuri, sono stati classificati dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC International Agency for the Research on Cancer) come potenzialmente cancerogeni, è stata studiata la formazione dei BrO_3^- durante l'ozonizzazione di acque naturali contenenti ioni bromuro.

Il livello massimo di contaminante per i bromati nelle acque potabili è stato imposto a $10 \mu\text{g/L}$ sia negli Stati Uniti sia nell'Unione Europea. Per rispettare queste normative i processi di ozonizzazione devono essere in molti casi ottimizzati, in modo da tenere in considerazione sia la formazione dei bromati sia la disinfezione dell'acqua. (67) (68)

Capitolo 10 – Ozonizzazione

L'ozono è un agente ossidante molto forte ed è comunemente usato negli impianti di trattamento delle acque reflue, come agenti di disinfezione e di chiarificazione (69).

L'ozonizzazione è usata come pretrattamento delle acque di scarico, prima del trattamento biologico negli impianti di depurazione delle acque. Le acque di scarico possono contenere elevate concentrazioni di composti organici refrattari, specialmente quando provengono da siti industriali; per questo prima di poter procedere al trattamento biologico è richiesto il pretrattamento con ozono per effettuare una parziale ossidazione dei composti recalcitranti.

Date le eccellenti qualità di disinfezione e di ossidazione, l'ozono è largamente usato nel trattamento per la potabilizzazione dell'acqua in tutto il mondo, di solito come trattamento di pre-ossidazione prima della filtrazione fatta con filtri a sabbia o con carboni attivi. (70)

Altri campi di applicazione dell'ozono sono: Disinfezione delle piscine; aumento per potenziale di ossidoriduzione negli acquari; decolorazione di tessuti; disinfezione della frutta da spore di muffa e lieviti, ecc.

L'ozono è leggermente solubile in acqua, può raggiungere concentrazioni di 109 mg/l a 25°C, tuttavia nelle applicazioni pratiche si raggiungono concentrazioni decisamente inferiori (71).

C'è da aggiungere che l'ozono non è una molecola stabile e se sciolto in acqua tende a decomporre in altre specie ossidanti (13).

10.1. Meccanismo di decomposizione dell'ozono

L'ozono in soluzione acquosa tende a decomporre e a formare il radicale ossidrilico. Gli inquinanti possono quindi essere ossidati direttamente dall'attacco dell'ozono, si parla in questo caso di ozonizzazione diretta, oppure possono essere ossidati dal radicale ossidrilico, parleremo allora di ozonizzazione indiretta.

In base a questo effetto il processo di ozonizzazione coinvolge sempre l'azione combinata di due specie ossidanti: l'ozono e l' $\cdot\text{OH}$. Queste due specie ossidanti hanno comportamenti molto diversi: l'ozono è un ossidante molto selettivo e le sue proprietà disinfettanti si basano principalmente sull'attacco diretto. 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 sostituzione idrofila oppure in ciclo addizioni dipolari (72).

Il radicale ossidrilico invece come abbiamo visto anche per la fotocatalisi, non è selettivo e attacca tutti i composti presenti nell'acqua da trattare.

La decomposizione dell'ozono avviene tramite una serie di reazioni che prevedono l'iniziazione, la propagazione e la terminazione (72). Per chiarezza riportiamo nella tabella 10.1 le reazioni di decomposizione dell'ozono con le relative costanti

	N°	Reaction	Rate constants ($M^{-1} s^{-1}$)
Initiation	1	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2^{\bullet}$	70
	2	$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^-{\bullet}$	2.2×10^6
Propagation	3	$O_3 + O_2^{\bullet} \rightarrow O_3^-{\bullet} + O_2$	1.6×10^9
	4	$O_3^-{\bullet} + H^+ \rightarrow H O_3^{\bullet}$	5.0×10^{10}
	5	$H O_3^{\bullet} = O_3^{\bullet} + H^+$ (pKa=6.2)	/
	6	$H O_3^{\bullet} \rightarrow \bullet OH + O_2$	1.4×10^5
	7	$O_3 + \bullet OH \rightarrow H O_4^{\bullet}$	2.0×10^9
	8	$H O_4^{\bullet} \rightarrow H O_2^{\bullet} + O_2$	2.8×10^4
Termination		<i>Any reaction which causes $\bullet OH$, HO_2^{\bullet} and O_2 recombination.</i>	

Tabella 10. 1 Meccanismo di decomposizione dell'ozono. (72)

La “reazione 1” mostra che la decomposizione dell'ozono è iniziata da ioni ossidrilici, per cui la decomposizione dell'ozono sarà favorita in soluzioni basiche. Inoltre è importante notare che la reazione tra gli ioni ossidrilici e l'ozono ha una velocità molto più bassa delle altre reazioni coinvolte nelle reazioni successive di decomposizione. Per cui la reazione limitante è la reazione di attacco dell'ozono. In base a questo effetto prevale la reazione diretta per la degradazione degli inquinanti quando si lavora in condizioni acide, mentre lavorando in condizioni basiche l'ozonizzazione indiretta diventa più importante.

Il rapporto tra l'ozonizzazione diretta e indiretta, non dipende solo dal pH della soluzione, ma dipenderà anche dalla composizione della soluzione. Per esempio, nelle acque di scarico che contengono carbonati e bicarbonati che fungono da scavenger di radicali, prevale l'ozonizzazione diretta (72).

10.2. Generazione dell'ozono

Dal momento che l'ozono è una molecola instabile, deve essere generato sul posto per poterlo impiegare nel trattamento di acque. È normalmente generato dalla ricombinazione dell'ossigeno molecolare (O_2). La reazione di formazione dell'ozono è endotermica e richiede un notevole apporto di energia:



L'ozono può essere prodotto in diversi modi. I due metodi più diffusi e utilizzati sono: la generazione per l'effetto corona (scarica elettrica) e radiazione UV. In entrambi i casi si lavora con una corrente di gas contenente ossigeno (aria, aria arricchita o di ossigeno puro).

L'effetto corona (o scarica effetto corona) è un fenomeno per cui una corrente elettrica fluisce tra un conduttore a potenziale elettrico elevato ed un fluido neutro circostante, generalmente aria (73). Si fa passare il gas contenente ossigeno attraverso due elettrodi (caratterizzati da un alto gradiente di potenziale) separati da un dielettrico. Le molecole vengono ionizzate dal forte campo elettrico che si viene a creare tra i due elettrodi e si generano ioni positivi ed elettroni liberi. Il campo elettrico accelera queste particelle di carica opposta in direzioni opposte, le separa, previene la loro ricombinazione e impartisce a ciascuna di esse una energia cinetica. Gli elettroni accelerati collidono con altri atomi neutri, scindendoli e producendo così altre coppie ioni/elettroni. Ciò può condurre ad un effetto a catena. La figura 10.1 mostra una schematizzazione di un generatore di ozono a scarica effetto corona.

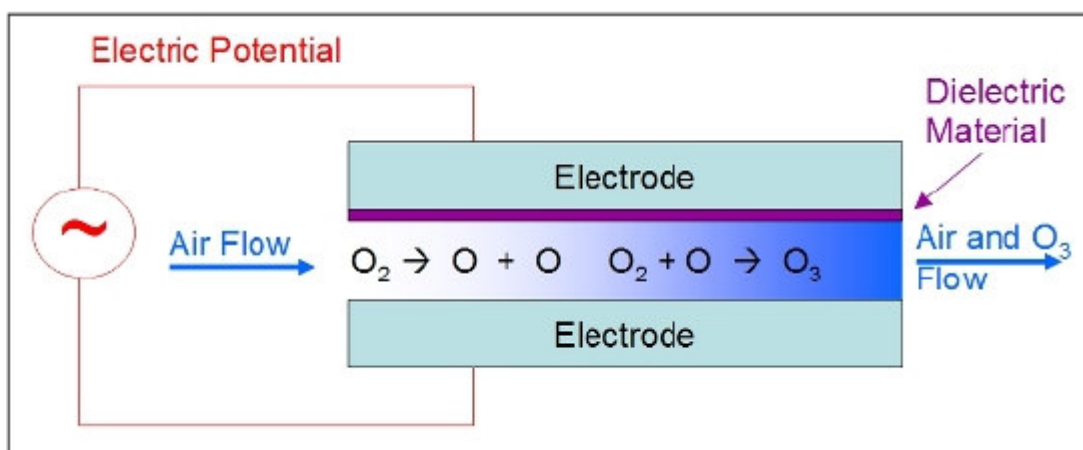


Figura 10. 1 Schematizzazione del funzionamento interno di un generatore di ozono a scarica effetto corona.

Pertanto l'intenso campo elettrico e l'alta energia cinetica delle specie ionizzate possono scindere tutti i costituenti dell'aria in singoli atomi molto reattivi o in radicali nel modo seguente:



Queste specie possono reagire tra di loro o con composti non reagiti. La reazione che ci interessa è quella che porta alla generazione di ozono:



Il secondo metodo di produzione dell'ozono è utilizzare luce ultravioletta UV-C ad elevata energia. I generatori di ozono di questo tipo sono dotati di una lampada speciale che emette luce con lunghezza d'onda molto bassa (spesso di 185 nm) e quindi ad elevata energia. L'esposizione a questa lunghezza d'onda permette di scindere le molecole di ossigeno ricombinandosi danno ozono.

Il vantaggio di utilizzare un dispositivo con lampada UV è che l'aria non deve essere essiccata preventivamente, come accade nei dispositivi a scarica elettrica. Inoltre la lampada può durare per alcuni anni (2-3 anni) prima della sua sostituzione. Lo svantaggio è che questi tipi di generatori di ozono perdono circa il 20% della potenza nominale dopo poche ore di funzionamento e hanno un elevato consumo di energia rispetto ad un sistema basato sull'effetto corona.

In questo lavoro si utilizza un generatore di ozono ad effetto corona.

10.3. Meccanismo di formazione del bromato

Come accennato all'inizio di questo capitolo, l'ozonizzazione di acque contenenti bromuro porta alla formazione di bromoformi e in particolare di bromato che è un sottoprodotto del processo altamente indesiderato.

Durante l'ozonizzazione il bromo può essere ossidato a bromato. In figura 10.2 sono riportati i 3 meccanismi di reazione che possono portare alla formazione del bromato. Due di questi percorsi di reazione prevedono la formazione del bromito $\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ (74) e sono in genere definiti come percorso diretto/indiretto, in quanto la formazione di bromato necessita della presenza dell'ozono molecolare e del radicale ossidrilico. Il terzo percorso è denominato percorso diretto in quanto la formazione del bromato avviene in presenza del solo ozono. In ogni caso la presenza di ozono è indispensabile per produrre il bromato.

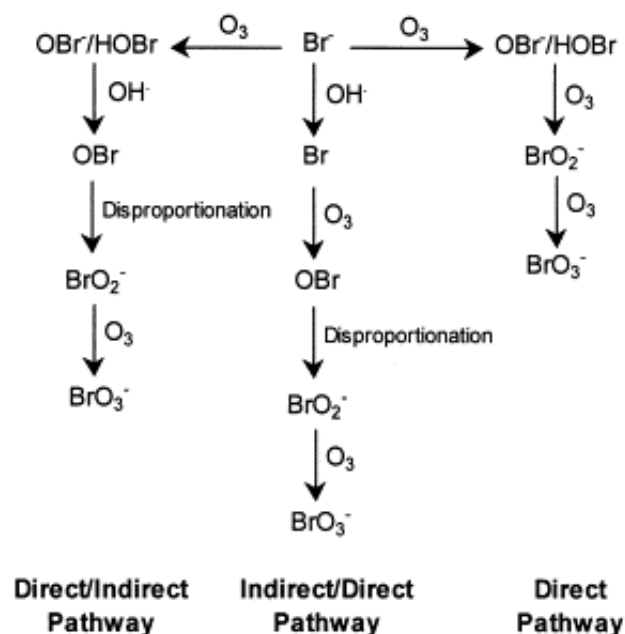


Figura 10. 2 Percorsi di formazione del bromato (by Hofmann and Andrews (74)).

Gunton e Hoign (75) hanno studiato l'interazione tra il radicale ossidrilico e l'ozono durante l'ozonizzazione di acque contenenti bromuri. Per investigare la cinetica della formazione del bromato dovuto al terzo percorso di reazione visto in figura 10.2 (percorso diretto). Sono stati effettuati una serie di esperimenti in presenza di scavenger di radicali ossidrilici (bicarbonato e

ottanolo) a pH tra 7 e 8. Per evidenziare alcuni passaggi della reazione di ossidazione non riportate nello schema di figura 10.2 vediamo nel dettaglio l'ossidazione del bromuro per via diretta in figura 10.3.

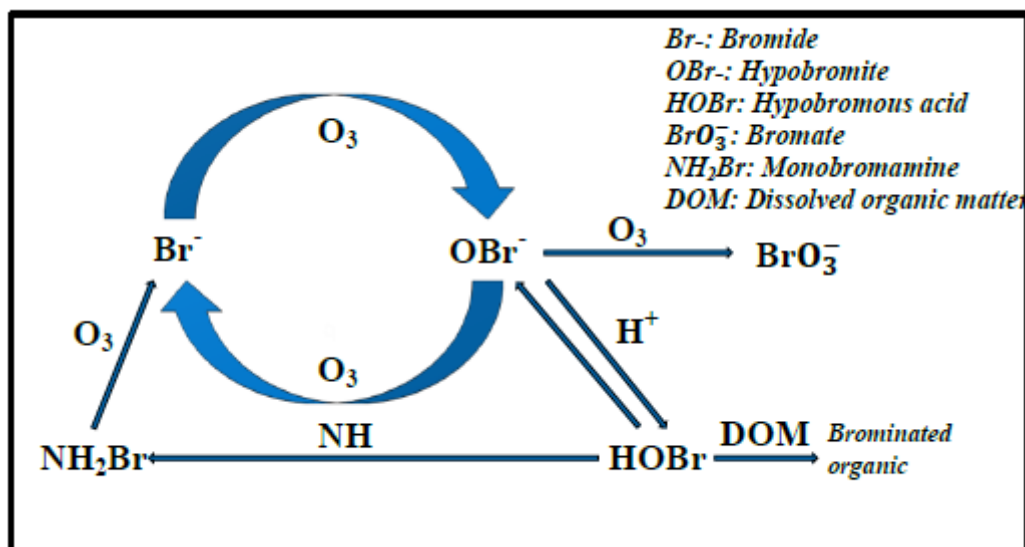


Figura 10. 3 Reazione di ozonizzazione di acqua contenente bromuri in assenza di radicali ossidrilici (75)

La prima reazione che si può osservare è l'ossidazione del bromuro in acido ipobromoso e ipobromite. Non tutto l'ipobromite viene ulteriormente ossidato a bromato, una parte reagisce nuovamente con l'ozono dando di nuovo il bromuro e l'ossigeno. Inoltre l'ipobromite è in equilibrio con la sua forma protonata (acido ipobromoso) e la quantità relativa delle due specie dipenderà dal pH ($pK_{a_{\text{acido ipobromoso}}}=9$). Un aspetto importante di questo equilibrio è che l'acido ipobromoso è meno reattivo dell'ipobromite in presenza di ozono e contribuisce in maniera trascurabile alla formazione del bromato. Tuttavia l'acido ipobromoso reagisce con molti composti organici e inorganici dando così composti bromurati (76).

L'acido ipobromoso, come l'ozono, è molto reattivo con composti organici con gruppi ricchi di elettroni, ad esempio con composti aromatici, olefine e ammine deprotonate. Inoltre se nella soluzione reagente è presente ammoniaca, questa reagirà velocemente con l'acido ipobromoso dando bromammina. La mono bromammina viene successivamente ossidata dall'ozono formando nitrato e bromuro (74) (75).

Visto il meccanismo di reazione che porta alla formazione del bromato per via diretta, è possibile affermare che:

- A valori di pH maggiori di 9 l'acido ipobromoso è principalmente nella sua forma deprotonata, questo favorisce la formazione di bromato.

- Le reazioni di formazione del bromato sono tutte reazioni del primo ordine rispetto alla concentrazione dell'ozono. Si osserva che le curve della concentrazione di bromato rispetto all'esposizione dall'ozono sono quasi lineari. (75)
- La presenza di composti organici che presentano una elevata reattività con l'acido ipobromoso, riduce la velocità di formazione del bromato. La velocità di reazione tra l'acido ipobromoso e il composto organico è importante per ridurre la quantità di bromato che si forma.
- Poiché l'ammoniaca reagisce molto velocemente con l'acido ipobromoso, non si osserva la formazione di bromato fin tanto che è presente ammoniaca in soluzione.
- La salinità della soluzione influenza la costante di dissociazione pKa e quindi la relativa quantità di ipobromito e acido ipobromoso.

Prendendo in considerazioni il primo e il secondo percorso di reazione (percorso diretto/indiretto), è necessaria la compresenza dell'ozono del radicale ossidrile per la formazione del bromato. Questi due percorsi di reazione sono delineati in figura 10.4, dove viene evidenziato il fatto che entrambe i percorsi di reazione hanno bisogno che si formi ipobromito. Quindi per raggiungere stati di ossidazione più elevati è necessario che l'ozono produca l'ipobromito. (75).

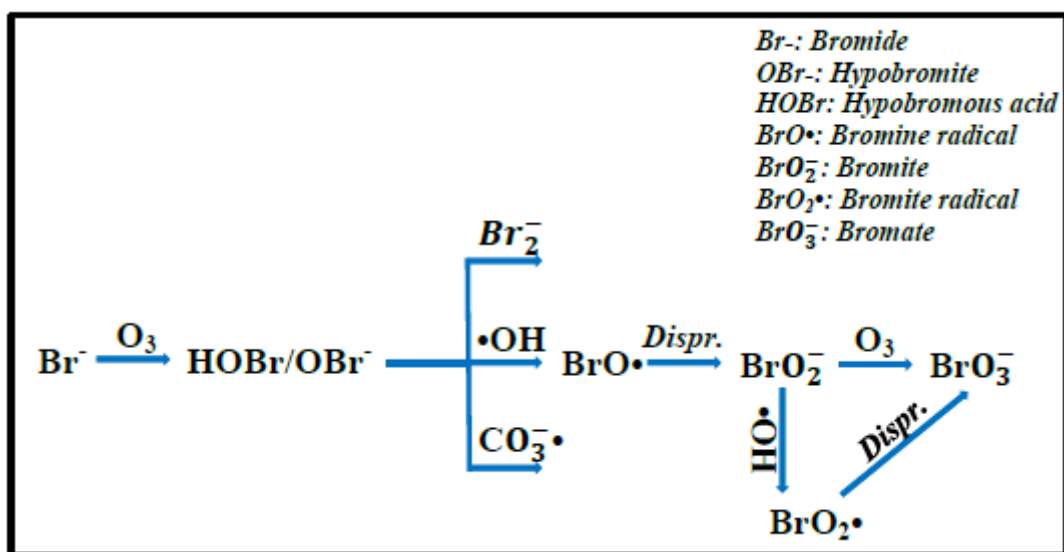


Figura 10. 4 Percorso di reazione diretto/indiretto per la formazione di bromato in acque contenenti bromuri (75)

Se nella soluzione sono presenti carbonati in grado di catturare il radicale ossidrile, si osserva la formazione di radicali carbonati. Sia il radicale ossidrile che il radicale carbonato possono attaccare l'ipobromito dando il bromito radicale che per disproporzionamento forma ipobromito e bromito. Il bromito verrà quindi ossidato a bromato dall'ozono molecolare. Quando è presente una elevata concentrazione di radicali ossidrili, l'ipobromito può essere ossidato a bromito che per disproporzionamento genera bromato secondo la reazione mostrata nella figura 10.4.

La quantità di bromato prodotta per via diretta/indiretta è quasi indipendente dalla concentrazione del carbonato (75).

Vista la complessità della formazione di bromato la cinetica di queste reazioni va determinata sperimentalmente. La formazione di bromato dipende quindi dalla composizione della soluzione reagente, dal tipo di inquinante, dalla concentrazione del bromuro e dalle condizioni operative. È tuttavia possibile definire le seguenti regole generali:

- L'ipobromito è il composto intermedio chiave, una riduzione della sua concentrazione si traduce in una riduzione di bromato. (77) (76)
- La velocità di formazione del bromato cresce con la quantità di ozono e con il tempo di esposizione a questo composto. Per cui la concentrazione finale del bromato può essere limitata riducendo l'esposizione all'ozono.
- La velocità di produzione del bromato, cresce con la concentrazione iniziale del bromuro (78).
- La presenza di ammoniaca può ridurre sensibilmente la velocità di formazione dei bromati, in quanto reagisce con l'acido ipobromoso e successivamente con l'ozono fino alla formazione dei nitrati. Ad esempio Tawabini e Zubair (79) hanno testato l'effetto dell'ammoniaca sulla formazione del bromato durante l'ozonizzazione di una soluzione contenente 50ppm di fenolo e 5 ppm di bromuro. Si è osservato che a concentrazioni di ammoniaca sufficientemente alte, la formazione del bromato è completamente inibita. Fig 10.5

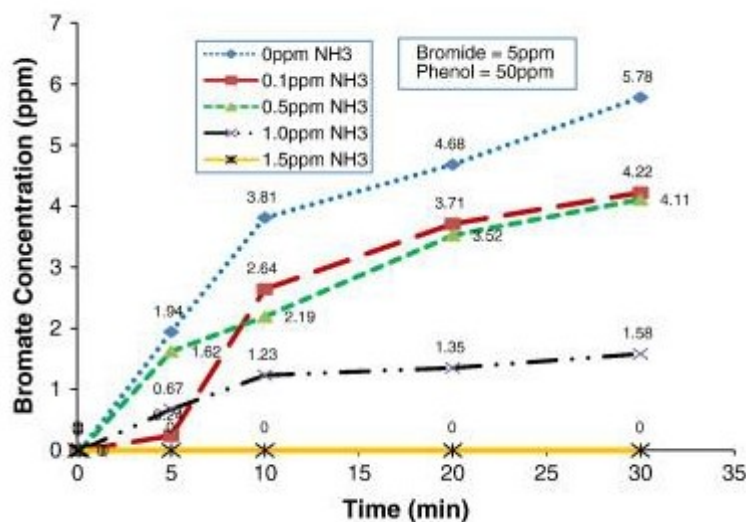


Figura 10.5 Effetto dell'ammoniaca sulla formazione di bromato durante l'ozonizzazione continua (79)

- Il pH della soluzione gioca un ruolo importante nel determinare la quantità di bromato formato per una data esposizione all'ozono. A valori elevati di pH la formazione del bromato è favorita, questo perché: 1) l'acido ipobromoso è nella forma deprotonata favorendo il meccanismo diretto di attacco dell'ozono; 2) l'ozono forma facilmente ioni ossidrilici generando un ambiente

favorevole per il passaggio da ipobromito a bromato. Praticamente a pH elevati sia l'ossidazione diretta che l'ossidazione diretta/indiretta sono favorite.

- La presenza di composti organici influisce sulla cinetica di formazione del bromato. In quanto i composti organici competono per l'utilizzo dell'ozono, del radicale ossidrilico e per il consumo di bromo (come acido ipobromoso). Sia la concentrazione che il tipo di inquinante devono essere prese in considerazione perché elevate velocità di reazione dell'organico con l'ozono e il radicale ossidrilico riduce la possibilità che il bromo venga ossidato.
- La presenza di sali nell'acqua da trattare influenza la cinetica di formazione del bromato, a causa dei proprietà degli ioni che fungono da scavenger dei radicali ossidrilici.

10.4. Cinetica di ossidazione

In base alla legge di Henry, per una miscela di gas contenente ozono in equilibrio con la fase liquida, la concentrazione di ozono nel liquido è direttamente proporzionale alla concentrazione in fase gassosa.

Tuttavia oltre alla concentrazione di ozono nella miscela di gas in entrata al reattore, la concentrazione di ozono della fase liquida dipenderà anche dai fenomeni di trasporto con cui l'ozono viene assorbito nel liquido.

Assumendo che la resistenza al trasporto di materia sia trascurabile nella fase gas rispetto alla resistenza della fase liquida, si può scrivere:

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = K_L a (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k' C_{O_3,L} \quad (10.6)$$

Dove:

$C_{O_3,L}$ è la concentrazione di ozono disciolto

$C_{O_3,L}^*$ è la concentrazione di saturazione dell'ozono. Può essere calcolata dalla legge di Henry se la concentrazione di ozono nella fase gas è nota.

K_L è il coefficiente di trasporto di massa nel film liquido

a è l'area della superficie delle bolle di gas per unità di volume

k' è la costante di reazione di pseudo primo ordine

Il prodotto $K_L a$ (con dimensione, s^{-1}) è il coefficiente di trasporto di massa volumetrico.

La concentrazione di ozono disciolto dipenderà pertanto dalla composizione della concentrazione della corrente di gas attraverso $C_{O_3,L}^*$; dalla fluidodinamica (dalla quale dipende $K_L a$) e dalla chimica del sistema (attraverso k').

La fluidodinamica del sistema e il valore di $k_1 a$ hanno un ruolo molto importante per l'ottimizzazione del reattore, tuttavia lo studio dei fenomeni di trasporto relativi alla concentrazione

di ozono non sono oggetto di studio della presente tesi. La concentrazione di ozono verrà misurata direttamente utilizzando metodi analitici (misura dell'assorbanza, o metodi colorimetrici)

Abbiamo già detto che l'ozono può ossidare per via diretta e indiretta. Tuttavia la cinetica di reazione dell'ozonizzazione è tipicamente di secondo ordine sia nel caso dell'attacco diretto che per l'attacco indiretto (primo ordine rispetto alla concentrazione di ozono e primo ordine rispetto alla concentrazione dell'inquinante organico).

La velocità di scomparsa dell'inquinante è espressa dall'equazione 10.7:

$$\frac{dC_P}{dt} = K C_P C_{O_3} \quad (10.7)$$

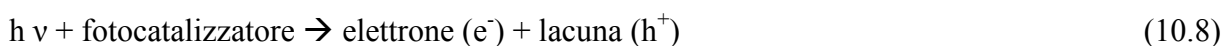
C_P è la concentrazione dell'inquinante modello, C_{O_3} è la concentrazione di ozono e K è la costante di reazione di secondo ordine. È importante notare in base a quanto detto fin'ora che la K varia in base al pH, alla composizione della soluzione e delle condizioni operative (80) (81) (82).

10.5. Ossidazione fotocatalitica

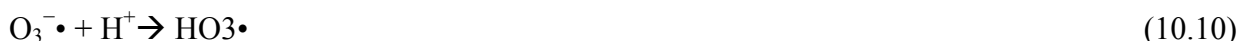
Per poter meglio comprendere l'effetto sinergico tra la fotocatalisi e l'ozonizzazione, è necessario capire il meccanismo di reazione che si sviluppa nel processo integrato, perché questo differisce dal meccanismo di reazione della sola fotocatalisi e della sola ozonizzazione.

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 Sánchez (83)).

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

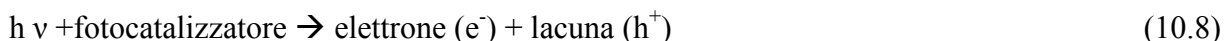


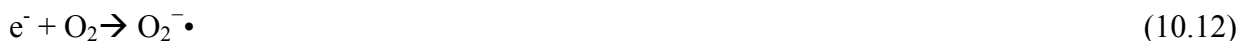
Il radicale ozonuro forma quindi il radicale ossidrilico



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. (84), 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 ossidrilici ma la catena di reazioni è iniziata dall'anione super ossido.

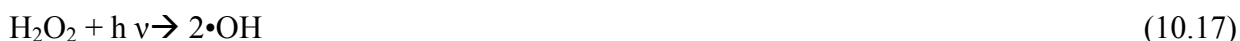
Nel caso si utilizzi l'ossigeno, le reazioni di formazione del radicale ossidrilico sono:





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 ossidrilici; mentre quando l'elettrone è catturato dall'ossigeno c'è bisogno di tre moli di elettroni per ogni mole di radicale ossidrilico prodotto. È ovvio che in presenza di ozono vengono prodotti un maggior numero di radicali ossidrilici (85).

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 (86):



La reazione 10.16 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 ossidrilico a partire da questo composto. Questo effetto è utilizzato in un diverso processo chiamato "Perozono", in cui viene aggiunto perossido di idrogeno per aumentare la produzione del radicale ossidrilico durante l'ozonizzazione (85).

Nella reazione fotocatalitica oltre alla presenza di ozono si ha anche l'ossigeno disciolto in acqua e non possiamo trascurare l'effetto che questo composto ha sulla reazione. bisogna quindi investigare l'influenza dell'ossigeno sulla ozonizzazione fotocatalitica. Kopf et al. (84) hanno visto che a parità di condizioni operative (inclusa la concentrazione di ozono), all'aumentare della concentrazione di ossigeno si osserva un aumento della velocità di reazione. In qualche modo, l'ossigeno disciolto migliora la decomposizione dell'ozono favorendo la formazione del radicale ossidrilico.



Nella ozonizzazione il radicale si forma dalla reazione dello ione OH^- con l'ozono, mentre in questo meccanismo viene prodotto fotocataliticamente dal passaggio di elettroni dal fotocatalizzatore all'ossigeno. Pertanto si può affermare che nella ozonizzazione fotocatalitica, il radicale superossido partecipa alla reazione aumentando la trasformazione dell'ozono (87).

Esistono quindi 3 possibili percorsi di reazione che portano alla formazione del radicale ossidrile a partire dall'ozono. Ma la formazione del radicale ossidrile passa dalla formazione del radicale $\text{HO}_3\bullet$, che è la forma protonata dell'ozonuro, quindi la formazione del radicale ossidrile dipenderà anche dal pH.

Capitolo 11 - Impianto sperimentale

È stato allestito e utilizzato un impianto di laboratorio in grado di lavorare sia con sola fotocatalisi, sia con l'ozonizzazione, sia con l'ozonizzazione fotocatalitica. In questo modo è possibile assicurare il confronto diretto tra le varie prove.

Nel preparare questo impianto si è dovuto prestare attenzione agli aspetti di base necessari perché avvenga la fotocatalisi e l'ozonizzazione. In particolare bisogna garantire un buon trasporto di materia dell'ozono dalla fase gas alla fase liquida; inoltre bisogna garantire la sospensione del fotocatalizzatore anche quando si opera a spessori ottici elevati.

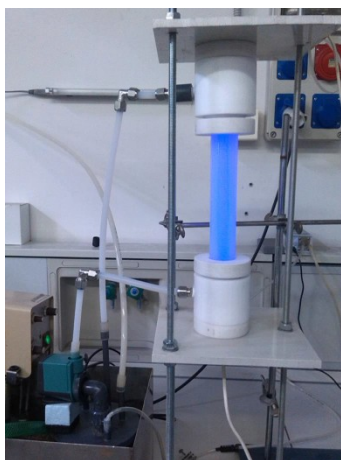


Figura 11. 1 Immagine dell'impianto di laboratorio utilizzato per gli esperimenti;

L'impianto è costituito da:

- un serbatoio;
- una o due pompe centrifughe;
- un reattore fotocatalitico anulare;
- una lampada UVA posizionata sull'asse dell'anulo 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 già visto nel capitolo 4. 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 ossigeno inviato al serbatoio è controllato con un mass-flow della Bronkhorst con flussi regolabili da 0 a 120 ml/min. Il flusso di ossigeno è inviato ad un ozonizzatore che sarà acceso o spento in base al tipo di prova che si vuole studiare.

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. Bisogna prestare attenzione che il flusso di gas non sia eccessivo, dato che la pompa potrebbe cavitare.

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 il vent dei gas.

Il serbatoio contenente la soluzione reagente può essere termostato, questo aspetto risulta importante dato che al variare della temperatura varia la solubilità dei gas.

Vediamo quindi una breve descrizione dei principali componenti dell'impianto ad esclusione del reattore fotocatalitico già visto nel capitolo 4.

a) Serbatoio

Il serbatoio è fatto di acciaio inossidabile per evitare fenomeni di corrosione, dato che sia la fotocatalisi che l'ozonizzazione sono reazioni fortemente ossidanti. Il volume del serbatoio è 1.5 L. come detto il serbatoio viene sigillato con un tappo in PVC creato appositamente. Nel tappo sono ricavati i passaggi per i flussi entranti e uscenti dal serbatoio e prevede un o-ring in Viton che garantisce la tenuta del serbatoio evitando perdite di gas in atmosfera, in particolare ozono.

b) Pompe centrifughe

Sono utilizzate due pompe centrifughe , una immersa nella soluzione acquosa all'interno del serbatoio e una all'esterno del serbatoio prima del reattore. Le due pompe centrifughe sono collegate in serie e generano la prevalenza necessaria alla movimentazione del liquido.

La prima delle due pompe centrifughe è una pompa centrifuga ad aghi Atman PH 500. Le principali caratteristiche di questa pompa sono: (1)voltaggio 220-240 V (2) frequenza: 50-60 Hz (3) potenza 9 watt (4) massimo flusso di acqua 730 L/h (5) dimensioni: 45 × 60 × 75 mm



Figura 11. 2 Pompa Atman PH 500 e dettaglio della girante

La girante della pompa Atman è ad aghi, il che garantisce che le bolle di gas che entrano nella pompa vengano divise e miscelate al liquido molto efficacemente.

La seconda pompa centrifuga è una pompa New-Jet 800 con un flusso variabile tra 300 e 800 L/h. Può funzionare sia immersa nel liquido da movimentare, sia in applicazioni esterne come in questo caso. Ha un design compatto e utilizza una girante centrifuga aperta.

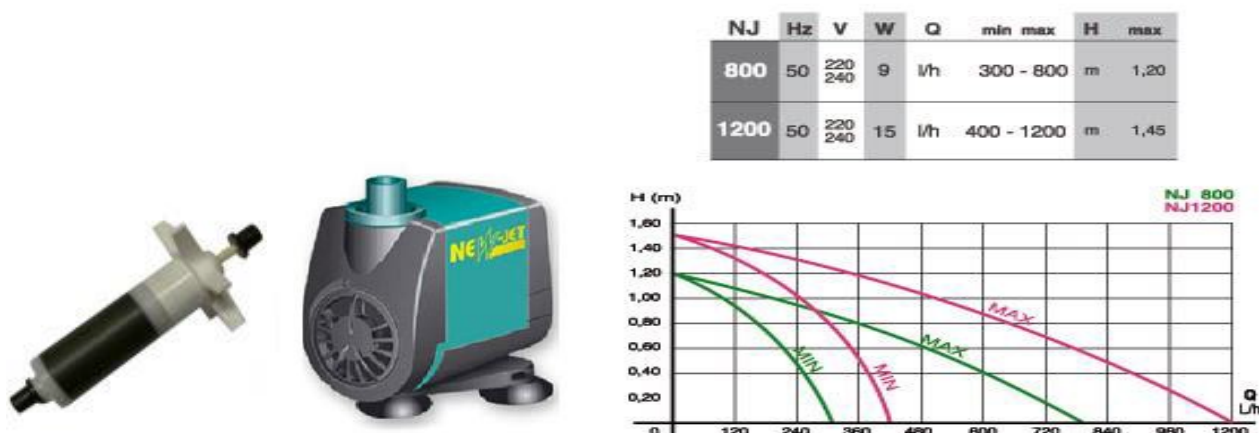


Figura 11. 3 Immagine della pompa New Jet 800 della girante e le caratteristiche tecniche delle pompe NewJet800 e NewJet1200

La scelta di questa configurazione è stata fatta in base all’ozono disciolto misurato allo spettrofotometro. Ma sono state provate anche altre configurazioni, come vedremo nel prossimo capitolo. Nella tabella 11.1 le caratteristiche principali delle altre pompe provate.

Nome	Portata massima (L/h)	Prevalenza (cm)	Potenza (W)
Maxi Jet 500	490	93	6
Atman PH 500	730	98	9
New Jet 1200	1200	145	15
New Jet 800	800	120	9

Tabella 11. 1 Specifiche tecniche delle pompe centrifughe utilizzate

c) Ozonizzatore

In laboratorio sono disponibili 3 diversi tipi di ozonizzatore, quelli utilizzati negli esperimenti sono l’ozonizzatore Certizon C100 e C200 della Sander (figura 11.4) nella tabella 11.2 vediamo le principali caratteristiche del Certizon C200.



Figura 11. 4 Ozonizzatore Sander Certizon C200

Parametro	Valori
Produzione di ozono	200mg/h
Range di lavoro (1-100%)	50-200 mg/h
Energia utilizzata	6 watt
Flusso di aria raccomandato	20-500 L/h

Tabella 11. 2

La potenza dell'ozonizzatore può essere variata utilizzando un pomello che funge da potenziometro sullo strumento. Si assume che la potenza dell'ozonizzatore vari linearmente con l'angolo di rotazione della pomello.

11.1. Impianto integrato fotocatalisi-ozonizzazione

Cambiando le pompe centrifughe precedentemente descritte sono state valutate diversi layout dell'impianto cercando di aumentare la portata di gas che può essere utilizzata prima che le pompe di ricircolo entrino in cavitazione. Riportiamo di seguito i due layout di impianto che hanno dato i risultati migliori.

Il primo layout prevede l'utilizzo di una pompa New Jet 1200 con una portata massima di 1200 L/h (fig11.5). Con questa pompa è stato possibile portare il flusso di ossigeno fino a 75 mL/min, senza problemi di cavitazione. Si è visto però, che le bolle di gas in uscita dalla pompa sono piuttosto grandi.

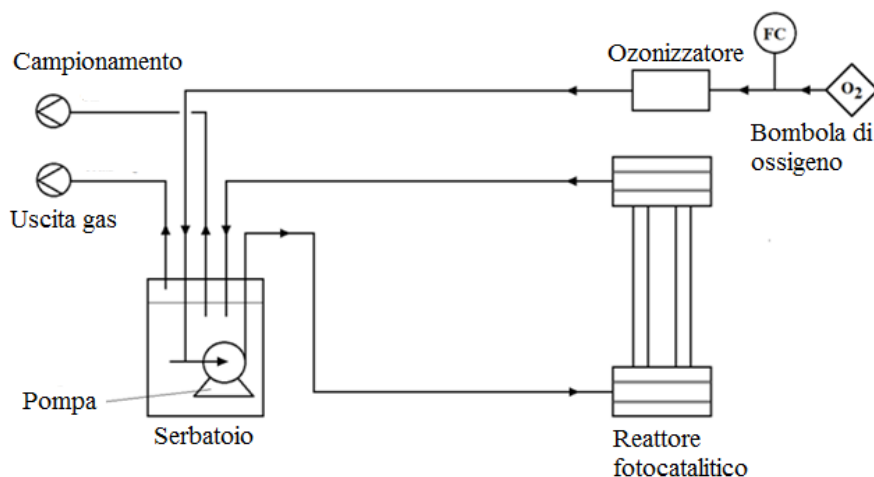


Figura 11. 5 Schematizzazione dell'impianto (Layout I)

Per risolvere questo problema si è pensato di sostituire questa pompa con elevata prevalenza ma con la girante a pale, con una pompa con girante ad aghi. Questo tipo di girante riesce a ridurre le dimensioni delle bolle di gas in uscita rispetto alle pompe con girante a pale. Utilizzando la sola girante ad aghi è stata ottenuta una migliore distribuzione delle bolle e una minore dimensione delle

stesse, ma il flusso massimo di ossigeno in alimentazione che è stato possibile utilizzare (senza venire incontro ai problemi di cavitazione) era molto basso (20 mL/min).

Per poter garantire una maggior prevalenza e ridurre la probabilità che la pompa entri in cavitazione, la seconda pompa è stata collegata alla prima. In questo modo si può lavorare con portate di gas maggiori. La pompa utilizzata è la New Jet 800, con portata massima pari a 800 L/h. Lo schema dell'impianto è mostrato in figura 10.6.

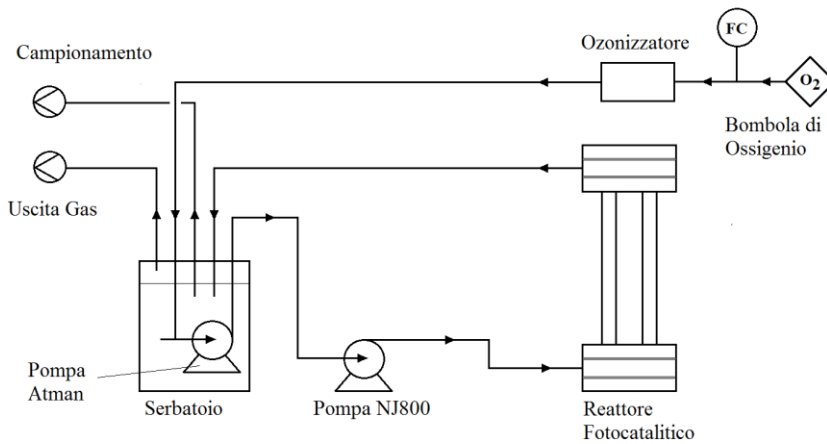


Figura 11. 6 Schematizzazione dell'impianto (Layout II)

(intentionally left blank page)

Capitolo 12 - Dati sperimentali: risultati e discussione

12.1. Acido formico in reattore piano slurry

In questo primo paragrafo presentiamo i risultati di esperimenti di sola fotocatalisi ottenuti con il reattore fotocatalitico piano descritto nel capitolo 4. Questo reattore utilizza delle lampade a LED grazie alle quali è possibile variare l'intensità luminosa entrante nel reattore fotocatalitico.

Questi esperimenti sono di sola fotocatalisi e sono stati effettuati al fine di caratterizzare il comportamento di questo reattore al variare della intensità luminosa e al variare dello spessore ottico. Si è lavorato in acqua demi e come composto organico si è utilizzato l'acido formico, in modo di evitare reazioni parallele e consecutive.

Tutte le prove sono state eseguite nelle stesse condizioni operative variando alternativamente l'intensità luminosa o la concentrazione di fotocatalizzatore.

Vediamo a titolo di esempio una prova di fotocatalisi effettuata con il reattore piano, nella figura 12.1 si vede l'andamento del TOC dell'acido formico con il tempo.

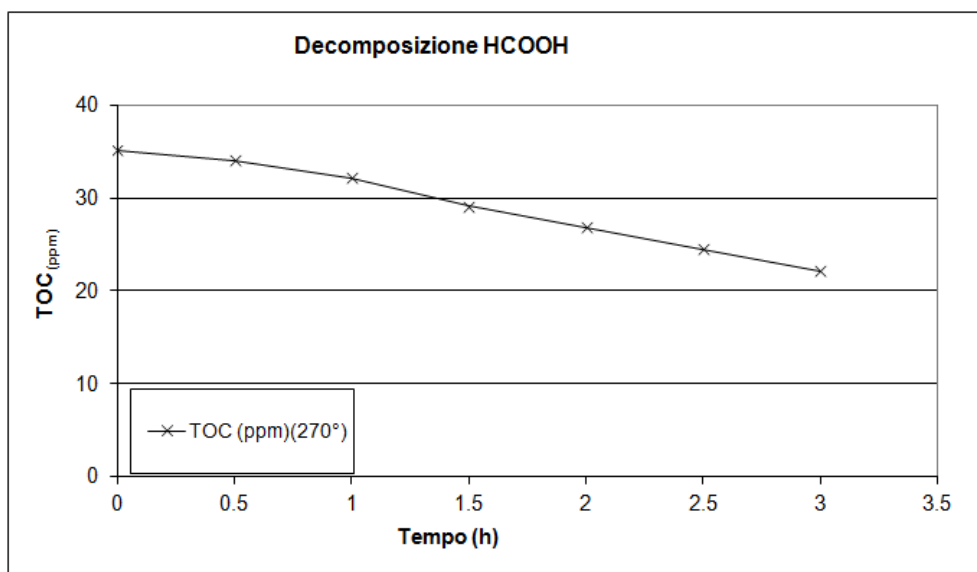


Figura 12. 1 Prova di fotocatalisi in reattore piano. $CTiO_2 = 0.5g/L$; $I_0 = 9.45W/m^2$.

Le prove sono state condotte su un volume totale di liquido di 600mL e la concentrazione iniziale di acido formico di 0.16g/L (concentrazione equivalente a circa 40ppm di TOC), a temperatura ambiente. Il fotocatalizzatore è il biossido di titanio Degussa P25.

La pompa peristaltica invia la soluzione contenente acido formico e fotocatalizzatore dal serbatoio al reattore di fotocatalisi, la corrente in uscita verrà quindi ricircolata al serbatoio.

Per monitorare le prove vengono effettuati prelievi della soluzione ogni 30 minuti e analizzati utilizzando il TOC 5000A.

Da queste prove è stato quindi possibile calcolare le costanti cinetiche di reazione al variare dell'intensità luminosa entrante nel reattore e cambiando lo spessore ottico della soluzione reagente, variando la concentrazione del catalizzatore.

Sono state fatte diverse serie di prove. Nella tabella 12.1 vengono riportati i risultati ottenuti per la costante cinetica di reazione, relativi all'intero volume della soluzione reagente secondo la relazione:

$$R = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i V}{dt} = k(T) \prod C_i^\alpha \tag{12.1}$$

Ai fini del calcolo della k nelle prove effettuate si considera:

$$k(T) = \frac{1}{V_{tot}} \frac{dc_i}{dt} \tag{12.2}$$

	0	1.2	2.8	5.5	9.4	$\langle I_0 \rangle$ (W/m ²)
0	0	0	0	0	0	
0.125	0	0.6257	1.376	1.6057	1.9577	
0.25	0	0.9643	1.8929	2.78	3.8421	
0.5	0	1.627	2.881	4.45	4.5257	
0.75	0	1.703	3.294	4.6764	6.239	
1	0	1.9479	3.8979	5.8357	6.469	
1.25	0	1.9449	3.736	5.5776	5.2543	
C _{cat} (g/L)						

Tabella 12. 1 Velocità di reazione al variare di intensità entrante e concentrazione di catalizzatore in sospensione

Come detto le prove di fotocatalisi sono state effettuato variando l'intensità luminosa delle lampade o variando la concentrazione del fotocatalizzatore.

L'intensità della radiazione luminosa viene regolata per mezzo di un dimmer, sul quale è disegnata una scala graduata. L'intensità emessa dalle lampade ha un andamento lineare con l'aumento dell'angolo di regolazione del dimmer (fig 12.2)

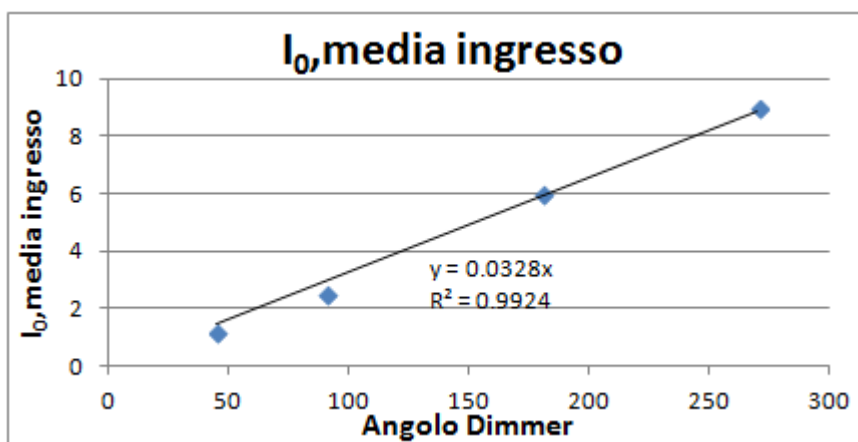


Figura 12. 2 Intensità luminosa media di ingresso al reattore, al variare dell'angolo di regolazione del dimmer.

12.1.1. Prove a concentrazione costante

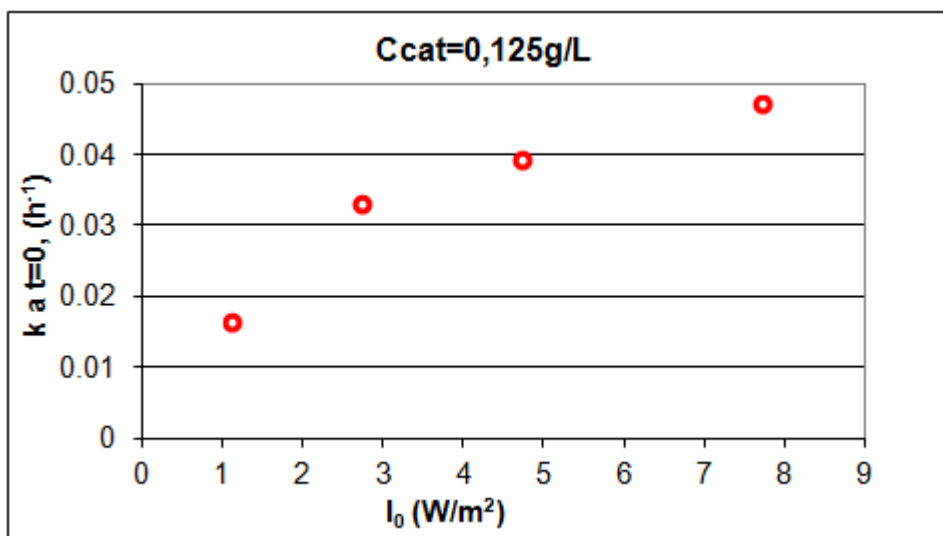


Figura 12. 3 Valori di k al variare dell'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico per $C_{cat}=0.125\text{g/L}$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L.

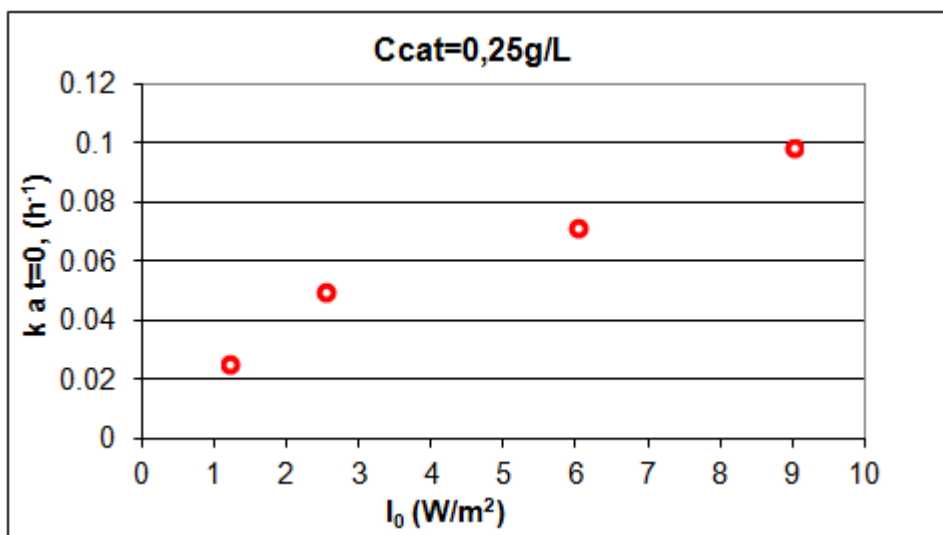


Figura 12. 4 Valori di k al variare dell'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico per $C_{cat}=0.25\text{g/L}$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L

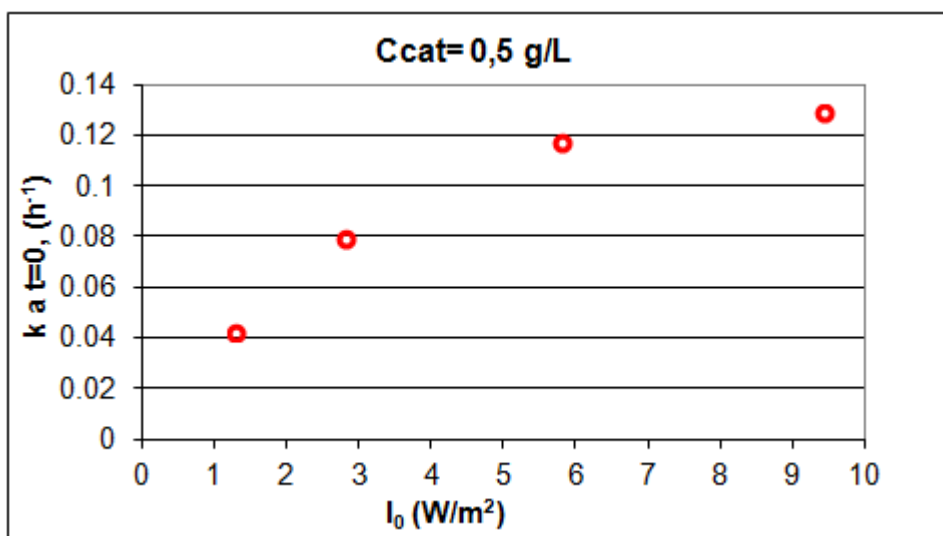


Figura 12. 5 Valori di k al variare dell'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico per $C_{cat}=0.5\text{g/L}$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L

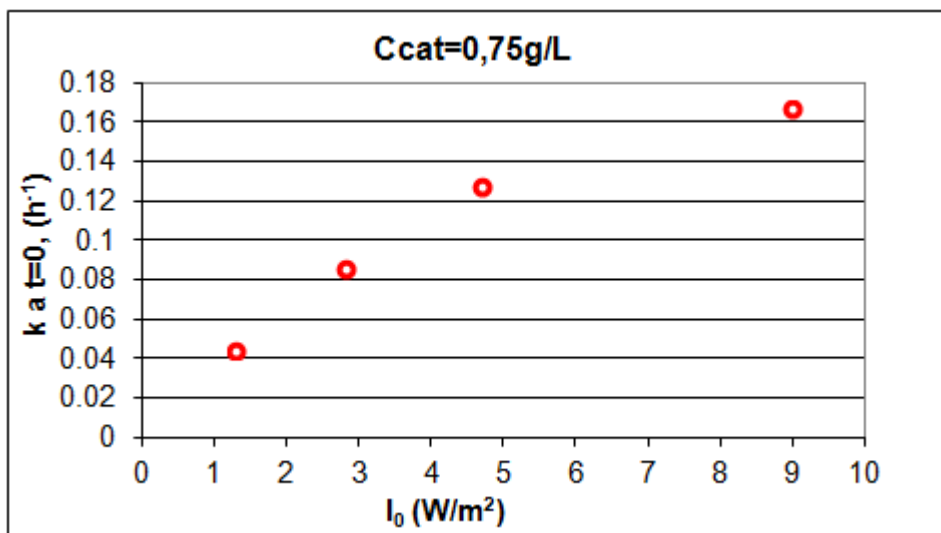


Figura 12. 6 Valori di k al variare dell'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico per $C_{cat}=0.75\text{g/L}$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L

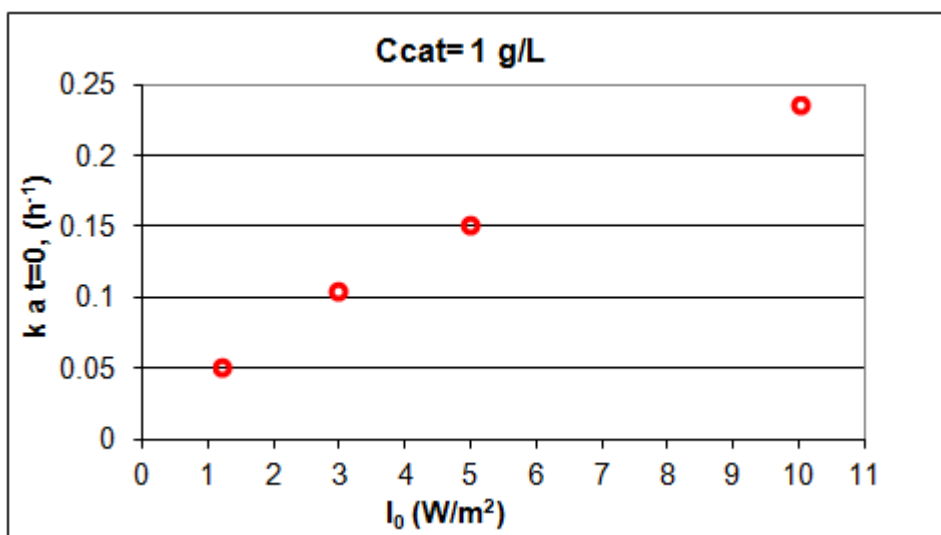


Figura 12. 7 Valori di k al variare dell'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico per $C_{cat}=1\text{ g/L}$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L

Nella prima sessione di prove possiamo vedere come a parità di concentrazione di fotocatalizzatore e all'aumentare della potenza fornita alla lampada ci sia un aumento della costante di reazione. Come è possibile vedere nei grafici riportati (fig.12.3 – fig.12.7) la velocità di reazione non aumenta linearmente con l'intensità luminosa. All'aumentare dell'intensità si ha un andamento asintotico, in accordo con quanto visto nel paragrafo 1.4.

12.1.2. Prove ad intensità luminosa costante

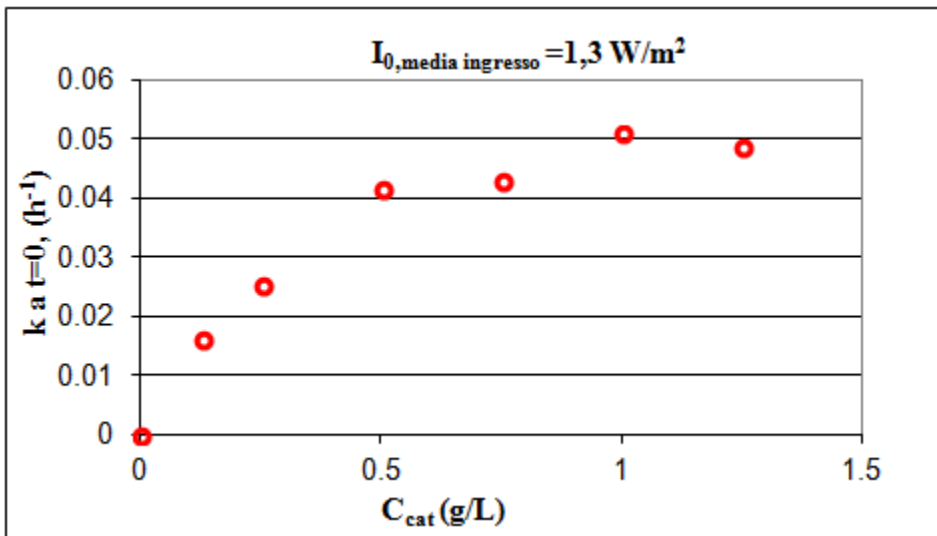


Figura 12. 8 Valori di k al variare concentrazione di catalizzatore in sospensione nella soluzione reagente e $I_0=1.3W/m^2$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L.

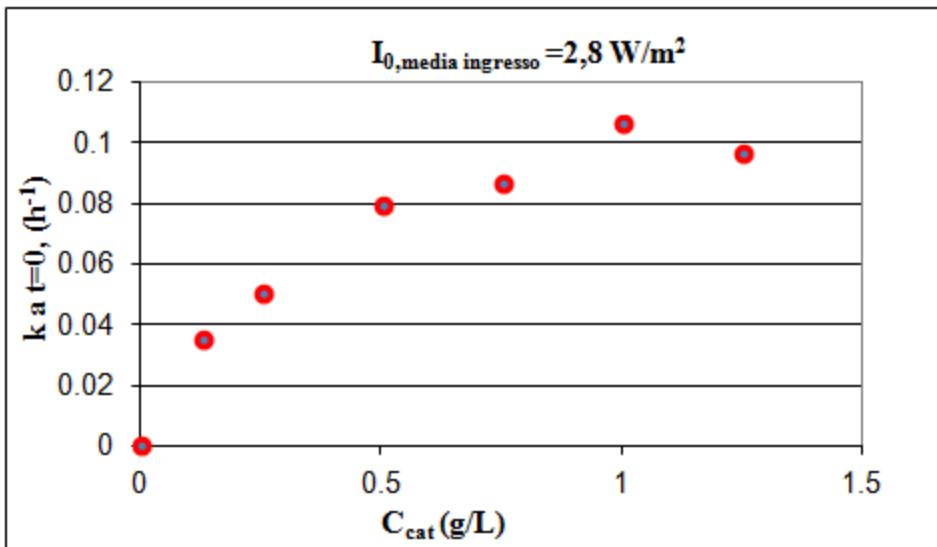


Figura 12. 9 Valori di k al variare concentrazione di catalizzatore in sospensione nella soluzione reagente e $I_0=2.8W/m^2$. Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L.

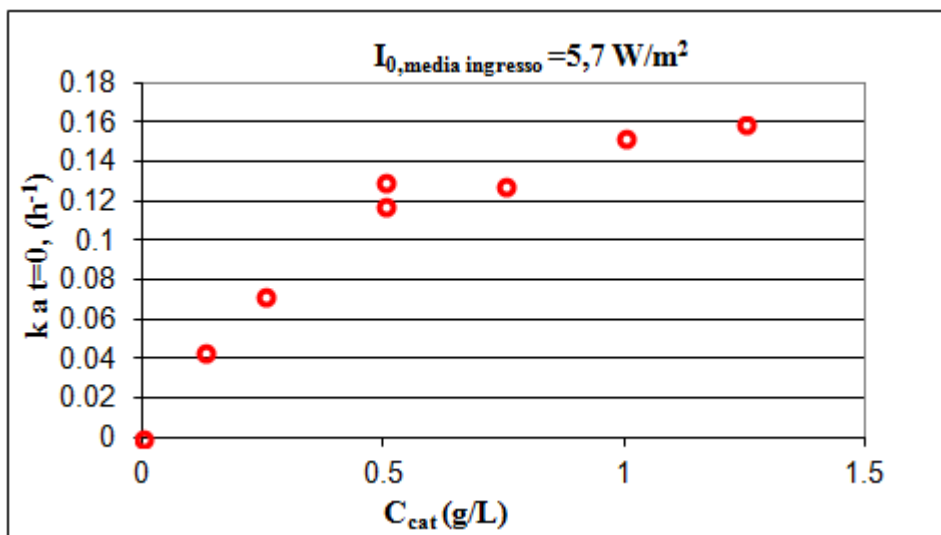


Figura 12. 10 Valori di k al variare concentrazione di catalizzatore in sospensione nella soluzione reagente e $I_0=5.7W/m^2$ Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L.

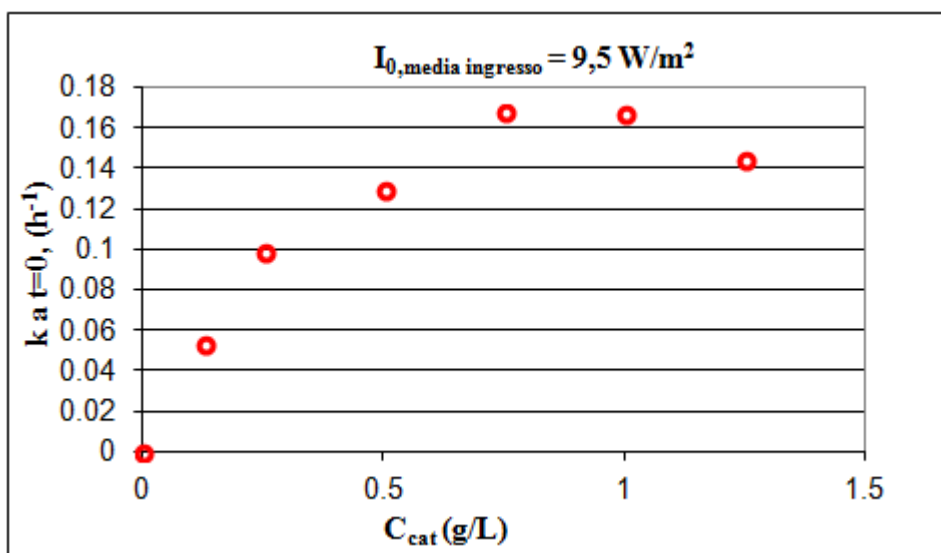


Figura 12. 11 Valori di k al variare concentrazione di catalizzatore in sospensione nella soluzione reagente e $I_0=9.5W/m^2$ Temperatura ambiente, Acido formico 0.16 g/L.

Nella seconda serie di prove abbiamo la costante cinetica delle reazioni mantenendo costante l'intensità luminosa media entrante nel reattore fotocatalitico e variando lo spessore ottico della soluzione reagente.

Anche in questo caso la velocità di reazione non aumenta linearmente con l'intensità luminosa. Come è possibile vedere nei grafici in fig.12.8 - 12.11. La velocità di reazione cresce molto velocemente fino a concentrazioni di catalizzatore di 0.75g/L (spessore ottico, $\tau \cong 5$). Tuttavia mentre all'aumentare della intensità luminosa si è osservato un comportamento asintotico, in questo caso k presenta un valore massimo, superata la concentrazione di 1g/L di fotocatalizzatore la velocità di reazione decresce.

Dai dati raccolti si può pensare di sviluppare un modello per la descrizione della velocità di reazione in funzione della intensità luminosa e dello spessore ottico come fatto per il reattore fotocatalitico anulare. (23) (20)

12.2. Acido formico in reattore anulare con fotocatalizzatore immobilizzato

Si è visto nel paragrafo 6.1.2 che è possibile immobilizzare il biossido di titanio su sferette di vetro che permettono il passaggio della maggior parte della luce necessaria alla reazione (assorbono il 15-20% della luce).

Sono stati effettuati diversi esperimenti per valutare l'attività fotocatalitica del fotocatalizzatore immobilizzato e per valutarne la stabilità nel tempo. Anche in questo caso si è utilizzato l'acido formico come composto organico.

Come già visto per la produzione di vanillina, i parametri che sono stati variati negli esperimenti di fotocatalisi sono: le dimensioni dei supporti per il fotocatalizzatore, il tipo di catalizzatore in polvere utilizzato per la preparazione del sol-gel, e le dimensioni del reattore.

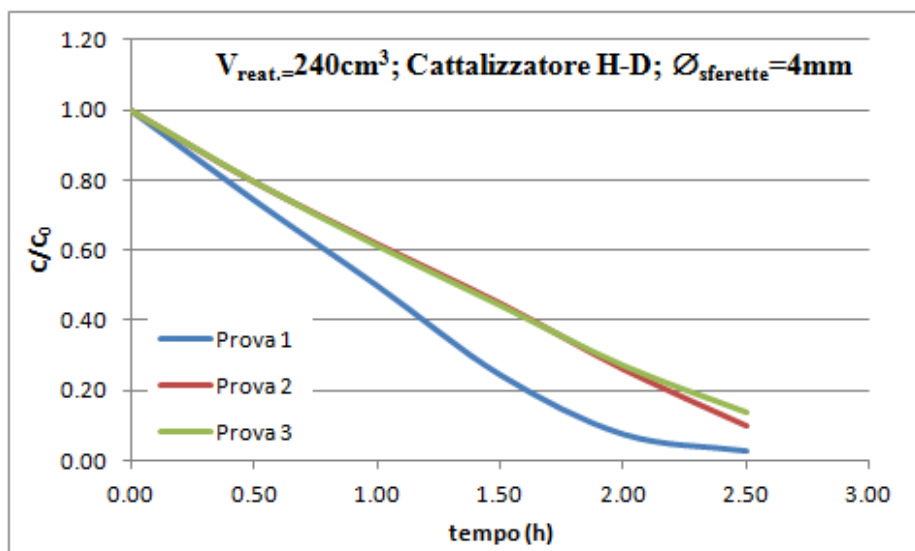


Figura 12. 12 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. Prove ripetute tre volte con volume di reazione 240cm^3 ; i fotocatalizzatori in polvere utilizzati sono Hombikat e Degussa; diametro delle sferette di vetro 4 mm.

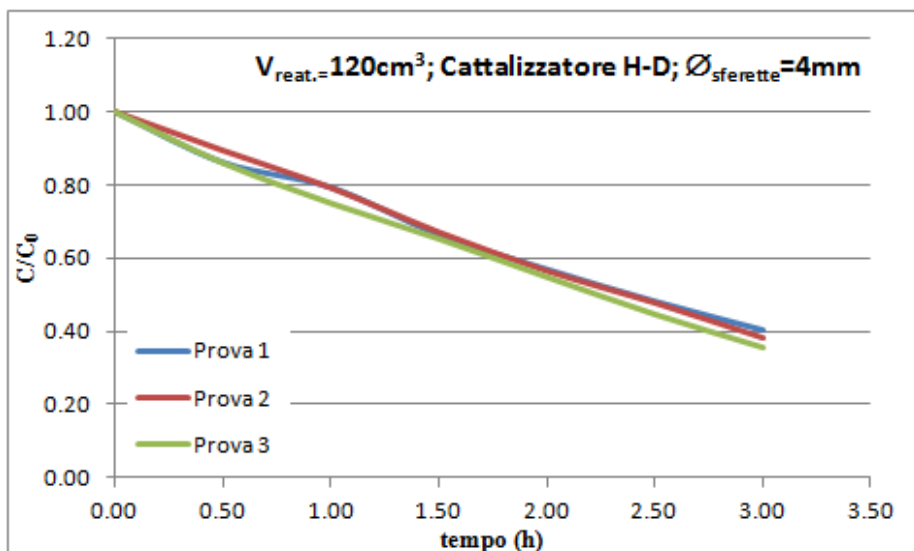


Figura 12. 13 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. . Prove ripetute tre volte con volume di reazione 120cm³; i fotocatalizzatori in polvere utilizzati sono Hombikat e Degussa; diametro delle sferette di vetro 4 mm.

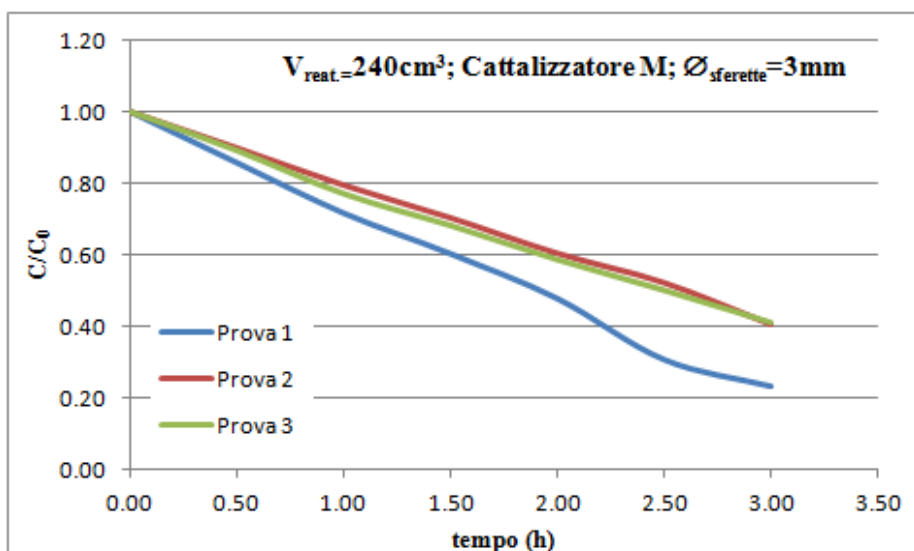


Figura 12. 14 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. Prove ripetute tre volte con volume di reazione 240cm³; il fotocatalizzatore in polvere utilizzato è il Merck; diametro delle sferette di vetro 3 mm.

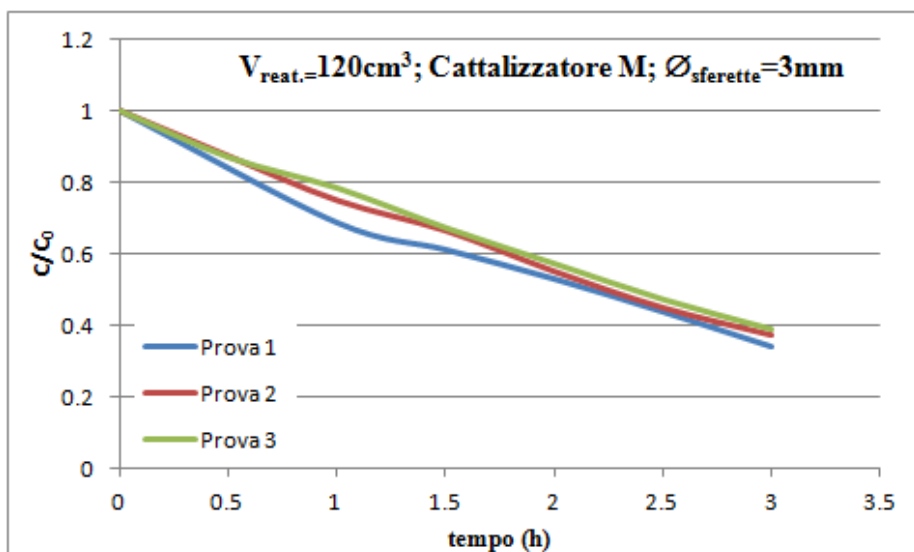


Figura 12. 15 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. Prove ripetute tre volte con volume di reazione 120cm³; il fotocatalizzatore in polvere utilizzato è il Merck; diametro delle sferette di vetro 3 mm.

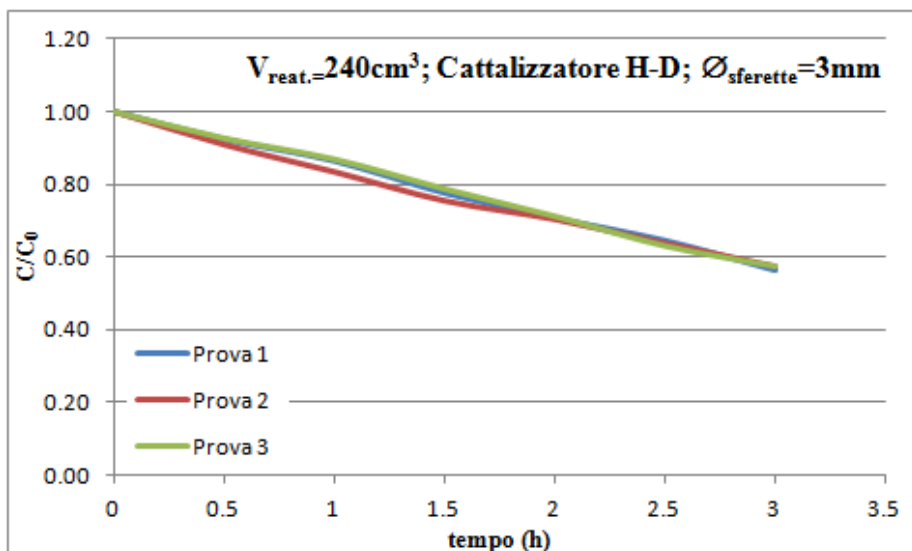


Figura 12. 16 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. Prove ripetute tre volte con volume di reazione 240cm³; i fotocattivizzatori in polvere utilizzati sono Hombikat e Degussa ; diametro delle sfere di vetro 3 mm.

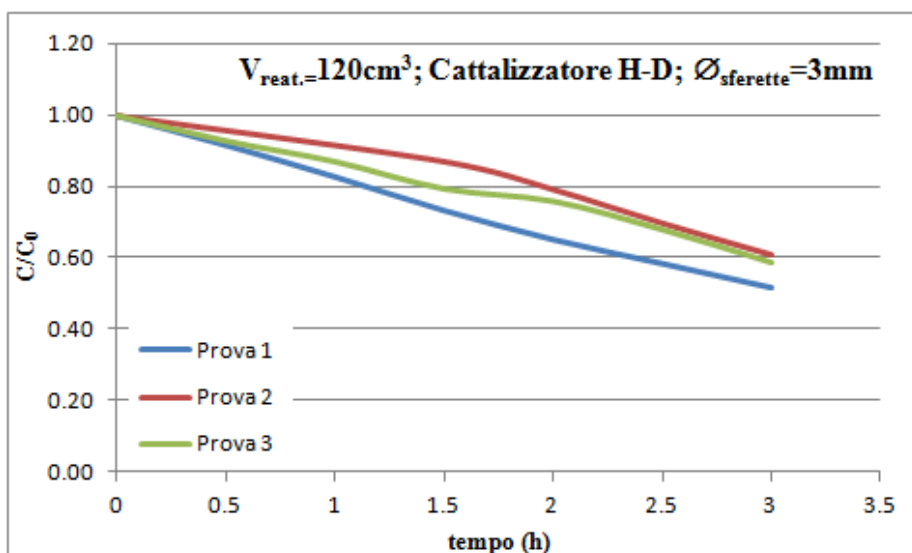


Figura 12. 17 Concentrazione di acido formico normalizzato in funzione del tempo. Prove ripetute tre volte con volume di reazione 120cm³; i fotocattivizzatori in polvere utilizzati sono Hombikat e Degussa ; diametro delle sfere di vetro 3 mm.

Nelle figure dalla 12.12 alla 12.17 sono riportati i grafici delle prove effettuate. La concentrazione iniziale di acido formico è per tutte le prove di 0.16g/L (equivalente a 40ppm TOC).

In ogni grafico sono riportati i risultati delle prove ripetute tre volte per verificare che in fotocattivizzatore non venga dilavato nelle varie prove. In tutti i set di prove si osserva che nelle prime la concentrazione dell'acido formico scende più rapidamente e quindi si ha maggiore attività del fotocattivizzatore.

La diminuzione della attività del fotocattivizzatore per la seconda e terza prova è probabilmente dovuta all'adsorbimento di composti organici che sporcano il fotocattivizzatore dopo il primo utilizzo. L'organico adsorbito è eliminabile utilizzando l'ozonizzazione.

Per semplificare il confronto tra le varie prove riportiamo nella tabella 12.2 i valori medi della costante cinetica di reazione calcolata per le varie prove.

La costante cinetica viene calcolata come già visto per l'equazione 12.2 ma normalizzata rispetto alla concentrazione di substrato iniziale, $C_{s,0}$.

$$k(T) = \frac{1}{V_{tot} C_{s,0}} \frac{dC_i}{dt} \quad (12.3)$$

N° serie	Catalizzatore supportato	k_m
Serie 1	$\varnothing_{sferette}= 4\text{mm}$ - Hombikat-Degussa- $V_{reattore}=240$	1.696
Serie 2	$\varnothing_{sferette}= 4\text{mm}$ - Hombikat-Degussa- $V_{reattore}=120$	1.956
Serie 3	$\varnothing_{sferette}= 3\text{mm}$ - Merck- $V_{reattore}=240$	0.930
Serie 4	$\varnothing_{sferette}= 3\text{mm}$ - Merck- $V_{reattore}=120$	1.887
Serie 5	$\varnothing_{sferette}= 3\text{mm}$ - Hombikat-Degussa- $V_{reattore}=240$	0.612
Serie 6	$\varnothing_{sferette}= 3\text{mm}$ - Hombikat-Degussa- $V_{reattore}=120$	1.453

Tabella 12. 2

Confrontando le varie prove, si nota che le costanti di reazione per il reattore fotocatalitico con volume 240cm^3 risulta sempre più bassa della costante ottenuta nelle stesse condizioni con il reattore più piccolo.

Dal confronto invece le prove effettuate con lo stesso tipo di catalizzatore depositato ma cambiando le dimensioni del supporto, è evidente che i risultati migliori si ottengono per i supporti di diametro maggiore e quindi per uno spessore ottico inferiore, maggiore è il diametro dei supporti minore sarà la quantità di fotocatalizzatore immobilizzata nel reattore. Aumentando il diametro delle sfere o riducendo il volume di reazione la maggiore uniformità della radiazione prevale sulla diminuzione della quantità di fotocatalizzatore nel reattore ed il risultato è un aumento della conversione seppure a discapito della selettività che cala leggermente.

Infine confrontando le prove effettuate nelle stesse condizioni di supporti e volume di reazione ma cambiando il tipo di polvere di fotocatalizzatore utilizzato, si nota che le costanti ottenute con polveri di fotocatalizzatore di Merck sono maggiori di quelle ottenute dalla miscela di Hombikat e Degussa.

Le sfere con il fotocatalizzatore immobilizzato, $\varnothing_{sferette}= 4\text{mm}$ e polveri di Hombikat-Degussa, sono state utilizzate in un reattore fotocatalitico del volume di 360cm^3 su un acquario marino di barriera in maniera continua per 2 anni e 7 mesi.

Questo esperimento ha permesso di valutare l'effettiva efficacia del fotocatalizzatore immobilizzato in una reale applicazione di depurazione delle acque.

Dopo questo periodo sono condotte due prove per valutare la residua attività del fotocatalizzatore. La prima prova utilizzando le sfere così come erano dopo il lungo periodo di attività in acqua marina. Si è cercato quindi di rigenerare il fotocatalizzatore flussando il reattore fotocatalitico con acqua demi e ozono per eliminare i residui organici ed effettuando lavaggi con acqua acidificata

utilizzando acido cloridrico per sciogliere eventuali residui inorganici depositati sul fotocatalizzatore.

Nella tabella 12.3 riportiamo i valori della costanti di reazione nel caso di fotocatalizzatore nuovo, fotocatalizzatore usato e fotocatalizzatore rigenerato.

Come si può vedere il fotocatalizzatore dopo più di due anni e mezzo resta ancora attivo anche se ha perso circa il 73% dell'attività iniziale. Inoltre dopo il processo di rigenerazione è possibile recupera un 10% dell'reattività arrivando a circa il 40% dell'attività iniziale. In figura 12.8 le immagini del fotocatalizzatore.

Sfertette	k_m
Fotocatalizzatore Nuovo	2.123
Fotocatalizzatore dopo 2anni e 7 mesi	0.578
Fotocatalizzatore Rigenerato	0.788

Tabella 12. 3 Costanti cinetiche per le sfere utilizzate per la depurazione dell'acquario marino

Figura 12. 18 Immagini del fotocatalizzatore immobilizzato

12.3. Acido formico in reattore anulare slurry

Utilizzando il reattore anulare con fotocatalizzatore in polvere è stato possibile studiare la decomposizione dei composti organici utilizzando le tre diverse tecniche avanzate di ossidazione: la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'ozonizzazione fotocatalitica.

Per i tre processi si valuta la velocità di degradazione dei composti organici, inoltre è importante studiare come detto nel capitolo nove l'effetto che le tre tecnologie di ossidazione hanno sul bromuro.

Le prime prove preliminari sono state effettuate con una configurazione leggermente diversa da quella mostrata nel capitolo 11, che riportiamo nella figura 12.19

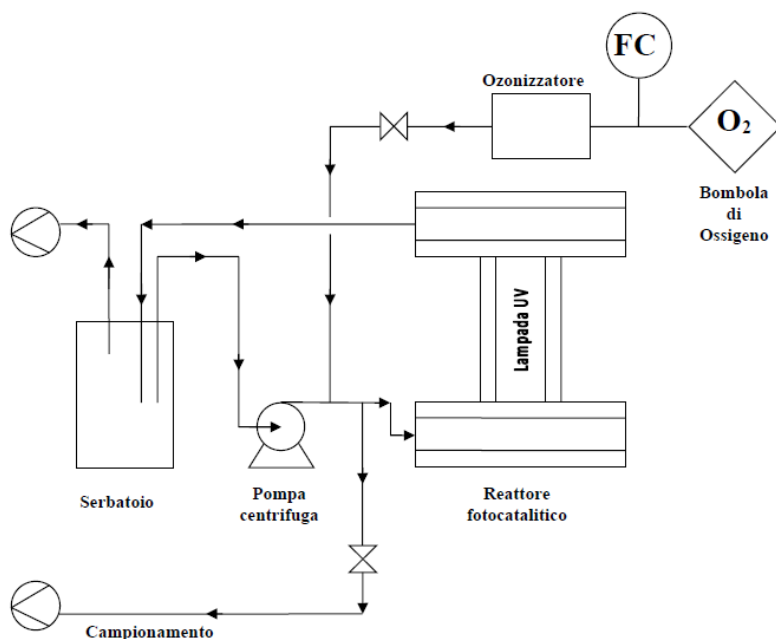


Figura 12. 19 Layout utilizzato per le prove preliminari.

Si può notare che il flusso di gas (ossigeno e ozono) non viene inviato alla pompa centrifuga ma direttamente in uscita da essa. Le condizioni operative per questi esperimenti sono:

- Volume della soluzione 1,5 L
- Concentrazioni iniziali: acido formico 0.082 g/L in acqua demi e bromuro di potassio per 0.200 g/L (corrispondente a 0.130 g/L bromuro) in acqua demi.
- Concentrazione di catalizzatore 0.25g/L di Degussa P25
- Flusso di ossigeno 100 ml/min
- Ozonizzatore Certizon C100 al 100% e una concentrazione di ozono disciolto misurato di circa 3mg/L
- Temperatura ambiente

Nelle figure 12.20, 12.21 e 12.22 vediamo i risultati degli esperimenti effettuati in queste condizioni.

In tutti e tre i processi si ha la decomposizione dell'acido formico con velocità di decomposizione del composto organico maggiore per il processo combinato. Tuttavia a causa delle velocità molto elevate e la concentrazione ridotta di substrato è possibile apprezzare solo una piccola differenza nella velocità di reazione per i tre processi a favore del processo integrato.

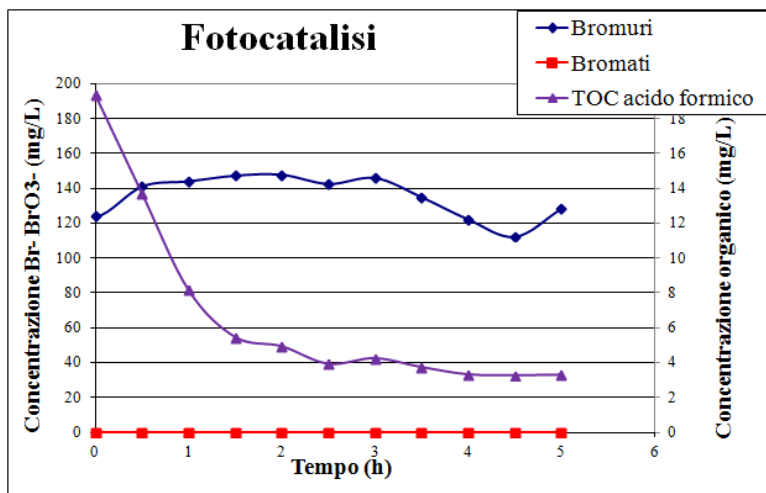


Figura 12. 20 Reazione di sola fotocatalisi: andamento nel tempo della concentrazione di bromuri, bromato e acido formico

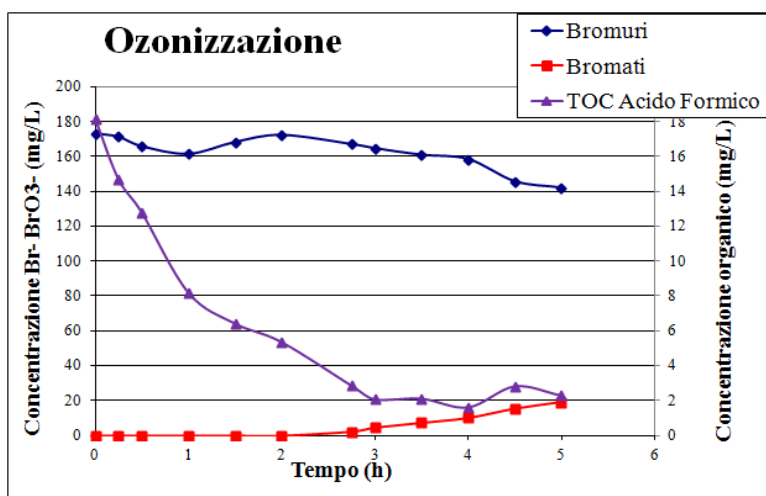


Figura 12. 21 Reazione di sola ozonizzazione: andamento nel tempo della concentrazione di bromuri, bromato e acido formico

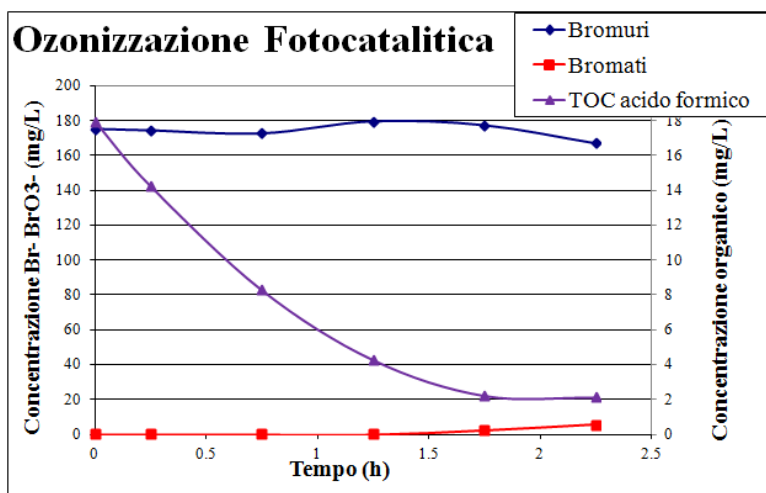


Figura 12. 22 Reazione di ozonizzazione fotocatalitica: andamento nel tempo della concentrazione di bromuri, bromato e acido formico

Le costanti di reazione dei tre processi, relative alla velocità iniziale sono:

Processo	K_0
Fotocatalisi	-0.559
Ozonizzazione	-0.596
Ozonizzazione Fotocatalitica	-0.907

Durante la fotocatalisi si ha la completa mineralizzazione dell'acido formico e non si formano bromati, a dimostrazione che gli ioni bromuro non vengono coinvolti nell'ossidazione UV-TiO₂. Durante l'ozonizzazione e il processo integrato, invece, la formazione dei bromati ha luogo solo quando la concentrazione di acido formico scende a valori piuttosto bassi. Questo conferma che l'ozonizzazione e l'ozonizzazione fotocatalitica attaccano preferenzialmente i composti organici, come trovato in letteratura, e solo successivamente ossidano il bromuro.

In una prova ulteriore è stata studiata la capacità della fotocatalisi in assenza di acido formico di ridurre i bromati formati nel processo integrato (fig12.23)

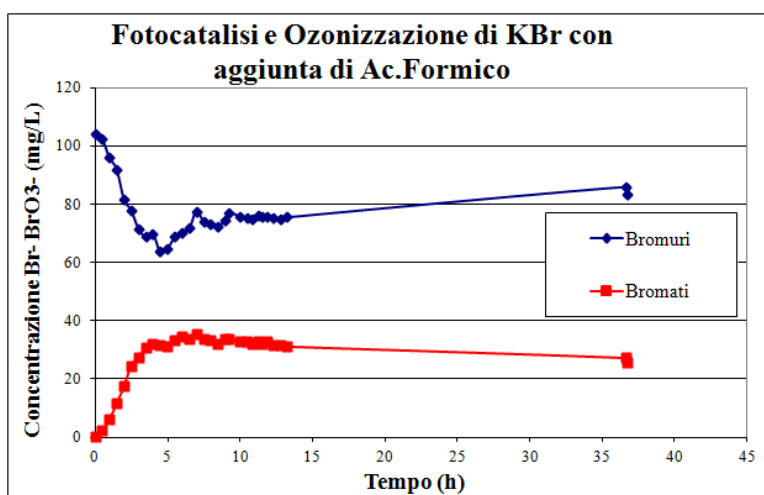


Figura 12. 23 Andamento nel tempo della concentrazione di bromuri e bromati nel processo integrato di fotocatalisi ed ozonizzazione (al tempo $t = 3,5$ h è stata interrotta l'ozonizzazione).

Anche se molto lentamente si osserva che la sola fotocatalisi è in grado di ridurre i bromati a bromuri.

Un ulteriore esperimento ha permesso di osservare un interessante fenomeno: si è visto che, in assenza di ozonizzazione, aggiungendo il composto organico (l'acido formico) alla soluzione reagente con la sola fotocatalisi, la velocità di riduzione dei bromati rispetto a quella che si ha in assenza dell'organico aumenta significativamente, arrivando in breve tempo ad una loro completa scomparsa (fig12.24).

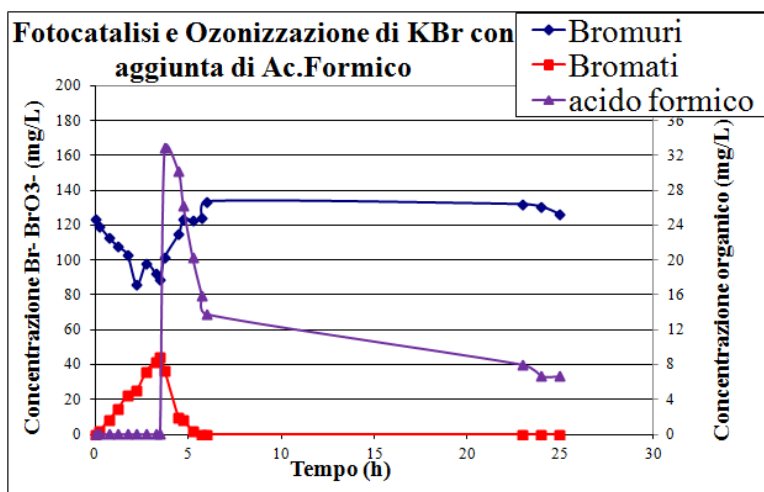


Figura 12. 24 Andamento nel tempo della concentrazione di bromuri, bromati e acido formico nel processo integrato di fotocatalisi ed ozonizzazione (al tempo $t = 3,5$ h è stata interrotta l'ozonizzazione ed è stato aggiunto acido formico in concentrazione di circa 0.2 g/L (corrispondenti a 50 ppm TOC).

Anche questi esperimenti si sono mantenute le condizioni operative viste per le precedenti prove: Volume della soluzione $1,5$ L; concentrazione del bromuro di potassio 0.200 g/L (corrispondente a 0.130 g/L bromuro) in acqua demi; Concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L di Degussa P25; Flusso di ossigeno 100 ml/min; Temperatura ambiente.

Da queste prove preliminari è possibile effettuare la depurazione di correnti acquose inquinate da composti organici utilizzando le tre tecniche avanzate di ossidazione. La possibilità di controllare la formazione dei bromati può facilitare l'applicazione del processo integrato fotocatalisi-ozonizzazione in importanti settori quali la potabilizzazione delle acque e l'acquacoltura sostenibile. Per avere un miglior controllo e una migliore riproducibilità dell'ozonizzazione si è deciso di studiare le concentrazioni di ozono disciolto che si riescono ad ottenere nell'impianto di laboratorio. Le prove sono state effettuate con i layout di impianto visti nel capitolo 11. Sono stati fatti esperimenti per valutare la concentrazione di ozono con i due diversi schemi di impianto, layout 1 e layout 2. Il controllo della concentrazione di ozono è ottenuto variando il flusso di ossigeno alimentato, e variando la potenza fornita all'ozonizzatore.

Sia utilizzando il layout1 che il layout2 si può osservare che l'andamento della concentrazione dell'ozono al variare della potenza fornita all'ozonizzatore (fig.12.25 e fig.12.27) presenta un intervallo iniziale nel quale non c'è formazione di ozono. L'ozono inizia a formarsi solo per potenze superiori al 10% e si ha un incremento quasi lineare della concentrazione di ozono fino al 50% di potenza dopo di che si ha la formazione di un asintoto, con $C_{O_3} \cong 6$ mg/L. (seppure il layout e le condizioni di flusso di ossigeno siano diverse)

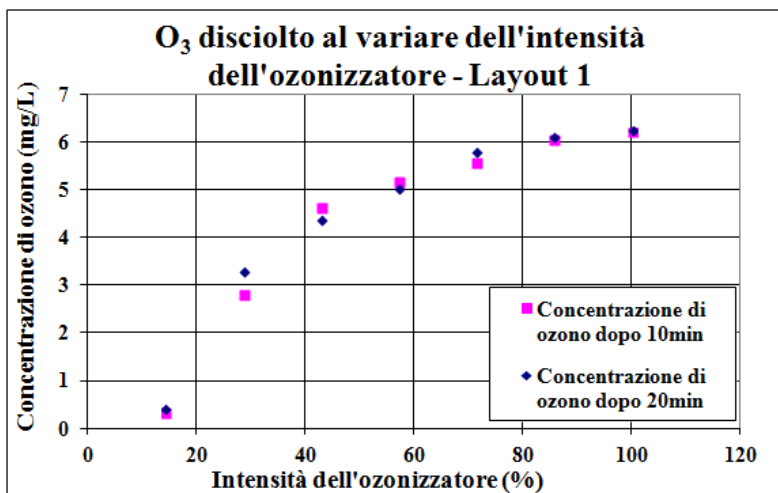


Figura 12. 25 Concentrazione di ozono al variare della potenza dell'ozonizzatore per un flusso di ossigeno costante di 35ml/min. Layout 1 – pompa NewJet 1200.

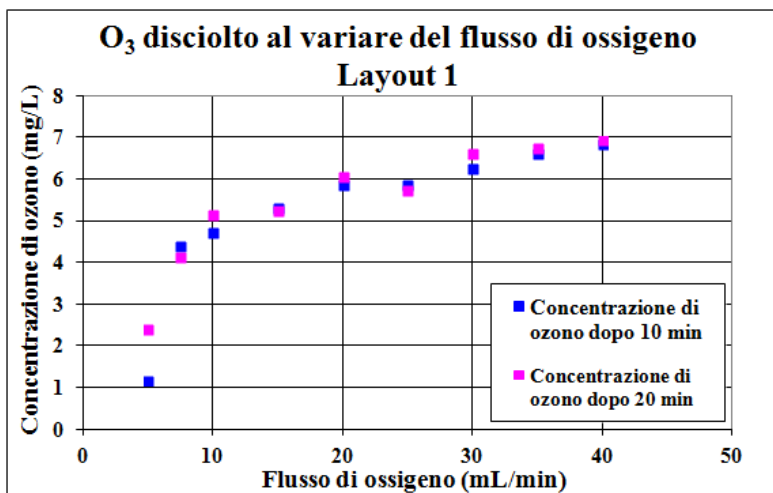


Figura 12. 26 Concentrazione di ozono al variare del flusso di ossigeno e potenza dell'ozonizzatore costante al 100%. Layout 1 – pompa NewJet 1200.

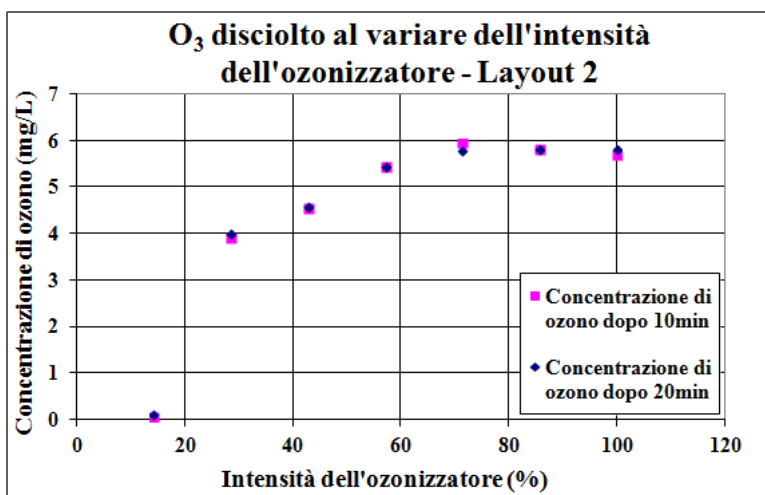


Figura 12. 27 Concentrazione di ozono al variare della potenza dell'ozonizzatore per un flusso di ossigeno costante di 75ml/min. Layout 2 – pompe Atman ad aghi e NewJet 800.

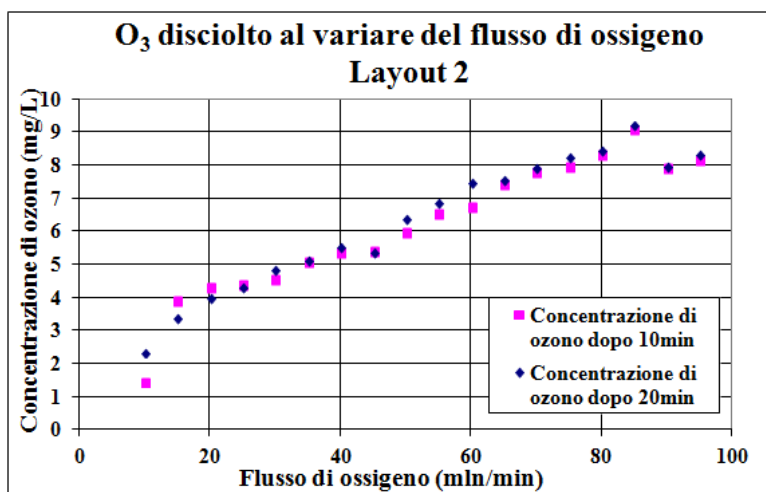


Figura 12. 28 Concentrazione di ozono al variare del flusso di ossigeno e potenza dell’ozonizzatore costante al 100%. Layout 2 – pompe Atman ad aghi e NewJet 800.

Anche negli esperimenti al variare del flusso di ossigeno, si ha un comportamento simile per le due configurazioni dell’impianto(fig.12.26 e 12.28). In questi esperimenti si osserva una crescita molto veloce della concentrazione di ozono disciolto per flussi di ossigeno compresi tra 0 e 15ml/min. Per flussi maggiori di 15ml/min si osserva che mentre per il layout1 si ha un asintoto che porta ad una concentrazione massima di circa 6mg/L, nel caso del layout2 si ha una andamento più lineare fino a raggiungere la concentrazione massima di circa 9mg/L.

Per la capacità di raggiungere concentrazioni più alte di ozono disciolto con una maggiore modularità, i successivi esperimenti di detossificazione di acque contaminate con fenolo sono stati effettuati utilizzando l’impianto con layout 2.

12.4. Trattamento di acque contaminate da fenolo in reattore anulare slurry

Le tre tecnologie avanzate di ossidazione sono state applicate per la degradazione del fenolo come composto organico rappresentativo (88) (89).

Sia per la fotocatalisi che per l’ozonizzazione e l’ozonizzazione fotocatalitica, si è osservato che la degradazione del fenolo è stata modellata con una cinetica del primo ordine secondo l’equazione:

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = k_{r,Ph}C_{Ph} \quad (12.4)$$

Per quello che riguarda la fotocatalisi, va sottolineato che il volume di reazione coincide con il volume del reattore fotocatalitico mentre per la reazione di ozonizzazione, il volume reagente coincide con il volume di soluzione reagente. Per una trattazione rigorosa sarebbe quindi necessario che la costante di reazione ottenuta per la fotocatalisi sia moltiplicata per un fattore di circa 8.33.

Tuttavia l’obbiettivo di questo studio è comparare le performance del processo accoppiato rispetto ai singoli processi di fotocatalisi e ozonizzazione nelle stesse condizioni operative, si eviterà quindi di moltiplicare le costanti di reazione della fotocatalisi per il fattore moltiplicativo su indicato.

12.4.1. Percorsi di reazione

Dalle analisi all'HPLC delle prove effettuate sia in acqua demi che in acqua di mare artificiale è stato possibile quali intermedi di reazione sono prodotti dall'ossidazione del fenolo. I composti di reazione che è possibile osservare sono i composti aromatici quali: Idrochinone, p-Benzochinone, Catecolo. Questi composti si formano dall'ossidazione del fenolo prima della rottura dell'anello benzenico. Oltre a questi composti aromatici è possibile vedere anche la formazione dell'acido muconico, acido organico che si forma immediatamente dopo a rottura dell'anello e che presenta due doppi legami.

Questi intermedi di reazione sono presenti in tutti i processi di ossidazione, tuttavia la loro concentrazione varia sensibilmente in base al processo di ossidazione utilizzato.

Nelle figure 12.29, 12.30 e 12.31, vediamo le curve delle concentrazione degli intermedi di reazione rispettivamente nella fotocatalisi, nella ozonizzazione e nella ozonizzazione fotocatalitica nelle stesse condizioni operative, in acqua demineralizzata. Nelle figure 12.32, 12.33 e 12.34 vediamo le prove di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica in acqua di mare artificiale. Durante la fotocatalisi l'ozonizzatore è spento, e durante l'ozonizzazione la lampada UV è spenta.

Si può vedere da queste figure i profili di concentrazione rispetto al tempo tipici di reazioni in serie e in parallelo.

Durante le prove di processo integrato e di ozonizzazione oltre alla differente composizione della soluzione reagente, si è potuto osservare che la soluzione acquosa cambia colore diventando marrone. Questo fenomeno può essere associato all'aumento della concentrazione di benzochinone. Con l'avanzare della reazione e la scomparsa del benzochinone questa colorazione scompare e la soluzione reagente si chiarifica.

Prima di procedere notiamo che nelle condizioni di processo esaminate, confrontando le velocità di scomparsa del solo fenolo, non si osserva sinergia tra la fotocatalisi e l'ozonizzazione. Infatti la somma delle velocità di reazione della fotocatalisi e dell'ozonizzazione risulterà maggiore della velocità di ossidazione dell'ozonizzazione fotocatalitica.

Si può infatti vedere dai grafici (fig.12.30, fig.12.31, fig.12.33 e fig.12.34) che la pendenza della curva della concentrazione del fenolo per l'ozonizzazione fotocatalitica è uguale e a volte leggermente inferiore alla pendenza che si può ottenere con la sola ozonizzazione.

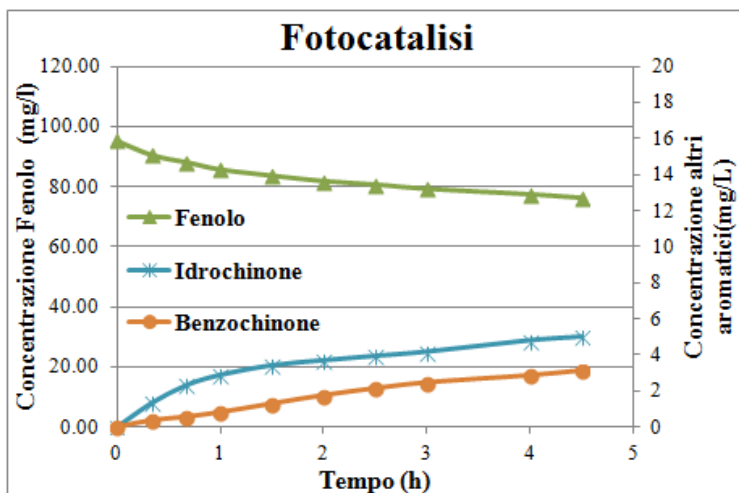


Figura 12. 29 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di fotocatalisi con flusso di ossigeno di 15ml/min(concentrazione iniziale di fenolo 94mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua demi a pH5.5).

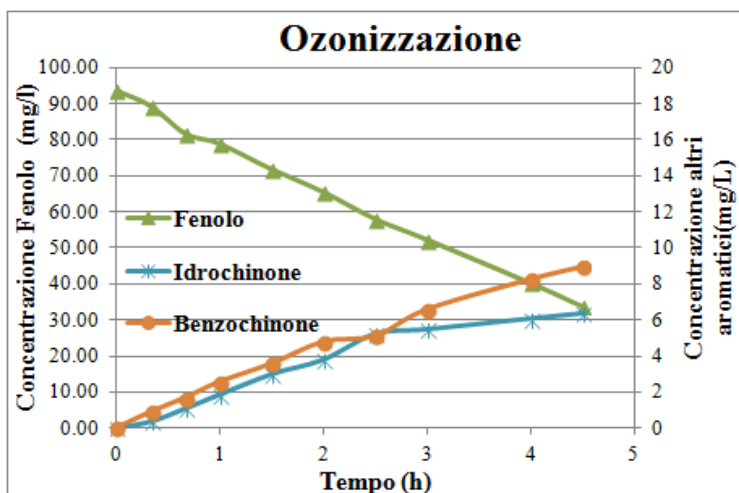


Figura 12. 30 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di ozonizzazione con flusso di ossigeno di 15ml/min e potenza dell'ozonizzatore al 20%. (concentrazione iniziale di fenolo 94mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua demi a pH5.5).

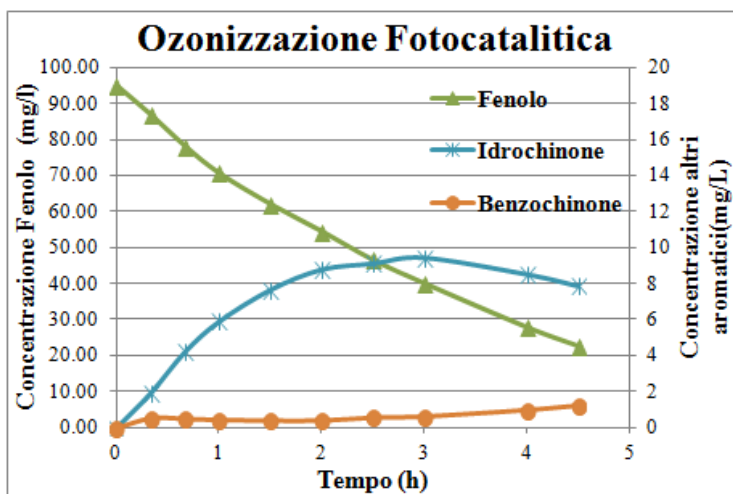


Figura 12. 31 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 15ml/min e potenza dell'ozonizzatore al 20%. (concentrazione iniziale di fenolo 94mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua demi a pH5.5).

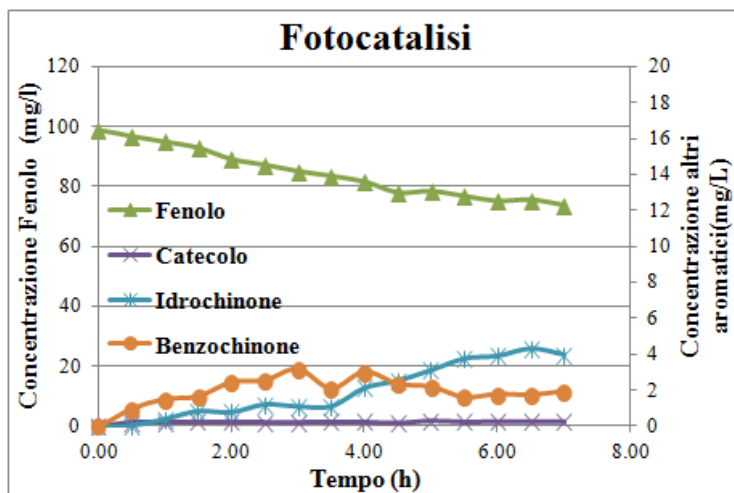


Figura 12. 32 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di fotocatalisi con flusso di ossigeno di 40ml/min. (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua di mare artificiale a pH7.5)

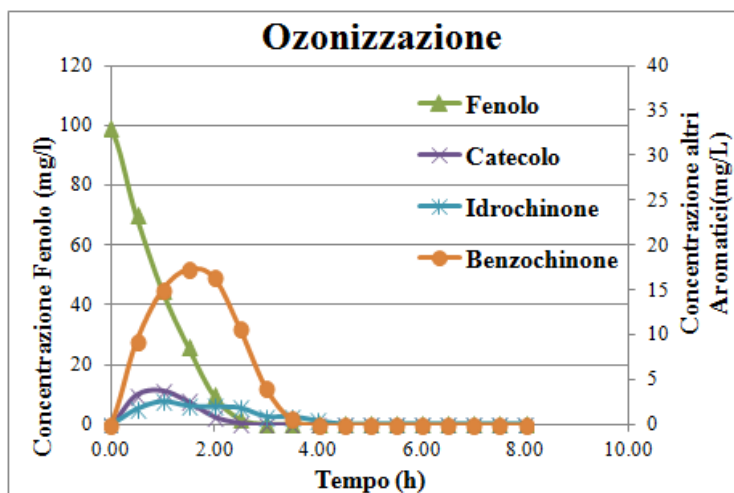


Figura 12. 33 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di ozonizzazione con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore al 25%. (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua di mare artificiale a pH7.5)

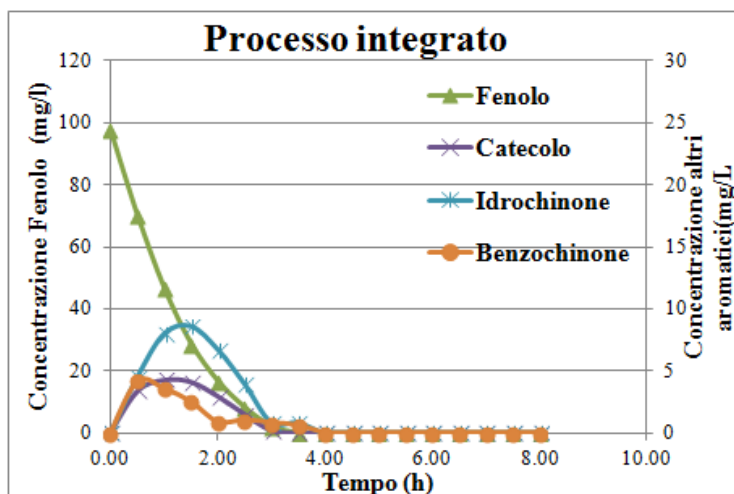


Figura 12. 34 Curve di distribuzione delle concentrazione del fenolo e degli intermedi di reazione in una prova di ozonizzazione con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore al 25%. (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Degussa P25); temperatura 25°C; in acqua di mare artificiale a pH7.5)

In figura 12.35 la lista dei prodotti di reazione del fenolo. Questi risultati concordano con i dati ritrovati in letteratura. In una review di Grabowska e altri (90) sono riportati i prodotti di ossidazione del fenolo nel caso della fotocatalisi.

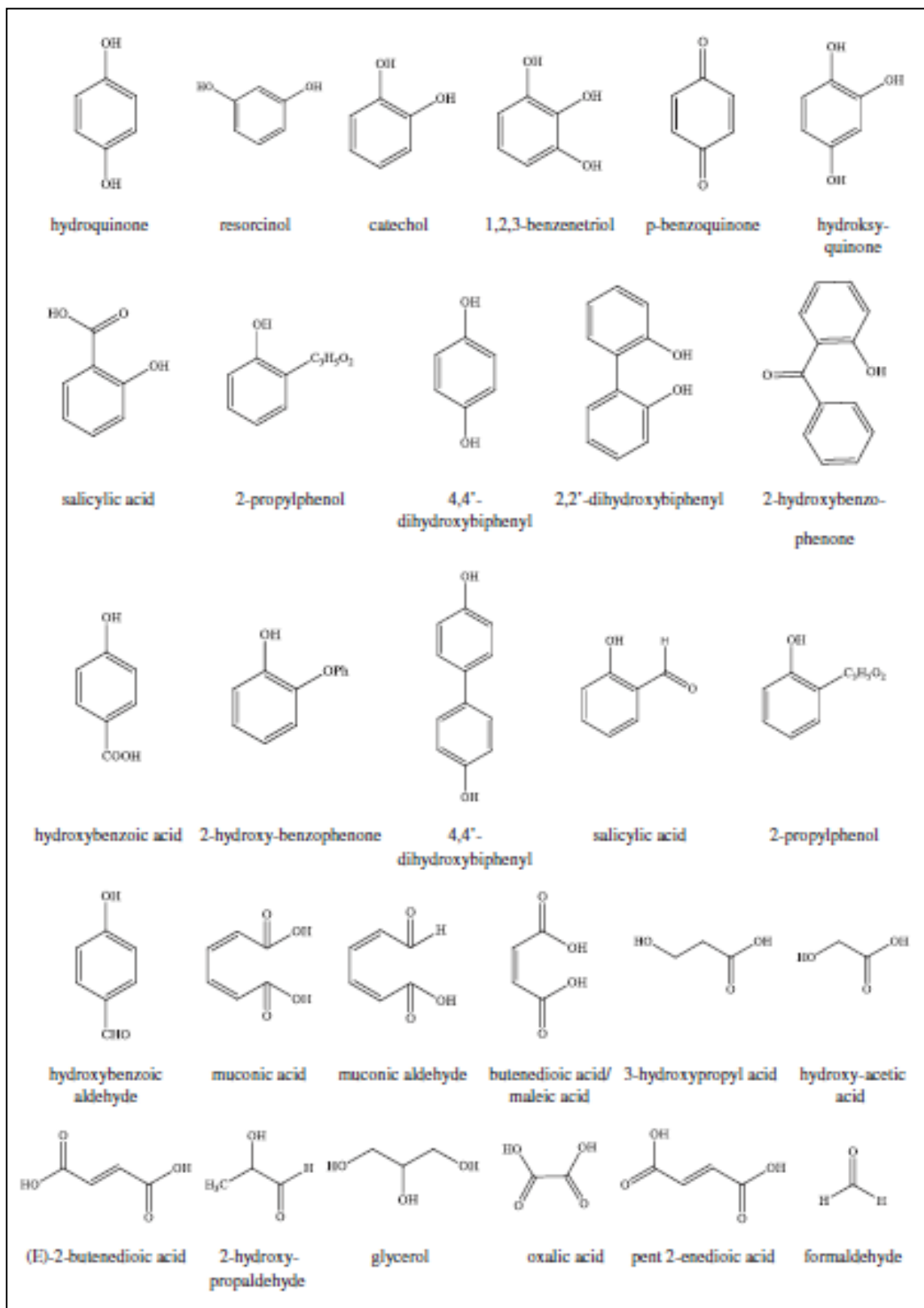


Figura 12. 35 Prodotti di Reazione del fenolo.

Sebbene la lista dei composti sia molto lunga, solo alcuni degli intermedi di questa lista entrano nel meccanismo di degradazione del fenolo. Bisogna sottolineare che i meccanismi di reazione proposti in letteratura non sono univoci (91) (92). Tuttavia a parte qualche piccola variazione, il meccanismo di reazione accettato in generale viene brevemente descritto dalla figura 12.36.

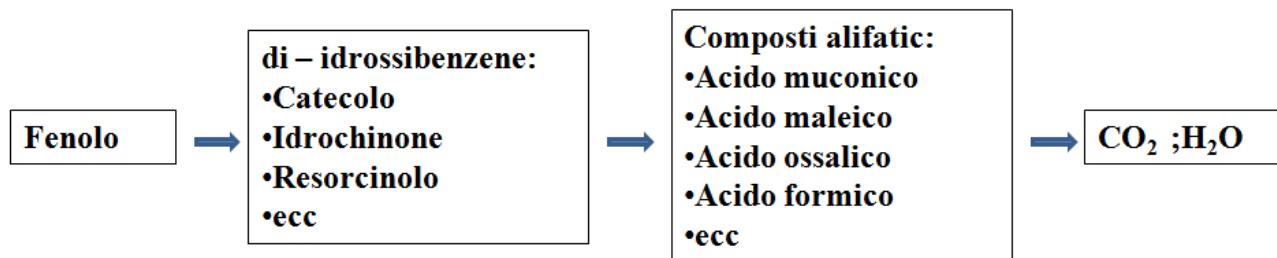


Figura 12. 36 Percorso generale di degradazione del fenolo

Si può affermare che l'ossidazione fotocatalitica dei composti organici, come precedentemente detto, è dovuta all'attacco del substrato da parte del radicale ossidrilico. I radicali attaccano l'anello benzenico formando così idrochinone, resorcinolo o catecolo. In base alla regola di sostituzione del radicale ossidrilico la probabilità di attacco più alta si ha nelle posizioni 2 e 4, questo è in accordo con quanto visto negli esperimenti: la fotocatalisi genera quantità maggiori di idrochinone e catecolo (92). La presenza di benzochinone può essere dovuta all'equilibrio con l'idrochinone in soluzioni acquose areate. Successivamente la degradazione di questi composti porta all'apertura dell'anello benzenico e alla formazione di acidi carbossilici, che vengono ulteriormente degradati fino alla mineralizzazione.

Anche per i risultati ottenuti con l'ozonizzazione si ha un comportamento simile a quanto riportato in letteratura (Lesko e altri (93)). Nel capitolo 10 si è visto che l'ozono può reagire per via diretta o per via indiretta. Nel caso l'attacco avvenga per via diretta, l'ozono, che è un forte elettrofilo, reagirà facilmente con l'anello aromatico ricco di elettroni. L'ozonizzazione del fenolo produrrà una serie di intermedi aromatici molto simili a quelli visti per l'ossidazione con il radicale ossidrilico. Grazie alla stabilizzazione dovuta alla risonanza del fenolo, l'addizione di ozono avviene nelle posizioni orto e para producendo una molecola con un triossido come mostrato dalla figura 12.37

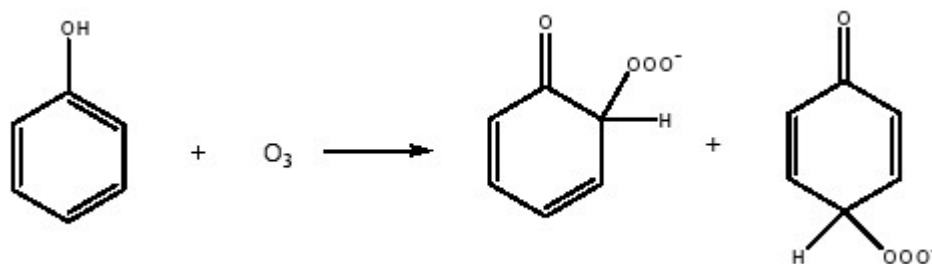


Figura 12. 37 Addizione elettrofila dell'ozono.

Questi composti elimineranno quindi una molecola di ossigeno dando origine o al catecolo o all'idrochinone, come mostrato in figura 12.38

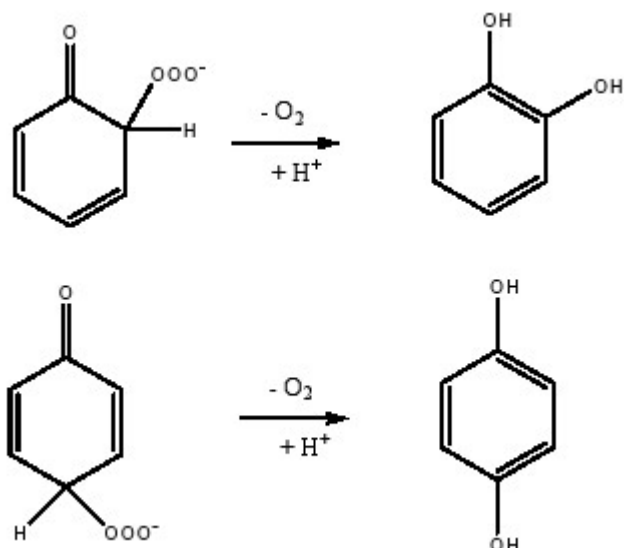


Figura 12. 38 Formazione del catecolo e dell'idrochinone.

In alternativa il triossido può trasformarsi in un intermedio di Criegee (fig12.39).

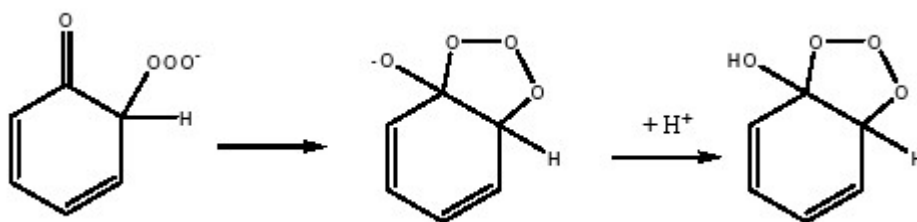


Figura 12. 39 Formazione dell'intermedio di Criegee dall'anione triossido.

Anche l'idrochinone e il catecolo possono essere attaccati dall'ozono e dare origine all'intermedio di Criegee. In ogni caso questo intermedio porterà all'apertura dell'anello benzenico, come mostrato in figura 12.40.

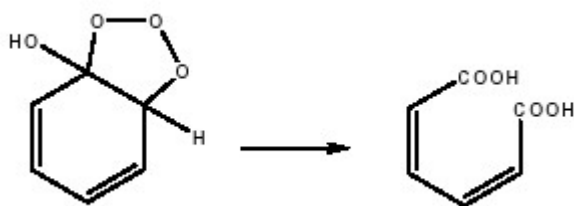


Figura 12. 40 Formazione di acido carbossilico dall'intermedio di Criegee, in particolare acido muconico.

12.4.2. Comportamento del TOC in acqua di mare

Per comprendere meglio i meccanismi di reazione che intervengono negli esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, il monitoraggio dei tre processi è stato effettuato analizzando la soluzione reagente all'HPLC, controllando le variazioni di concentrazione dei singoli composti aromatici, del bromuro e del bromato; per valutare l'effettiva mineralizzazione

dei composti organici sono state effettuate parallelamente analisi del carbonio totale organico disciolto (TOC).

Nelle immagini 12.41 e 12.42, viene mostrato l'andamento del TOC in funzione del tempo nei tre diversi process. Nella figura 12.41 gli esperimenti di ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica sono stati effettuati impostando la potenza dell'ozonizzatore al 100%, mentre nella figura 12.42 la potenza è fissata al 25%. Sia per l'ozonizzazione che per la ozonizzazione fotocatalitico si ha un andamento sigmoide del TOC rispetto al tempo.

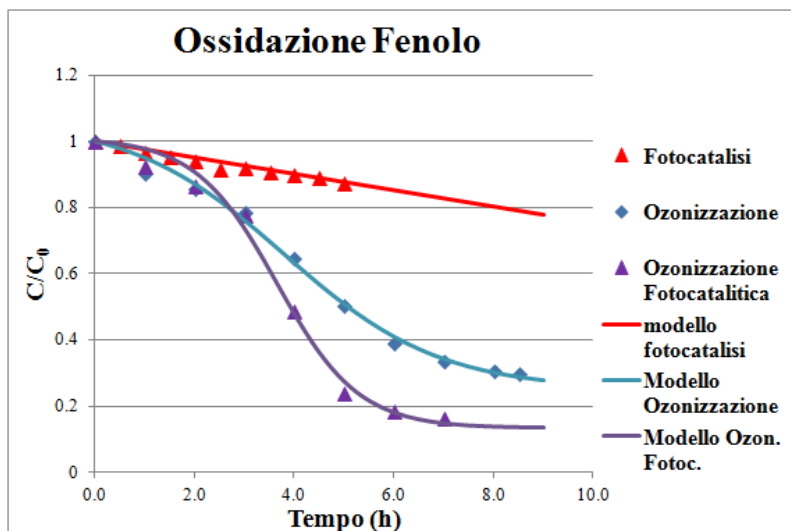


Figura 12. 41 Andamento del TOC normalizzato in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 100% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L, concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua di mare artificiale).

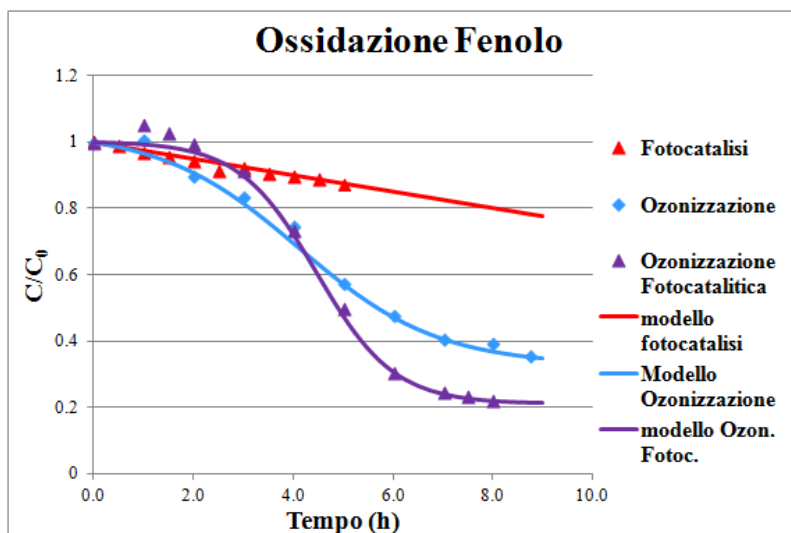


Figura 12. 42 Andamento del TOC normalizzato in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L, concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua di mare artificiale).

Questo andamento è simile a quello che si riscontra per la crescita dei microorganismi. Si è quindi utilizzata l'equazione logistica modificata per valutare l'andamento di questi valori:

$$\frac{TOC}{TOC_0} = 1 + \frac{a}{1+b} - \frac{a}{1+b \cdot \exp(-ct)} \tag{12.5}$$

Il fitting dei dati è stato fatto utilizzando l’algoritmo Trust-Region: metodo dei minimi quadrati non lineare, utilizzando Matlab.

Nella tabella 12.4 riportiamo i valori dei parametri a, b e c dell’equazione logistica, ottenuti nei diversi casi. Oltre che graficamente, l’ottima corrispondenza tra i valori sperimentali e il modello è confermata anche dal valore scarto quadratico riportato in tabella.

Condizioni operative	ozonizzazione				Ozonizzazione fotocatalitica			
	a	b	c	R ²	a	b	c	R ²
Flusso di ossigeno 40ml Potenza ozonizzatore 100%	0.8124	11.73	0.6461	0.9941	0.8757	87.97	1.224	0.9912
Flusso di ossigeno 40ml Potenza ozonizzatore 25%	0.7084	19.46	0.7197	0.9939	0.7917	320.0	1.289	0.9981

Tabella 12. 4 Parametri di fitting per il TOC rispetto al tempo.

Ciascuno dei parametri di fitting ha un preciso significato:

- “a” rappresenta il valore massimo di mineralizzazione che è possibile ottenere (plateau basso);
- “b” è proporzionale alla pendenza del primo plateau: a valori di b maggiori corrispondono velocità di degradazione più basse della prima fase di degradazione;
- “c” è relativo alla pendenza della curva.

Sulla base dei valori riportati in tabella e da quanto si può vedere dagli andamenti nei grafici, si può affermare che l’ozonizzazione fotocatalitica permette di ottenere valori di mineralizzazione maggiori della sola ozonizzazione.

I valori di mineralizzazione che si possono ottenere con la fotocatalisi non sono stati riportati, questo a causa della natura degli esperimenti che avrebbero richiesto tempi molto lunghi per portare il fenolo in concentrazioni così alte alla completa mineralizzazione. Tuttavia nel caso di studio ci si attende valori paragonabili a quelli di letteratura, come quelli riportati da Azevedo e altri, che hanno riportato come la degradazione fotocatalitica del fenolo in acqua demi con aggiunta di 50g/L di cloruro di sodio, può arrivare fino al 92% di mineralizzazione. (94)

I valori di mineralizzazione ottenuti per l’ozonizzazione sono decisamente superiori al 90%, risultato consistente con la minore efficienza dell’ozono rispetto al radicale ossidrilico nel degradare composti organici saturi come gli acidi organici a catena aperta che si formano dopo la rottura dell’anello aromatico.

Infine dalle figure 12.41 e 12.42, si può vedere che la velocità di degradazione è inizialmente più lenta nel processo integrato rispetto alla sola ozonizzazione, ma che quando tutti gli aromatici hanno reagito, e quindi in soluzione ci sono solo acidi organici, la velocità di reazione del processo integrato cresce superando quella della sola ozonizzazione.

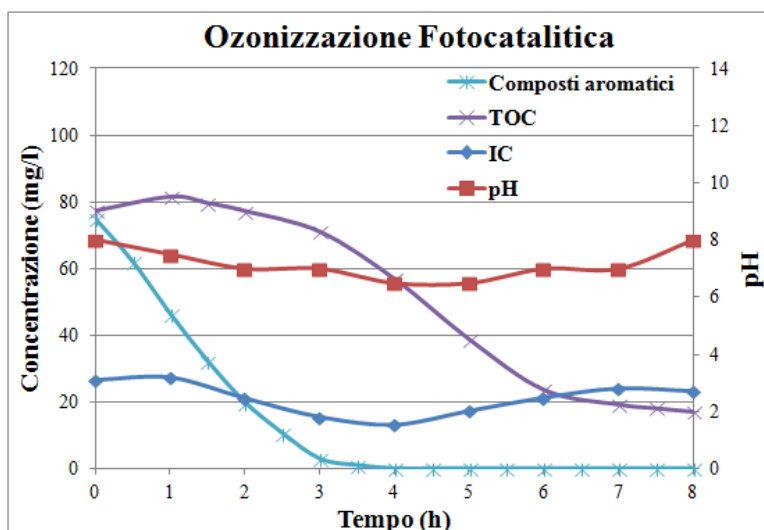


Figura 12. 43 Andamento del TOC, del TOC calcolato per i composti aromatici, dell'IC, del pH del in esperimento ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L, concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua di mare artificiale).

Come detto la degradazione degli aromatici non coincide con la mineralizzazione di tutti i composti organici presenti in soluzione. Tuttavia in corrispondenza della scomparsa degli aromatici si nota che una leggera acidificazione della soluzione e la riduzione dei carbonati presenti. I carbonati sono monitorati come carbonio inorganico(IC) nella misurazione del TOC (capitolo 5). Si può notare la presenza di un minimo del pH e dell'IC in corrispondenza della scomparsa degli aromatici.

L' acidificazione è causata dalla formazione degli acidi organici formati dalla ossidazione degli aromatici. Tuttavia le successive reazioni di ossidazione di questi stessi acidi riporta la soluzione a pH 8 e alla formazione di carbonati.

Si può così affermare che l'intensificazione del processo non avviene fin tanto che nella soluzione sono presenti composti aromatici. Quando tutti gli aromatici diminuiscono, la velocità del processo di ozonizzazione fotocatalitica raggiunge velocità di reazione molto più elevate di quelle osservabili per la fotocatalisi e l'ozonizzazione

Questo cambio di velocità non è documentato in letteratura dove pochi studi sono stati fatti sulla detossificazione dell'acqua di mare. Dalla teoria abbiamo visto che nell'ozonizzazione fotocatalitica il radicale ossidrile ha una reattività maggiore, e che l'ozono permette di produrre maggiori quantità di radicali ossidrilici di quanti si possono ottenere utilizzando l'ossigeno nelle stesse condizioni. Si può quindi ipotizzare che l'intensificazione di processo sia dovuta all'aumento dei radicali ossidrilici in presenza di ozono. Come già postulato da Parrino e altri, (66) l'effetto sinergico dipenderà dal rapporto delle velocità dei processi di fotocatalisi e ozonizzazione. Nell'ozonizzazione fotocatalitica, per bassi rapporti tra la velocità di fotocatalisi e la velocità di ozonizzazione, il decadimento dell'ozono verso il radicale ossidrile non è sufficiente promosso e la velocità di reazione tenderà alla velocità di reazione della sola ozonizzazione. Allo stesso modo quando il

rapporto è troppo alto si tende alla velocità di reazione della sola fotocatalisi. Esiste quindi un rapporto ottimale tra la velocità di reazione della fotocatalisi e di ozonizzazione per massimizzare l'effetto sinergico dato dall'accoppiamento dei due processi.

Nel caso in esame con acqua di mare, si osservano delle reazioni competitive tra i sali e il radicale ossidrilico. Per questo l'ozono molecolare risulta inizialmente più efficace, spiegando perché la velocità iniziale della sola ozonizzazione risulta più alta rispetto al processo integrato.

12.4.3. Effetto della matrice della soluzione

In base a questo ragionamento quando si ha acqua demineralizzata invece che l'acqua di mare ricca di sali, ci si aspetta che l'effetto sinergico sia presente fin dall'inizio dell'ossidazione.

In questo paragrafo confrontiamo i risultati ottenuti utilizzando diverse matrici di partenza per l'acqua contaminata.

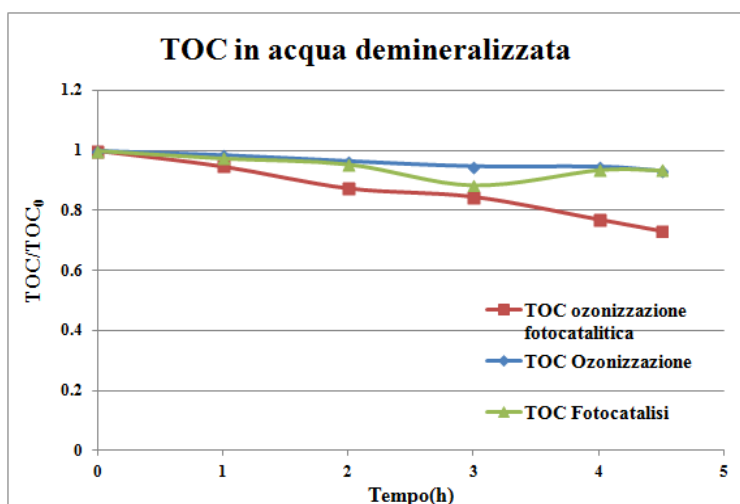


Figura 12. 44 Andamento del TOC normalizzato in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 10 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 20% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L, concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua Demineralizzata deionizzata).

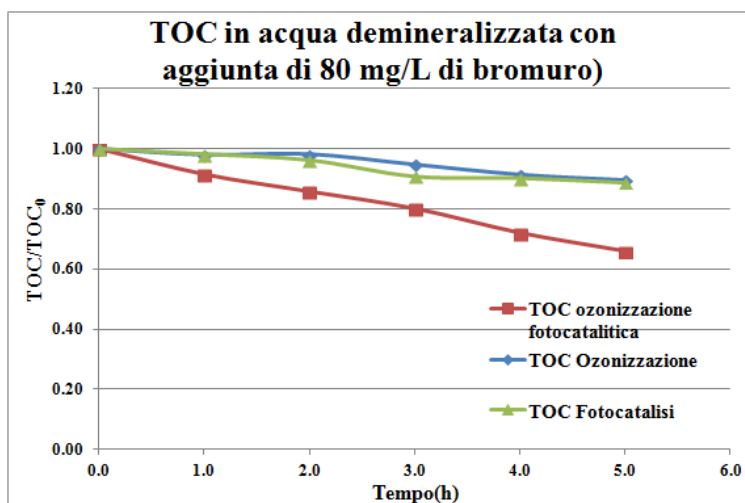


Figura 12. 45 Andamento del TOC normalizzato in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 10 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 20% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L,

concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua Demineralizzata deionizzata con aggiunta di 80mg/L di bromuro).

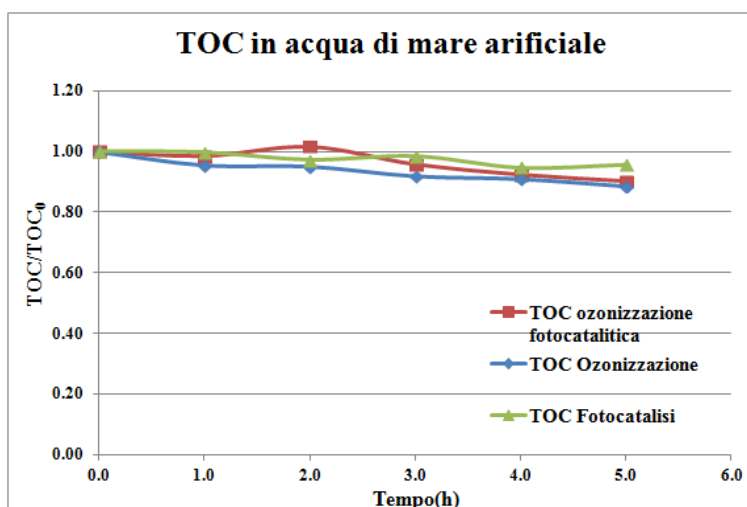


Figura 12. 46 Andamento del TOC normalizzato in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 10 ml/min e potenza dell'ozonizzatore 20% (Concentrazione iniziale di fenolo circa 100 mg/L, concentrazione di catalizzatore 0.25 g/L, temperatura 25°C, in acqua di mare artificiale).

Tre set di esperimenti sono stati effettuati in acqua demineralizzata, in acqua demineralizzata con aggiunta di bromuro, e in acqua di mare artificiale e i risultati degli esperimenti sono riportati rispettivamente nelle figure 12.44, 12.45 e 12.46.

Dai risultati ottenuti per l'acqua demi e acqua demi con bromuro, si può notare che in termini di diminuzione del TOC e quindi della quantità complessiva degli organici disciolti in acqua, la velocità di degradazione osservabile per il processo integrato è maggiore della somma della velocità di degradazione che si osserva nei singoli processi di fotocatalisi e ozonizzazione. Questo effetto non si osserva invece per l'acqua marina.

Negli esperimenti presi in esame in questo paragrafo non si è giunti alla completa degradazione degli aromatici. Nel precedente paragrafo è possibile osservare fenomeni sinergici in acqua di mare soltanto dopo la scomparsa dei composti aromatici.

Questa differenza conferma quanto detto precedentemente: la presenza in acqua di mare di scavengers di radicali ossidrilici riduce l'effetto sinergico. La presenza di questi composti non favorisce la degradazione dei composti organici degli ossidrilici mentre non influenza l'ossidazione diretta ottenuta con l'ozono. Le reazioni di ossidazione dell'organico e le reazioni con i gli inorganici che richiedono la presenza del radicale ossidrilico sono in competizione tra loro. Quindi la velocità di reazione in termini di TOC nel caso del processo integrato in acqua di mare risulta più bassa della somma delle velocità di reazione dei singoli processi.

Focalizzandosi sulla sola velocità di reazione dell'ozonizzazione è possibile notare che questa non risente particolarmente della presenza dei sali nelle tre diverse soluzioni utilizzate.

Un'ulteriore conferma dell'effetto degli scavenger del radicale ossidrilico si ha confrontando la velocità di ossidazione della sola fotocatalisi nel caso dell'acqua di mare, molto minore di quella che si osserva in acqua demi.

Dato che l'ozonizzazione fotocatalitica può essere vista come un processo a se stante, è importante sottolineare che:

- Esiste un effetto sinergico in termini di velocità di degradazione del TOC, anche per la degradazione di aromatici (dopo la rottura dell'anello benzenico, la velocità di reazione del processo integrato permette di recuperare l'iniziale svantaggio rispetto all'ozonizzazione);
- Il processo integrato raggiunge valori di mineralizzazione molto più alti di quelli che si possono raggiungere con l'ozonizzazione.

12.4.4. Formazione dei bromati

Dalla teoria, e dagli esperimenti riportati nel paragrafo 12.3, si è visto che la presenza dei composti organici influenza la cinetica di formazione dei bromati.

In questo paragrafo, si vuole investigare il comportamento del bromuro e del bromato in presenza di composti organici più complessi quale è il fenolo.

Si è visto che sia l'ozonizzazione che l'ozonizzazione fotocatalitica producono bromato in assenza di composti organici in acqua demi. Inoltre la presenza di composti organici modifica il percorso di reazione del bromuro.

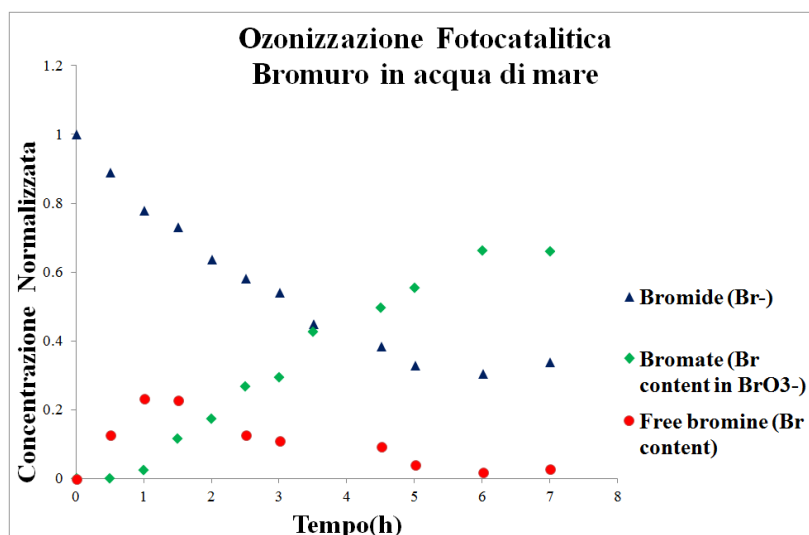


Figura 12. 47 Concentrazioni normalizzate di bromuro, bromato e bromito per l'ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (concentrazioni iniziali di bromuro 80mg/L, concentrazione di fotocatalizzatore 0.25g/L, temperatura 25°C, in acqua di mare)

Nella figura 12.47 vediamo le concentrazioni di bromuro, bromo libero (ipobromito e acido ipobromoso) e del bromato nel tempo per una prova di ozonizzazione fotocatalitica in assenza di

composti organici in acqua di mare artificiale. Anche in acqua di mare si osserva la formazione di bromati in quantità non trascurabile in assenza di organici.

In accordo con quanto visto nel paragrafo 10.3, dagli esperimenti emerge la formazione dei bromiti: intermedi di reazioni indispensabili per la formazione di bromati; inoltre per i bromiti è possibile osservare la presenza di un massimo rispetto al tempo, comportamento tipico per composti di reazione intermedi.

Anche nel caso dell'acqua di mare si osserva che in presenza di composti organici non c'è formazione di bromati ma solo piccole quantità di bromo libero; in questo caso i composti organici competono con il bromo libero per l'utilizzo dell'ozono dei radicali ossidrilici.

Si sono quindi effettuate delle prove di ozonizzazione fotocatalitica raggiungendo la massima mineralizzazione, per valutare i bromiti e i bromati in funzione della scomparsa dell'organico.

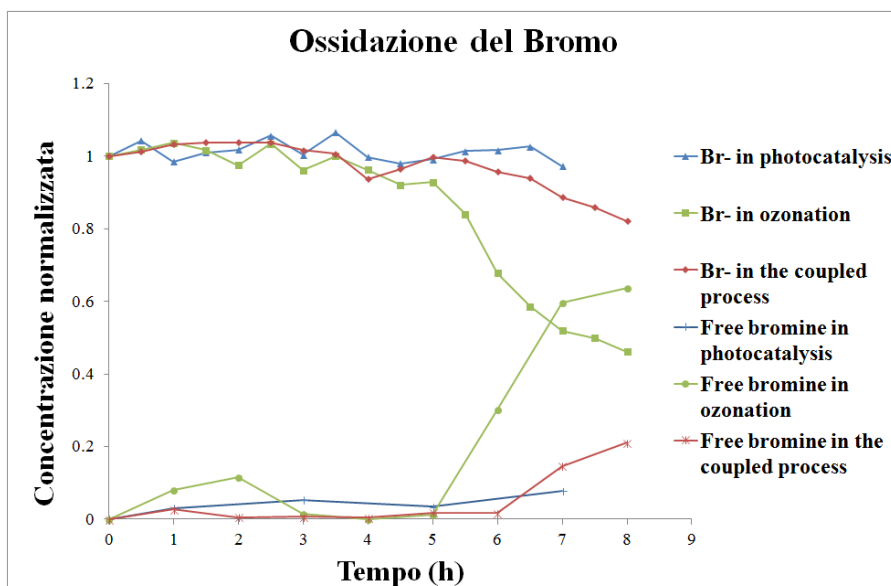


Figura 12. 48 Concentrazioni normalizzate di bromo e bromo libero per concentrazione iniziale di 80mg/L per i processi di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione del fotocatalizzatore 0.25g/L; temperatura 25°C; in acqua di mare)

Vediamo dal grafico in figura 12.48 i profili di bromuro e bromo libero per la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'ozonizzazione fotocatalitica, con l'ozonizzazione che genera maggiori quantità di bromo libero rispetto all'ozonizzazione fotocatalitica.

Riportiamo pertanto l'andamento della prova di ozonizzazione e della prova di ozonizzazione fotocatalitica nei grafici in figura 12.49 e 12.50. Nei grafici è possibile vedere anche l'andamento del TOC misurato durante le diverse prove.

Nelle figure 12.49 e 12.50 è presente un picco di concentrazione di bromo libero nelle fasi iniziali del processo di ozonizzazione. A differenza del massimo di bromo libero osservato in assenza di organici, in questo caso il bromo libero formato reagirà con i composti organici presenti in soluzione acquosa riducendosi a bromuro.

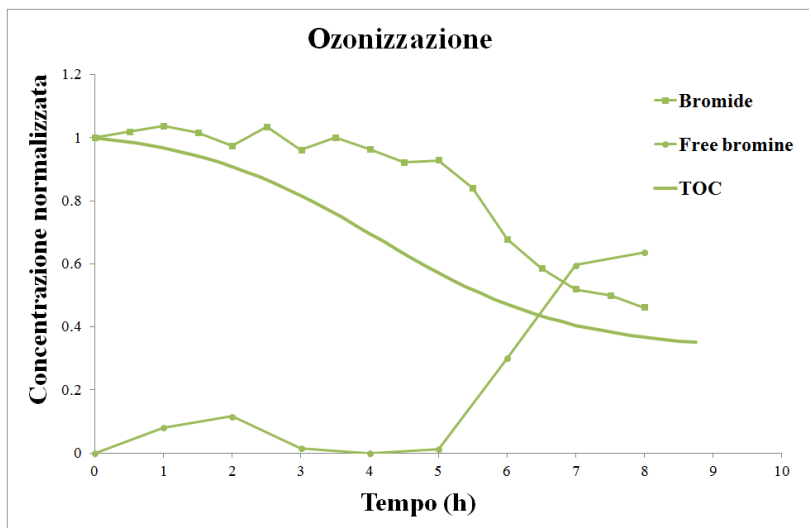


Figura 12. 49 Concentrazioni normalizzate di bromo e bromo libero e TOC per concentrazione in iniziale di 80mg/L per l'ozonizzazione con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione del fotocatalizzatore 0.25g/L; temperatura 25°C; in acqua di mare)

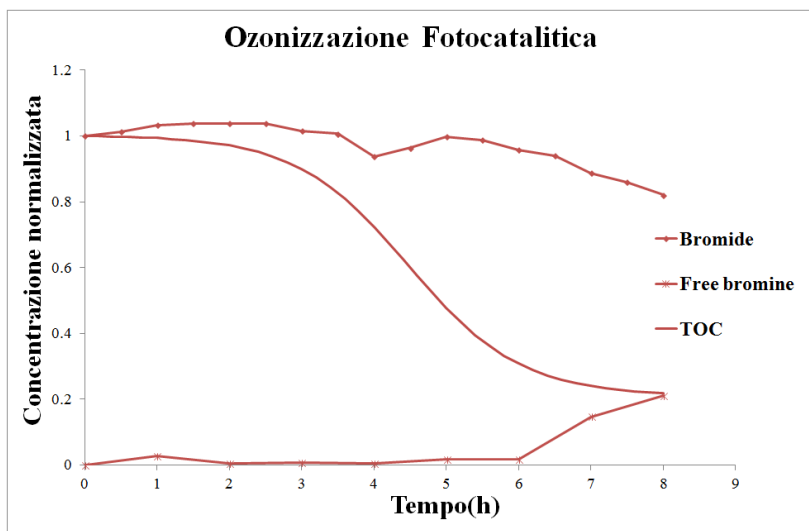


Figura 12. 50 Concentrazioni normalizzate di bromo e bromo libero e TOC per concentrazione in iniziale di 80mg/L per l'ozonizzazione fotocatalitica con flusso di ossigeno di 40ml/min e potenza dell'ozonizzatore 25% (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; concentrazione del fotocatalizzatore 0.25g/L; temperatura 25°C; in acqua di mare)

Nel capitolo 10 abbiamo visto che in letteratura è nota l'elevata reattività del bromo libero con i composti organici. il bromo libero reagisce con i composti organici formando composti organici bromurati che sono soggetti ad idrolisi o ad ulteriore ossidazione. (fig 12.51). Questi meccanismi di reazione spiegano l'assenza di bromati fin tanto che sono presenti composti organici.

Nel complesso per l'ozonizzazione fotocatalitica si osservano concentrazioni leggermente più basse di bromiti rispetto all'ozonizzazione. Per spiegare questo comportamento sembra plausibile l'esistenza di percorsi di reazione alternativi presenti nell'ozonizzazione fotocatalitica che consumano il bromuro, non presenti nell'ozonizzazione.

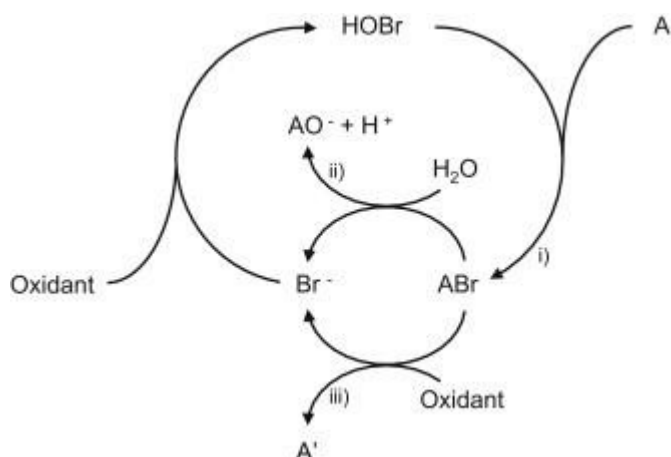


Figura 12. 51 Oxidation of organic compounds by free bromine (by Heeb et al. [54]).

Ad esempio i seguenti percorsi di reazione possono portare al consumo del bromo libero (13):

- Ioni di ipobromito possono essere ridotti dagli elettroni generate sulla superficie del fotocatalizzatore: $OBr^- + 2e^- + H_2O \rightarrow Br^- + 2OH^-$
- Data la costante di dissociazione dell'ipobromito e che si lavora a pH 7-8 quest'ultimo sarà presente in soluzione acquosa nella sua forma protonata, e dato che durante l'ozonizzazione fotocatalitica si produce H_2O_2 questa può trasformare l'ipobromito in bromuro.

Nei processi di ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica non sono state rilevate quantità rilevanti di bromati. Tuttavia dato che la concentrazione di bromato ammissibile è molto bassa $25\mu\text{g/L}$, non è possibile affermare con certezza che il bromato non si formi in assoluto durante il questi processi di ossidazione. Questo perché il limite analizzabile con l'HPLC UV/Vis utilizzato è dell'ordine delle centinaia di $\mu\text{g/L}$. I risultati ottenuti sono tuttavia promettenti dato che la fotocatalisi può ridurre i bromati in bromuri.

(intentionally left blank page)

Capitolo 13 – Conclusioni: Purificazione di Acque

L'ossidazione degli inquinanti organici consente di trasformarli in composti innocui, in particolare se l'ossidazione è completa, cioè se si arriva alla «mineralizzazione».

Esistono diverse tipologie di sostanze inquinanti: composti organici volatili e semi volatili, pesticidi, PCB (policloro bifenili), IPA (idrocarburi policiclici aromatici), diossine e furani, oltre naturalmente l'eventuale inquinamento microbico. Alcuni di questi composti sono estremamente tossici anche a bassissime concentrazioni e molto persistenti nell'ambiente perché poco o per nulla biodegradabili. È pertanto necessario individuare processi di depurazione efficienti anche a basse concentrazioni per composti organici tossici recalcitranti ad un trattamento biologico.

Le tecnologie di ossidazione avanzata (AOTs) sono molto promettenti: i radicali ossidrilici prodotti in questi processi sono agenti ossidanti così potenti da essere in grado di ossidare con una certa velocità anche i composti organici recalcitranti a concentrazioni molto basse e comportano un basso (o praticamente nullo nel caso della fotocatalisi) impatto ambientale.

In questa seconda parte della tesi si è visto come la fotocatalisi possa essere utilizzata da sola o accoppiata all'ozonizzazione per la purificazione di acque contaminate da composti organici.

È stata studiata la possibilità di utilizzare un reattore fotocatalitico piano illuminato con lampade a LED individuandone le condizioni operative più favorevoli.

Questo impianto, interessante per economicità e flessibilità di funzionamento grazie alle lampade a led, è particolarmente adatto a studi di cinetica delle reazioni fotocatalitiche poiché permette di variare facilmente il livello di illuminazione nel reattore fotocatalitico e studiare pertanto gli effetti dell'intensità della radiazione (e conseguentemente della velocità locale di assorbimento di fotoni). Inoltre è possibile variare lo spessore ottico variando semplicemente la concentrazione di fotocatalizzatore in sospensione. Le informazioni così ottenute sulla cinetica intrinseca di reazione costituiscono la base indispensabile per l'analisi, il progetto e l'ottimizzazione di un reattore fotocatalitico. All'aumento dell'intensità della radiazione non corrisponde un proporzionale aumento della velocità di reazione, poiché cala la resa quantica, ed esiste un valore ottimale della concentrazione di TiO_2 , o più in generale dello spessore ottico.

L'utilizzo del reattore in condizioni “foto-differenziali” consente di utilizzare valori medi, facilmente misurabili sperimentalmente, di velocità di reazione e di potenza assorbita per una corretta e diretta analisi cinetica della reazione. Per evitare gli inconvenienti pratici legati all'utilizzo di polveri in sospensione (principalmente la separazione delle polveri al termine del processo) è stata valutata la possibilità di utilizzare il fotocatalizzatore immobilizzato su supporti opportuni. I risultati sono stati molto buoni. Ad esempio è stato osservato che il fotocatalizzatore

utilizzato in acqua di mare, quindi in un ambiente tipicamente problematico per la fotocatalisi per la presenza di numerosi alogenuri e ioni metallici in soluzione, in maniera continua per 2 anni e 7 mesi conserva ancora una discreta attività fotocatalitica.

Proseguendo lo studio dei processi integrati e rimanendo nell'ambito delle tecnologie avanzate di ossidazione, la fotocatalisi è stata accoppiata all'ozonizzazione. Sono stati condotti esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica utilizzando lo stesso impianto e confrontando i risultati che si possono ottenere con i tre metodi. Questo studio ha permesso di confermare l'esistenza di meccanismi di reazione differenti per la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'ozonizzazione fotocatalitica.

In tutti i processi considerati si ha l'ossidazione dei composti organici inquinanti, ma per l'ozonizzazione fotocatalitica si osservano utili sinergie. Infatti queste sinergie portano ad ottenere velocità di reazione nel processo integrato superiori alla somma delle velocità dei singoli processi di fotocatalisi e ozonizzazione operanti nelle stesse condizioni.

Inoltre è stato dimostrato che è possibile risolvere il principale problema che si ha con l'ozonizzazione in acque contenenti bromuri, come d'altra parte sono praticamente tutte le acque reali, seppure a diversa concentrazione da quelle salate a quelle dolci. In effetti in ozonizzazione la formazione di bromati dall'ossidazione dei bromuri porta praticamente sempre al superamento del limite fissato ad un valore estremamente basso (10 µg/L).

Da osservazioni preliminari si è constatato che utilizzando la fotocatalisi è possibile ridurre i pericolosi bromati ad innocui bromuri. Si è poi studiato il comportamento della fotocatalisi, dell'ozonizzazione e dell'ozonizzazione fotocatalitica nella degradazione di un composto organico rappresentativo di un'importante classe di sostanze inquinanti (il fenolo) in presenza di bromuro sia in acqua di mare che in acqua demineralizzata.

Dagli esperimenti e dalle analisi effettuate è stato possibile stabilire i principali meccanismi di reazione che portano alla mineralizzazione del fenolo e dei suoi prodotti intermedi di reazione (catecolo, idrochinone, benzochinone, ecc.).

In acqua di mare la velocità di scomparsa del solo fenolo non aumenta nel processo integrato rispetto alla somma di quelle dei singoli processi, ma la velocità di mineralizzazione (vale a dire quella con cui cala il carbonio organico totale, TOC) mostra invece importanti sinergie tra l'ozonizzazione e la fotocatalisi quando operano contemporaneamente. Parallelamente si è osservato che la presenza di scavenger di radicali ossidrilici, quali gli alogenuri, gli ioni metallici ed i carbonati presenti nell'acqua di mare, influisce negativamente sulla velocità di reazione della fotocatalisi. La velocità di reazione della fotocatalisi diminuisce fortemente in acqua di mare. La riduzione dell'effetto sinergico in acqua di mare può quindi essere attribuita alla riduzione

dell'attività del radicale ossidrilico. D'altra parte nel caso di acqua demineralizzata l'effetto sinergico è visibile fin dagli istanti iniziali.

Per quanto riguarda il controllo della formazione dei bromati in questo studio è stato confermato che, in assenza di composti organici, in acqua demineralizzata o in acqua di mare artificiale, sia l'ozonizzazione che l'ozonizzazione fotocatalitica portano alla formazione di bromati. È stato tuttavia osservato che in presenza di composti organici nella soluzione reagente, né l'ozonizzazione né l'ozonizzazione fotocatalitica producono quantità di bromati sufficienti da essere rilevate. Inoltre in presenza di composti organici viene comunque favorita la riduzione dei bromati a bromuri.

Si può concludere che l'ozonizzazione fotocatalitica determina un'intensificazione del processo di ossidazione di composti organici recalcitranti e permette un ottimo controllo della formazione dei bromati, che o non si formano o nel caso venissero prodotti possono essere ridotti di nuovo a bromuri se si interrompe temporaneamente l'ozonizzazione.

(intentionally left blank page)

Considerazioni finali

In questa tesi di dottorato è stata studiata la fotocatalisi e l'intensificazione di processo che si può generare utilizzando questa tecnologia avanzata di ossidazione.

Caratteristiche principali della fotocatalisi sono:

- conduzione e controllo del processo semplice;
- il processo è modulare;
- la reazione è sicura e priva di additivi chimici;
- processo a basso impatto ambientale ed energetico.

La fotocatalisi risulta nel complesso un processo semplice e a basso impatto, può essere utilizzata come processo a se stante o come si è visto in questa tesi può essere facilmente accoppiata ad altri processi generando delle sinergie che ne migliorano le prestazioni.

Nella prima parte di questa tesi si è visto che accoppiando la fotocatalisi con processi di separazione a membrana si ottiene una significativa intensificazione del processo per la sintesi e la separazione di aromi di interesse industriale quali la vanillina. Nel processo integrato la fotocatalisi e la separazione a membrana lavorano simultaneamente sulla stessa soluzione reagente generando così una sinergia del processo. Questa sinergia è stata spiegata dal punto di vista teorico e dimostrata con esperimenti condotti in laboratorio.

Nella seconda parte si è utilizzata la fotocatalisi con una seconda tecnologia avanzata di ossidazione quale l'ozonizzazione. Anche in questo caso è stato possibile osservare un'intensificazione del processo di ossidazione degli inquinanti organici utilizzando l'ozonizzazione fotocatalitica data dall'accoppiamento dei due processi. È stato inoltre possibile osservare dagli esperimenti di laboratorio la riduzione e un miglior controllo della formazione di bromati presenti in processi di sola ozonizzazione e che limitano l'applicazione di questa tecnologia.

(intentionally left blank page)

Bibliografia

1. *Structure, energy, synergy, time—the fundamentals of process intensification*. **T. Van Gerven, A. Stankiewicz**. 2009, Ind. Eng. Chem. Res., pp. 2465–2474.
2. **licciulli, antonio**. materiali fotocatalitici. *università di lecce*. [Online] 2004. http://www.antonio.licciulli.unile.it/MONOGRAFIE2004/materiali_fotocatalitici.pdf.
3. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. **Nakata, Kazuya and Fujishima, Akira**. 2012, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, pp. 169–189.
4. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. **O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller**. 32 (2004), Progress in Solid State Chemistry, pp. 33-177.
5. *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. **Fujishima, Zhang, Tryk**. 63(2008), surface science report, pp. 515-582.
6. **Saber Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib**. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. 2011.
7. **Cláudia Gomes Silva, Joaquim Luís Faria**. 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.
8. **Beranek, Radim**. Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂—Based Nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*. 2011.
9. **Radwan Al-Rasheed, David J. Cardin**. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. *Chemosphere*. 2003.
10. **Liu Wei, Chen Shifu, ZhaoWei, Zhang Sujuan**. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 2009.
11. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. **Herrmann, Jean-Marie**. 1999, Catalysis Today.
12. **KASHIF Naeem, OUYANG Feng**. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences*. 2009.
13. **F. Parrino, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, V. Augugliaro**. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. *Water Research*. 2014.
14. **M.N.Ozisik**. radiative transfer and interactions with conduction and convection. new York : wiley, 1973.
15. *absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspension in water*. **M. Cabrera, O. Alfano, E. Cassano**. 1996, J.Phys.Chem, pp. 20043-20050.
16. *experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions*. **M.Satuf, R.Brandi, A.Cassano, O. Alfano**. 2005, ind.eng.chem.res, pp. 6643-6649.
17. *A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries*. **C. Minero, D.Vione**. 2006, Applied Catalysis B: Environmental, pp. 257–269.
18. **M. Pasquali, F.Santarelli, J.F.Porter**. 1996, AIChE Journal, p. 532.
19. **Levenspiel, Octave**. *Chemical reaction engineering*. s.l. : John Wiley & Sons, 1999.
20. **Giovanni Camera-Roda, Francesco Santarelli, Carlos A. Martin**. Design of photocatalytic reactors made easy by considering the photons as immaterial reactants. *Solar Energy*. 79 (2005), pp. 343–352.
21. *Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance*. **C.A. Martin, G. Camera-Roda, F. Santarelli**. 1999, Catalysis Today.
22. *A Rational Approach to the Design of Photocatalytic Reactors*. **G. Camera Roda, Francesco Santarelli**. 2007, Ind. Eng. Chem. Res, pp. 7637-7644.
23. *Study and optimization of an anular photocatalytic slurry reactor*. **G.Camera Roda, F. Santarelli, M. Panico**. 2009, photochemical & photobiological science, pp. 712-718.

24. **Fogler, H. Scott.** *elements of chemical reaction engineering.* 2004.
25. **manuzzi.** *studio dell'integrazione di pervaporazione efotocatalisi.* bologna : tesi di laurea, 2001-2002.
26. **ROUHI, MAUREEN.** Process design and improvement tools help chemists and engineers quickly deliver cleaner, safer, and more cost-effective methods. *chemical & engineering news.* 2003- 81(28), pp. 27-54.
27. **Strathmann, H.** membranes and membrane separationprocess, 4. Concentration polarization and membrane fouling. [book auth.] Ullmann's. *Encyclopedia of industrial chemistry.*
28. **r. c. reid, j. m. prausnitz & b. e. poling.** *the properties of gases and liquids.* 1987.
29. *Pervaporation at the vapor pressure limit : Vanillin.* **Boddeker, Gatfield, Jahnig, Schorm.** 1997, journal of Membrane Science.
30. **Baker.** membrane technology and application. s.l. : wiley&sons, 2000.
31. **Camera-Roda, G., et al.** Pervaporation Membrane Reactors. [book auth.] A. Basile. *Handbook of Membrane Reactors.* s.l. : Woodhead Publishing: Cambridge, 2013.
32. **Schembecker, G. and Tlatlik, S.** Process synthesis for reactive separations. *Chem. Eng. Process.* 2003, Vol. 42.
33. **De Lasa, H., Serrano, B. and Salaices, M.** *Photocatalytic Reactor Engineering.* new york : s.n., 2005.
34. **Camera Roda, G. and Santarelli, F.** Design of a pervaporation photocatalytic reactor for process intensification. *Chem. Eng. Technol.* 2012.
35. **Battersby, P.W., et al.** An analysis of the Péclet and Damköhler numbers for dehydrogenation reactions using molecular sieve silica (MSS) membrane reactors. *Catal. Today.* 2006.
36. **Moon, W.S. and Park, S.B.** Design guide of a membrane for a membrane reactor in terms of permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.* 2000.
37. *sustainable recovery of pure vanillin from fermentation media in a single pervaporation step.* **Brazinha, Barbosa, Crespo.** 2011, green chemistry.
38. **Krzysztof N. Waliszewski a, *, Violeta T. Pardio b, Sandy L. Ovando.** A simple and rapid HPLC technique for vanillin determination in alcohol extract. *food chemistry.* 2006.
39. **Arun Kumar Sinha, Subash Chandra Verma, Upendra Kumar Sharma.** Development and validation of an RP-HPLC method for quantitative determination of vanillin and related phenolic compounds in Vanilla planifolia. *J. Sep. Sci.* 2007.
40. **ESHWAR JAGERDEO, ERIN PASSETTI, SUMER M. DUGAR.** Liquid Chromatographic Determination of Vanillin and Related Aromatic Compounds. *JOURNAL OF AOAC INTERNATIONAL.* 2000.
41. **Esmeralda Cicchetti, Alain Chaintreau.** Quantitation of the main constituents of vanilla by reverse phase HPLC and ultra-high-pressure-liquidchromatography with UV detection: Method validation and performance comparison. *J. Sep. Sci.* 2009.
42. **fisher, thermo.** <http://www.dionex.com/en-us/webdocs/48509-Man-065165-03-Acclaim-MM-WAX1-Jul09.pdf>. [Online]
43. —. <http://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/product/acclaim-mixed-mode-wax-1-columns-5-m.html>. [Online]
44. **instruments, Hanna.** http://www.hannainst.com/manuals/man83200_18_04_12.pdf. [Online]
45. **Health, American Public.** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 1999.
46. **Yeowa, Y. Leong and *, S. Ranil Wickramasingheb, Binbing Hanb, Yee-Kwong Leongc.** new methodof processing the time-concentration data of reaction kinetics. *Chemical Engineering Science.* 2003.
47. **G. Camera-Roda, V. Augugliaro, A. Cardillo , V. Loddo , G. Palmisano , L. Palmisano.** A pervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin. *Chemical Engineering Journal.* 2013.

48. **boddeker, bengston, bode.** pervaporation of low volatility aromatics from water. *journal of membrane science.* 53(1990), pp. 143-158.
49. **Karel Friess, Vladimír Hynek , Milan Šípek , Wojciech M. Kujawski , Ondřej Vopic̣ka, Miroslav Zgaẓar, Maciej W. Kujawski.** Permeation and sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled with two types of zeolites. *Separation and Purification Technology.* 2011, pp. 418-427.
50. **Ngoc Lieu Le, Yan Wang, Tai-Shung Chung.** Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation. *Journal of Membrane Science.* 379(2011), pp. 174-183.
51. **figoli, sikdar, burkcle, drioli.** EP 1 925 357 A2 european patent, 2008.
52. **Böddeker, K.W., et al.** Pervaporation of high boilers using heated membranes. *Desalination.* 1993,.
53. **Böddeker, K.W., Bengston, G. and Bode, E.** Pervaporation of low volatile aromatics from water. *J. Membr. Sci.* 1990.
54. **B.Bird, E.Stewart, N. Lighfoot.** *Transport Phenomena.* s.l. : wiley & son, 2002.
55. **Böddeker, K.W.** *Liquid Separation with Membranes, 1st ed.;* Berlin : Springer-Verlag, 2008.
56. **J.Ajona, A.Vidal.** the use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results,. *solar energy* . 2000.
57. **Javier Maruga'n, Jose Aguado, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato.** Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot-plant scale. *Catalysis Today.* 2007.
58. **A. Vidal, A.I. D'iaz, A. El Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji, J. González,.** Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis today.* 1999.
59. **F. Lipnizki, J. Olsson, G. Tragardh,.** Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. *Journal of food engineering.* 2002.
60. **F. Lipnizki, J. Olsson, G. Tragardh.** Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry Part 2: optimisation and integration. *Journal of Food Engineering* . 2004.
61. **Alzate, Javier Fontalvo.** *Design and performance of two-phase flow pervaporation and hybrid distillation processes.* 2004.
62. **Marc Pera-Titus, Verónica Gacia-Molina , Miguel A. Baños, Jaime Giménez, Santiago Esplugas.** Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. . *Applied Catalysis B: Environmental* . 2004, Vol. 47.
63. **Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac , Ana Loncaric Bozic.** Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. . *Chemical Engineering Journal* . 2006.
64. **Bhandari, Vivek V. Ranade and Vinay M.** Chapter 4 – Advanced Treatment Technology and Strategy for Water and Wastewater Management. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse.* 2014.
65. **Sievers, M.** Advanced Oxidation Processes. [book auth.] CUTEC-Institut GmbH.
66. **F. Parrino, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, V. Augugliaro.** Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. . *Water Research* . 2014.
67. *Guidelines for Drinking Water Quality.* . **Organization, World Health.** Geneva : s.n., 1993.
68. **Hutchinson, T.H., Hutchings, M.J., Moore, K.W.** review of the effects of bromate on aquatic organisms and toxicity of bromate to oyster (*Crassostrea Gigas*) embryos. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1997.

69. **D.P. Mohapatra, S.K. Brar, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli.** Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol a. *Chemosphere* . 2010.
70. **Gunten., Urs von.** Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. . *Water Research*. 2003.
71. <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-solubility>. [Online]
72. **Muhammad Umar, Felicity Roddick, Linhua Fan, Hamidi Abdul Aziz.** Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. *Chemosphere* . 2013.
73. http://it.wikipedia.org/wiki/Effetto_corona. [Online]
74. **Andrews., Ron Hofmann and Robert C.** Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation. *Wat. Res.* 2001.
75. **Hoign, Urs von Gunton and Jurg.** . Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. . *Environ. Sci. Technol.* 1994.
76. **Miche`le B. Heeb, Justine Criquet, Saskia G. Zimmermann-Steffens, Urs von Gunten.** Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds d A critical review. . *Water Research* . 2014.
77. **Holgné., Werner R. Haag and Jurg.** Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Environ. Sci. Technol.* 1983.
78. **Bernard Legube, Bernard Parinet, Karine Gelinet, Florence Berne, Jean-Philippe Croue.** Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment. *Water Research* . 2014.
79. **Bassam Tawabini, Abdulrazaq Zubair.** Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes. *Desalination* . 2011.
80. **Bavo De Witte, Jo Dewulf, Kristof Demeestere, Herman Van Langenhove.** Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. . *Journal of Hazardous Materials* . 2009.
81. **Gunten., Urs von.** Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 2003.
82. **Manickam Matheswaran, Il Shik Moon.** Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* . 2009.
83. **Laura Sánchez, José Peral, Xavier Doménech.** Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. . *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998.
84. **Patrik Kopf, Ernst Gilbert, Siegfried H. Eberle.** TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* . 2000.
85. **Vincenzo Augugliaro, Marta Litter, Leonardo Palmisano, Javier Soria.** 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.
86. **Shinpon Wang, Fumihide Shiraishi, Katsuyuki Nakano.** A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. . *Chemical Engineering Journal*. 2002.
87. **T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek.** A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. . *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* . 2005.
88. **Monica Harache, G. Camera Roda, A.G.Cardillo.** Tesi di laurea. *Meccanismo cinetico di decomposizione del fenolo per ozonizzazione, fotocatalisi e ozonizzazione fotocatalitica*. Bologna : s.n., 2014-2015.

89. **Colomba Silvio, G.Camera Roda, A.G. Cardillo.** Tesi di laurea. *PHOTOCATALYTIC OZONATION OF PHENOL IN SEAWATER*. Bologna : s.n., 2013-2014.
90. **Ewelina Grabowska, Joanna Reszczynska, Adriana Zaleska.** Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. . *Water research* . 2012.
91. **Zhifeng Guo, Ruixin Ma, Guojun Li.** Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. . *Chemical Engineering Journal*. 2006.
92. **Andrzej Sobczynnski, Lukasz Duczmal, Wojciech Zmudzinski.** Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. 1 . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*. 2004.
93. **TIMOTHY LESKO, AGUSTIN J. COLUSSI, MICHAEL R. HOFFMANN.** Sonochemical Decomposition of Phenol: Evidence for a Synergistic Effect of Ozone and Ultrasound for the Elimination of Total Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol*. 2006.
94. **E. B. Azevedo, A. R. Tôrres, F. R. Aquino Neto and M. Dezotti.** Tio₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media in an annular reactor: hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. . *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009.
95. **A.Nuzzo.** tesi di laurea. *VALUTAZIONE DELL'ATTIVITÀ FOTOCATALITICA DI MATERIALI ATTIVATI CON TiO₂*. 2005.
96. *Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst.* **Italo Mazzarino, Paola Piccinini.** 54(1999), *Chemical Engineering Science*, pp. 3107-3111.
97. *Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO₂.* **G. Marci, A. Sclafani, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello.** 89 (1995), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp. 69-74.
98. *chulalongkorn university seminar,.* thailand : s.n., 25giugno,2004.
99. *Photocatalytic reactor configuration for water purification: experimentation and modeling.* **Ray, Ajay K.** 2009, *advances in chemical engineering*, pp. 145-159.
100. *Rigorous kinetic modelling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended titanium dioxide.* **J. Marugan, R. van Grieken , C. Pablos, M.L. Satuf, A.E. Cassano, O.M. Alfano.** 2010, *applied catalysis B:environmental*, pp. 404-416.
101. **Ngoc Lieu Le, Yan Wang, Tai-Shung Chung*.** Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery. *Journal of Membrane Science*. 379(2011), pp. 174-183.
102. **Karel Friess, Vladimír Hynek , Milan Šípek , Wojciech M. Kujawski, Ondrej Vopicka, Miroslav Zgazar , Maciej W. Kujawski.** Permeation and sorption properties of poly(ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites. *Separation and Purification Technology*. 80 (2011), pp. 418-427.
103. **Baker.** membrane technology and application. s.l. : wiley&sons, 2000.

(intentionally left blank page)

Appendice I – Prove di fotocatalisi per produzione di Vanillina

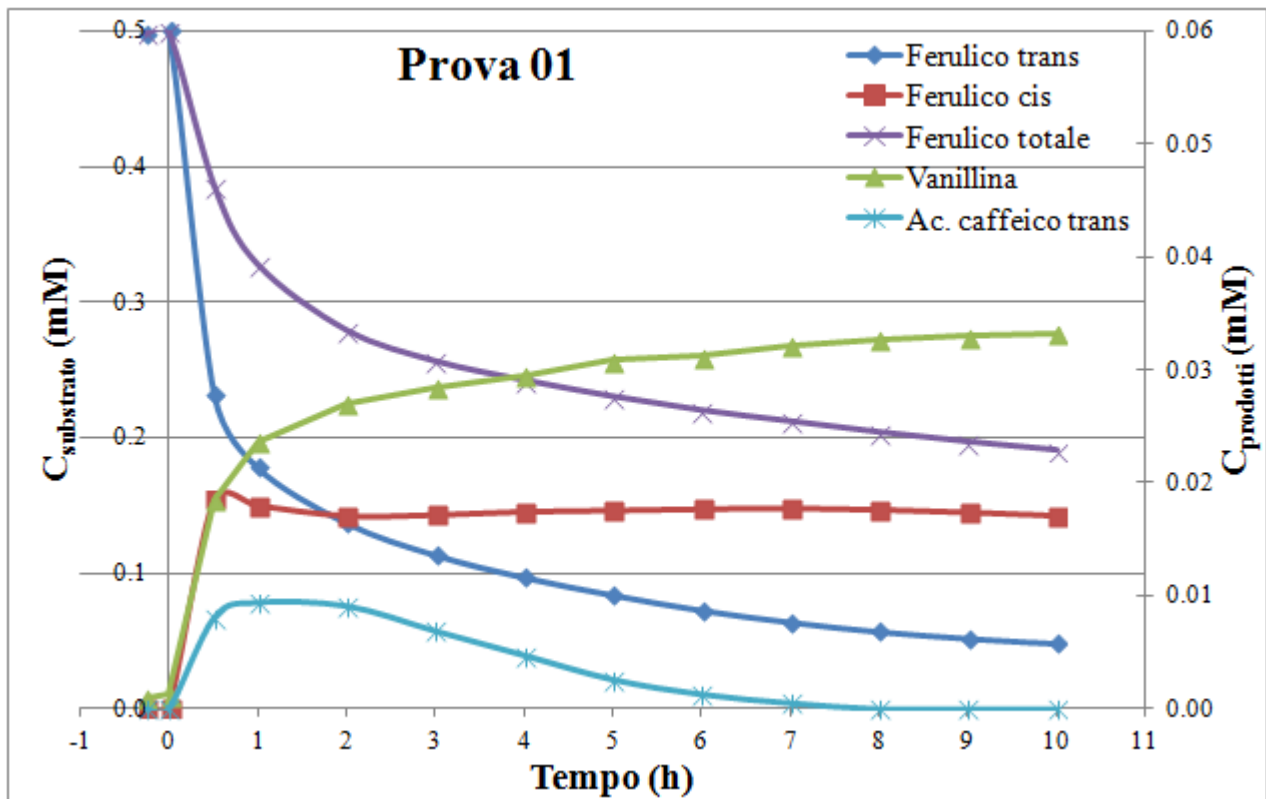


Figura A1. 1 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

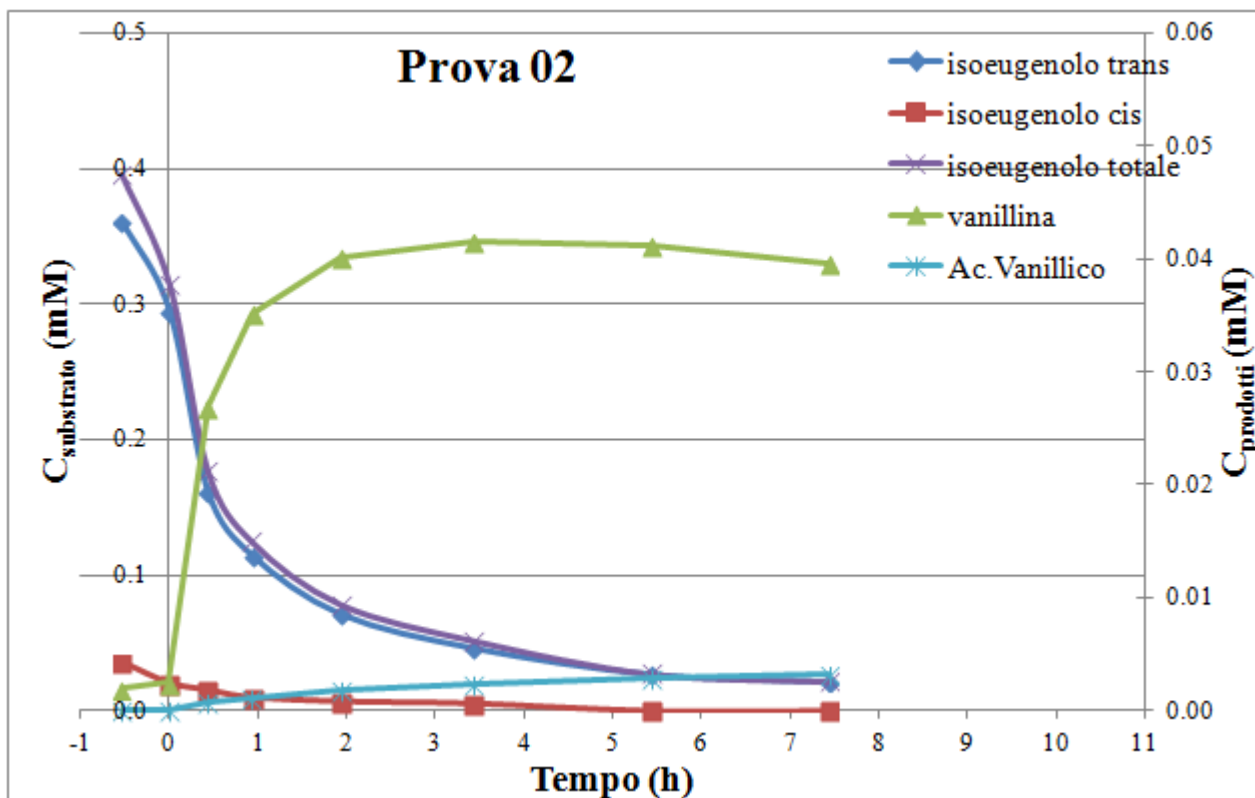


Figura A1. 2 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'isoeugenolo , della vanillina e dell'acido vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi ≈ pH5; Volume reattore = 120 cm³.

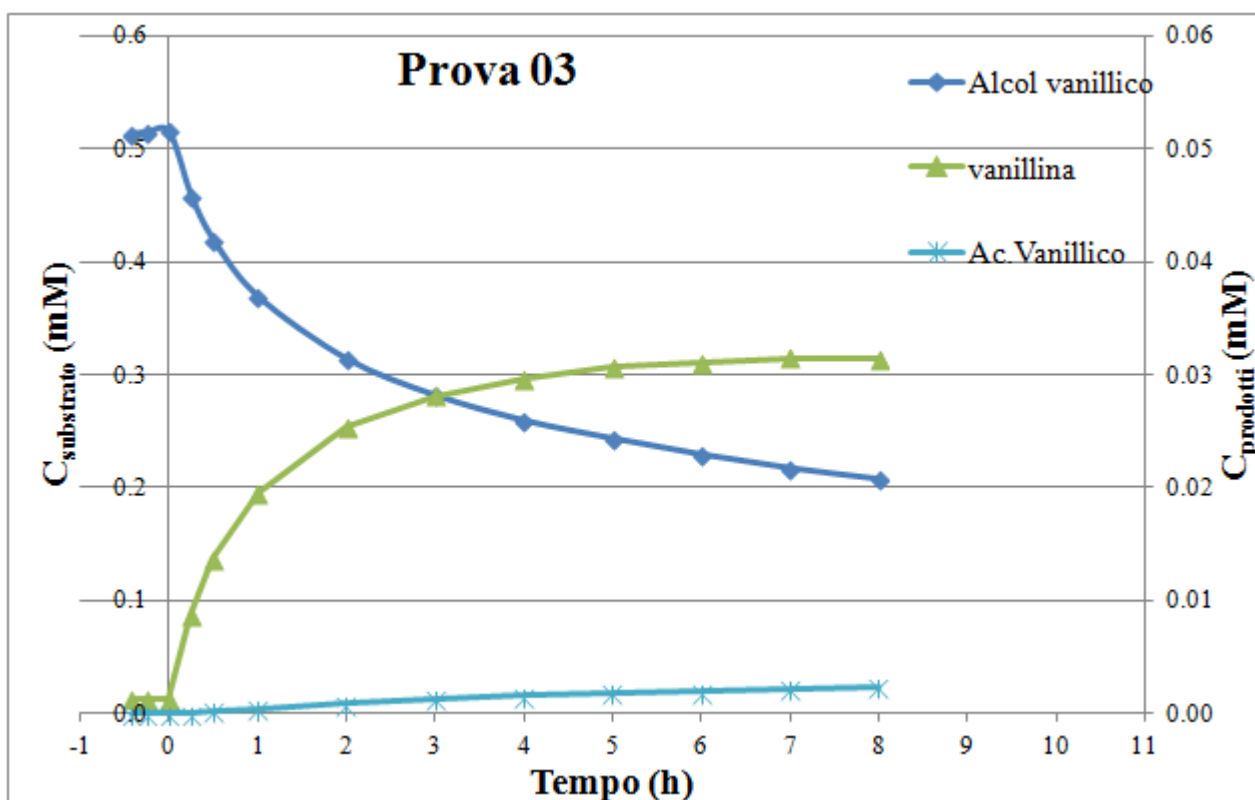


Figura A1. 3 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'alcol vanillico , della vanillina e dell'acido vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi ≈ pH5; Volume reattore = 120 cm³.

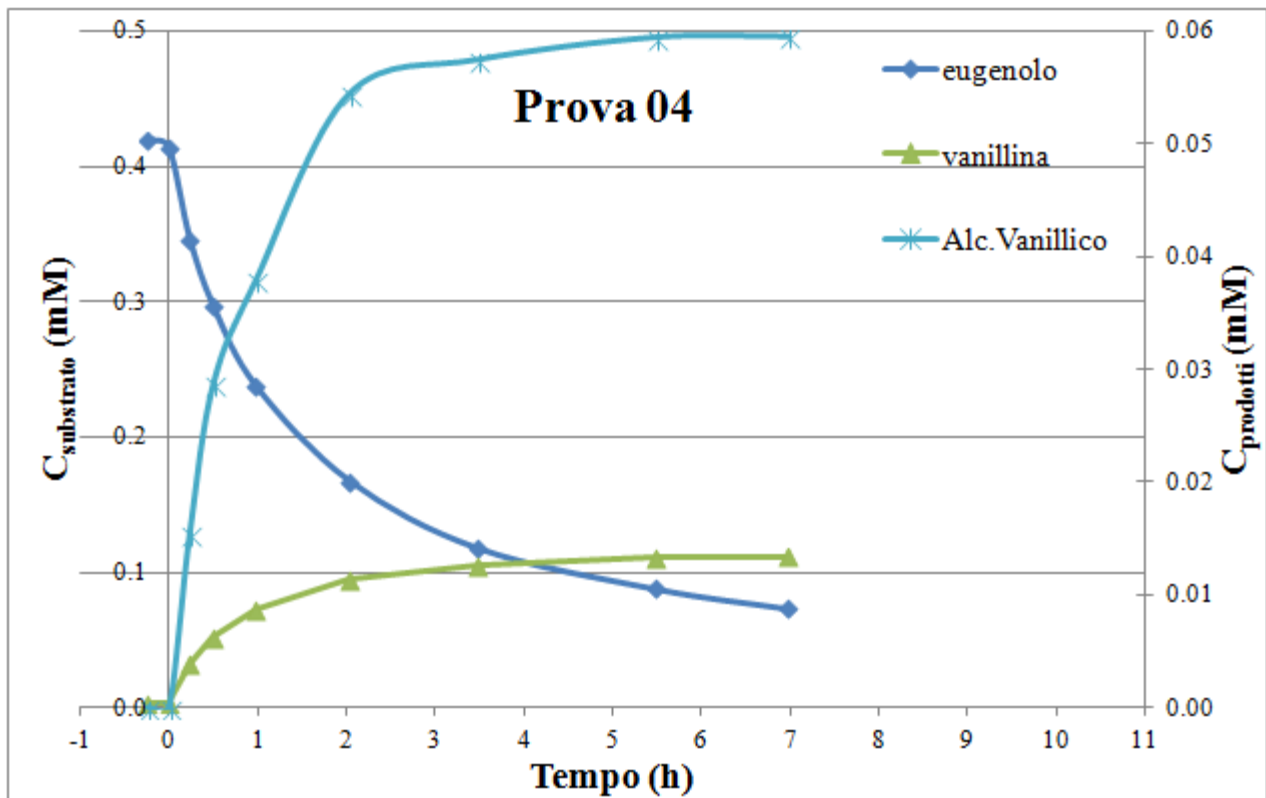


Figura A1. 4 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'eugenolo e della vanillina e dell'alcol vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

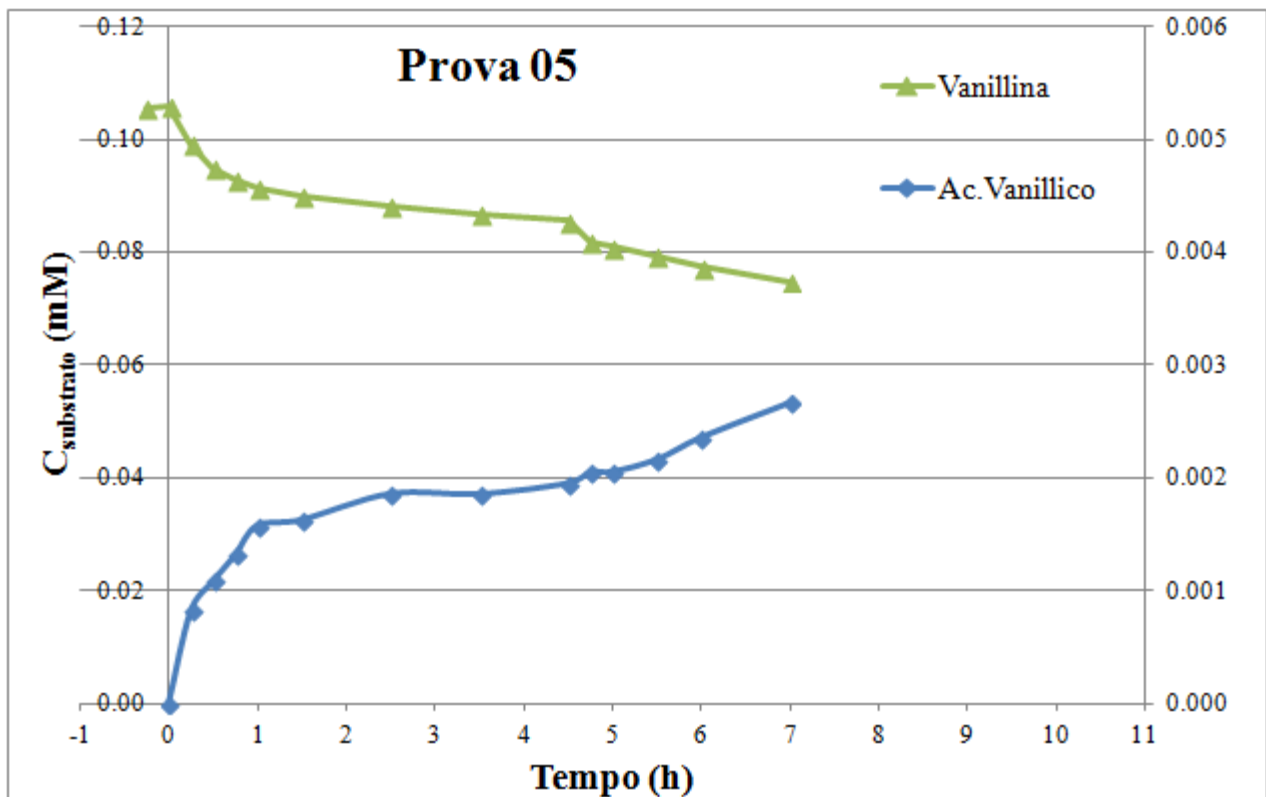


Figura A1. 5 Curve di distribuzione delle concentrazione della vanillina e dell'acido vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di 0.1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

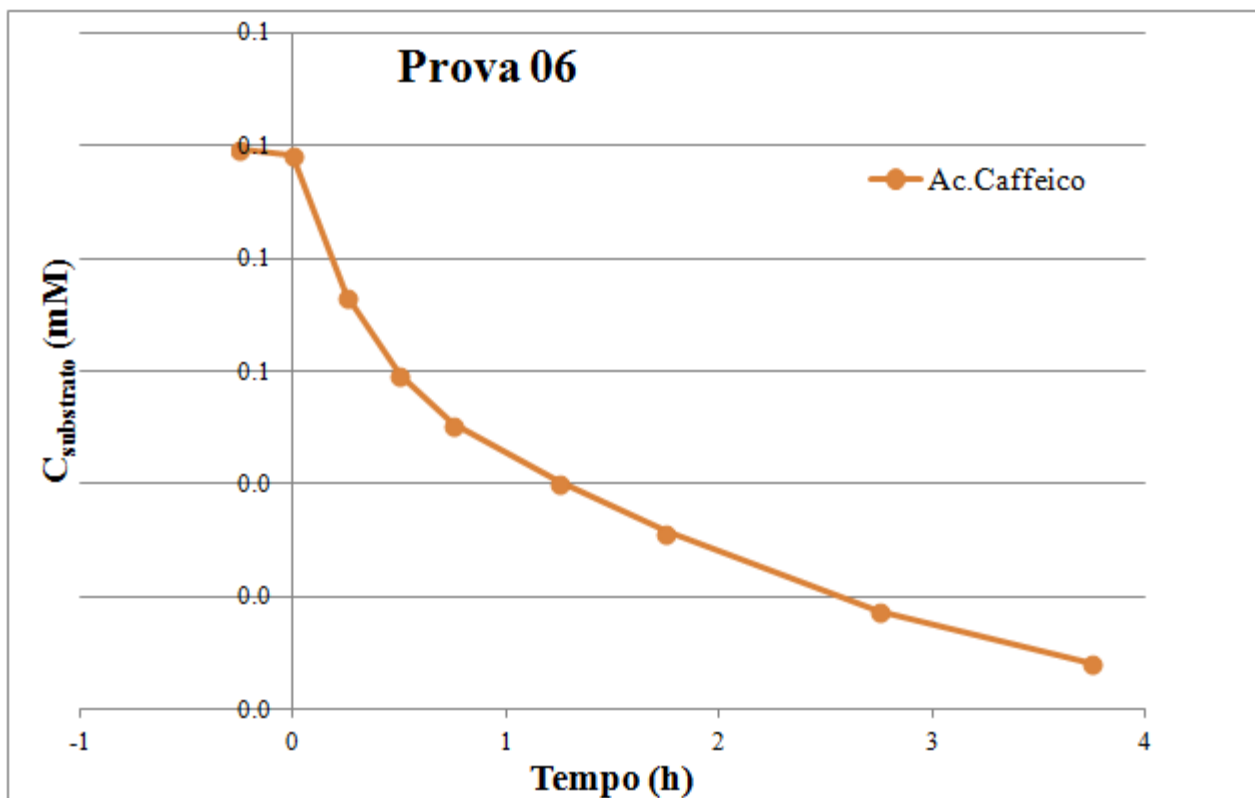


Figura A1. 6 Curva di distribuzione della concentrazione dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di 0.1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

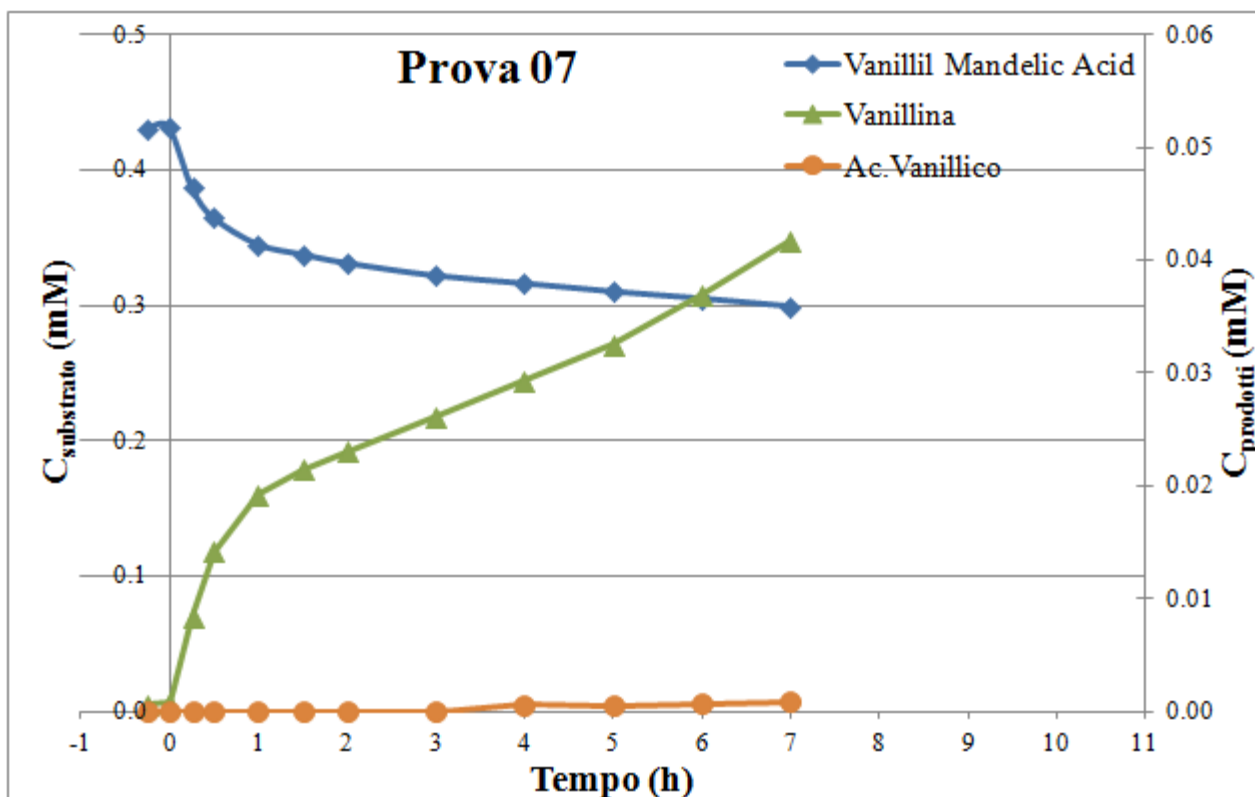


Figura A1. 7 Curva di distribuzione delle concentrazioni dell'acido vanillil mandelico della vanillina e dell'acido vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

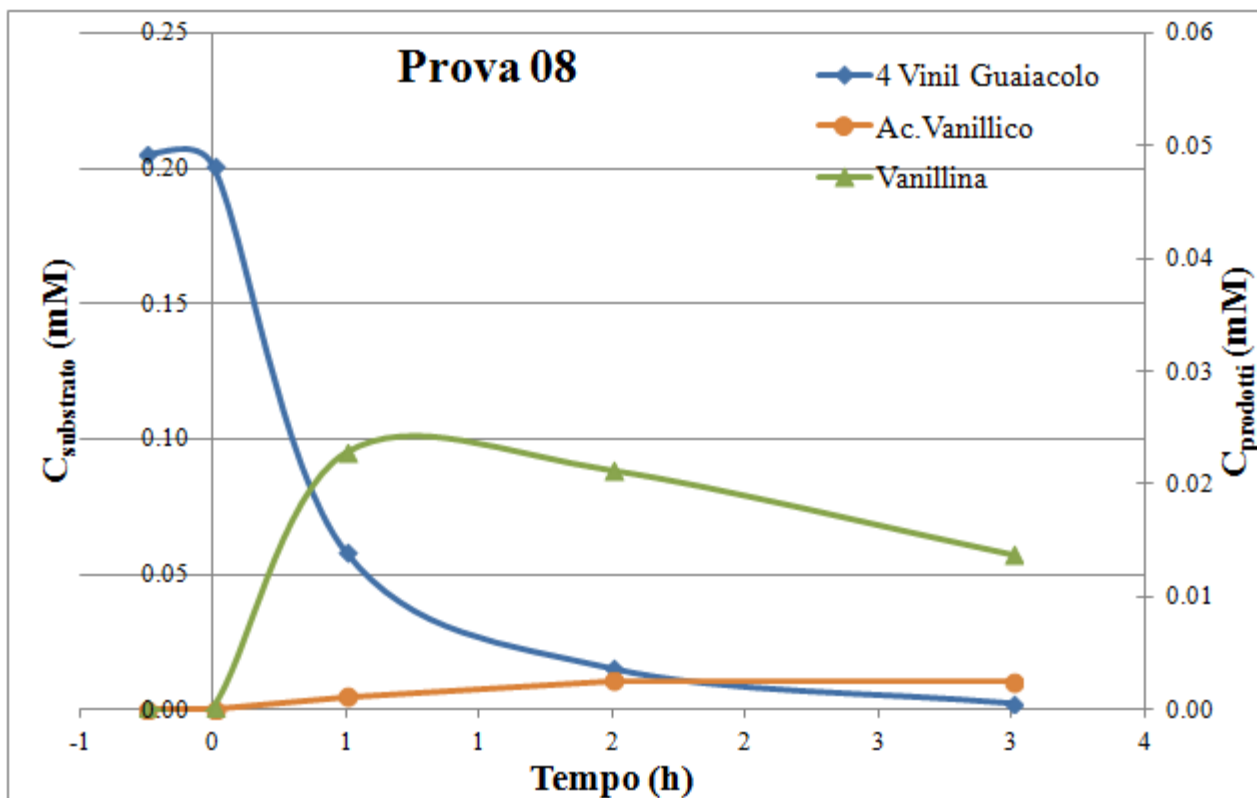


Figura A1. 8 Curva di distribuzione delle concentrazioni del 4-Vinil Guaiacolo, della vanillina e dell'acido vanillico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di 0.2mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

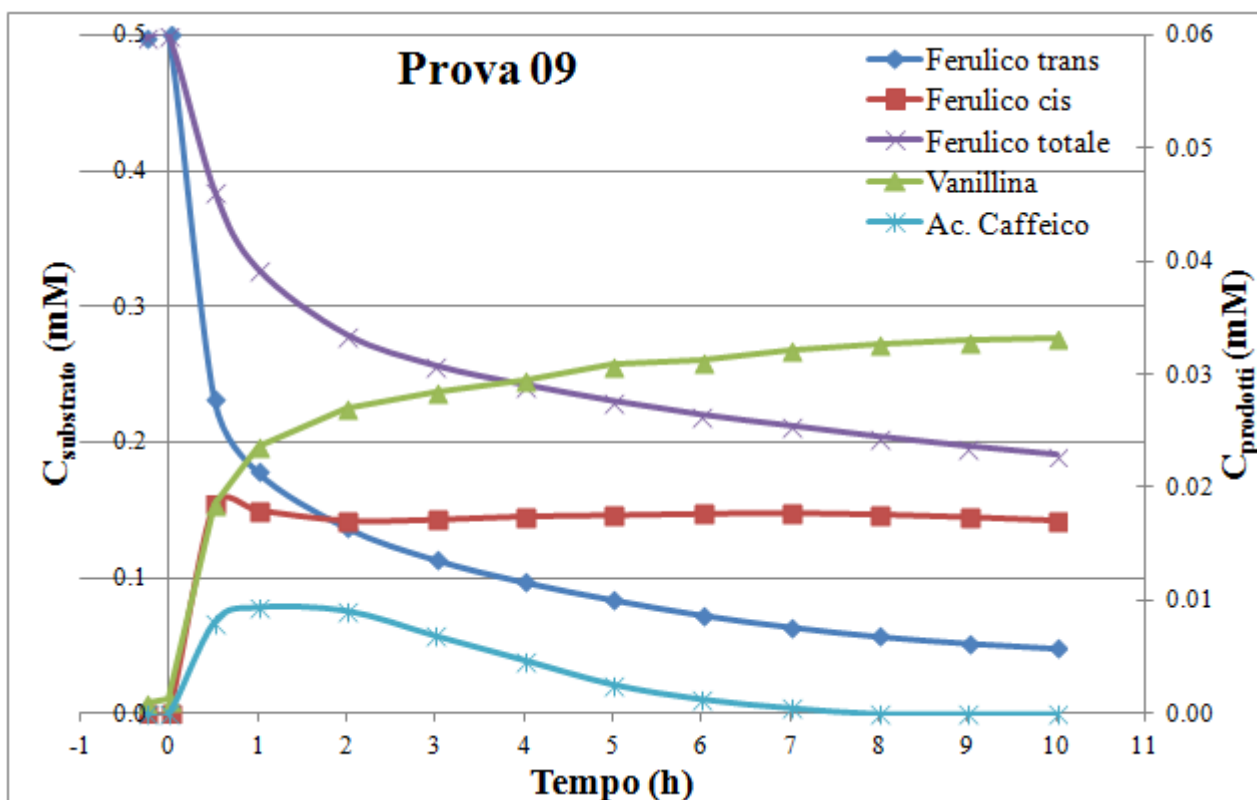


Figura A1. 9 Curve di distribuzione delle concentrazioni dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

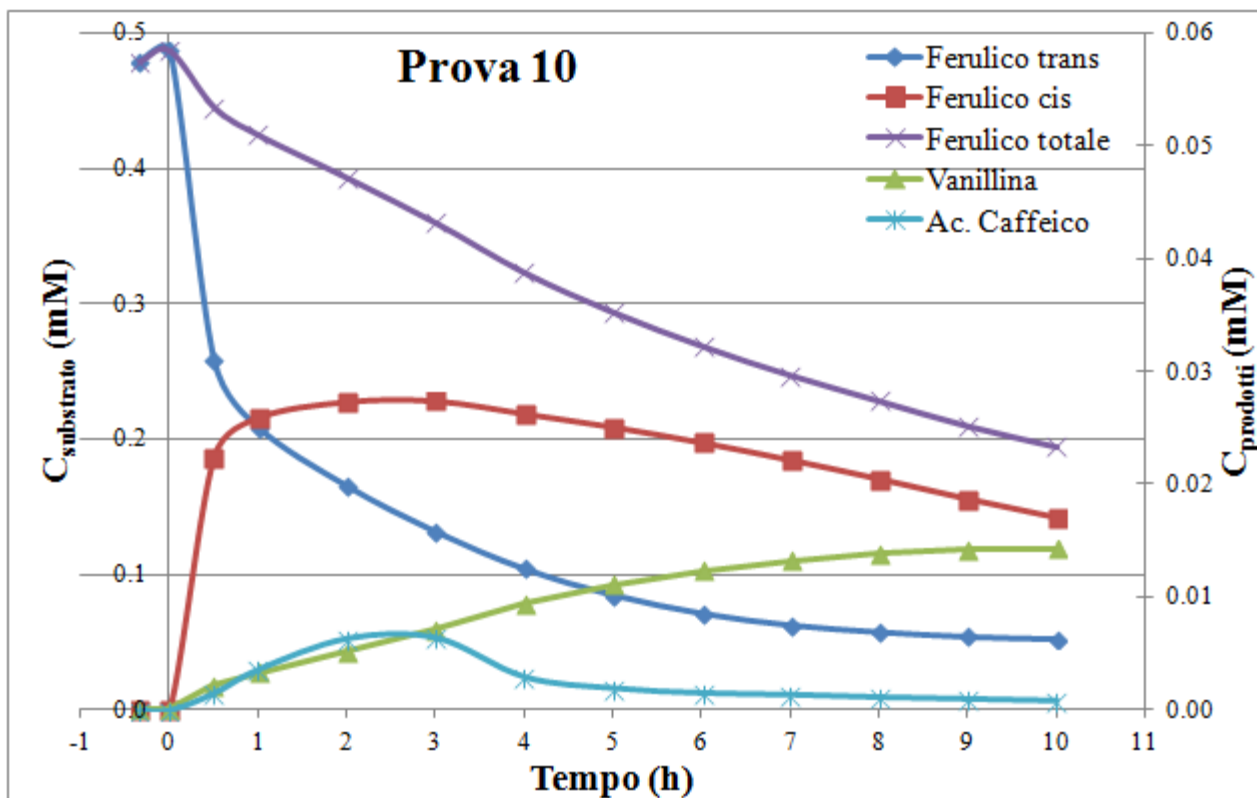


Figura A1. 10 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.25g/L (Evonik Degussa P25); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

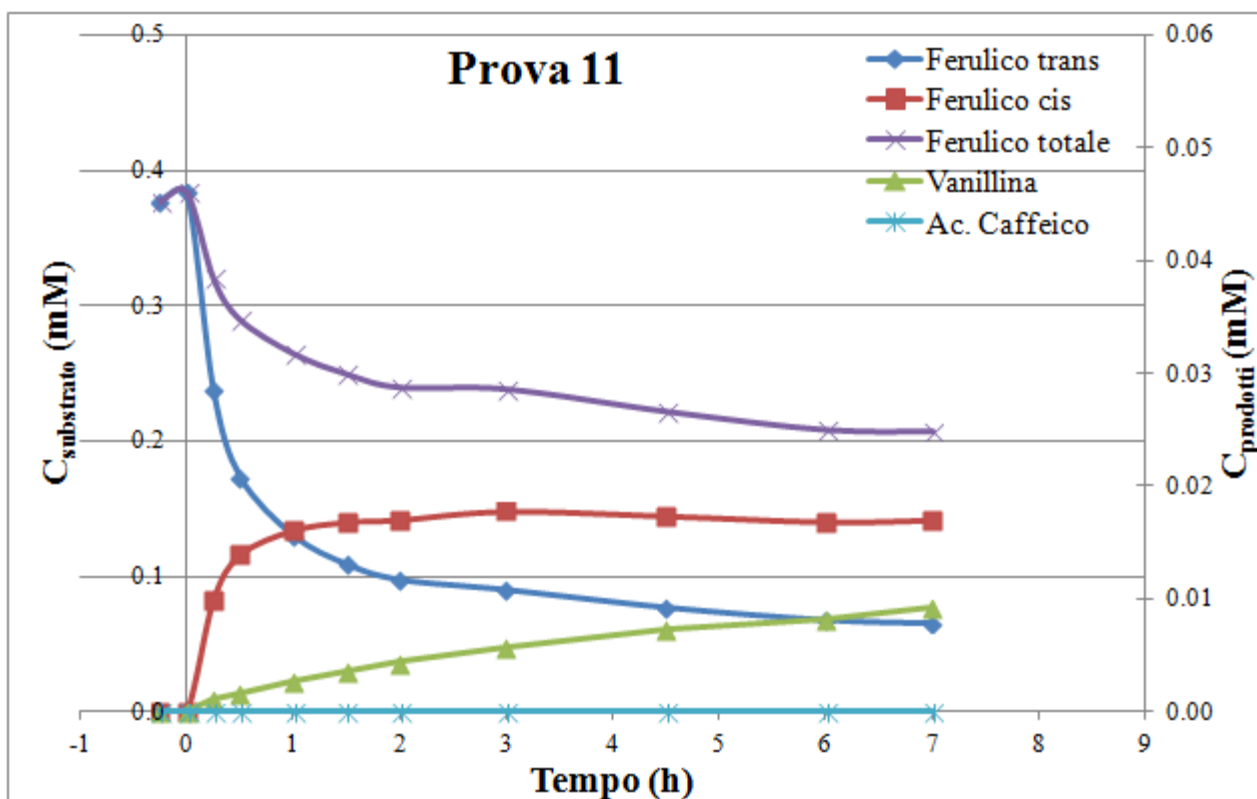


Figura A1. 11 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.48g/L (Sachtleben Hombikat UV100); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

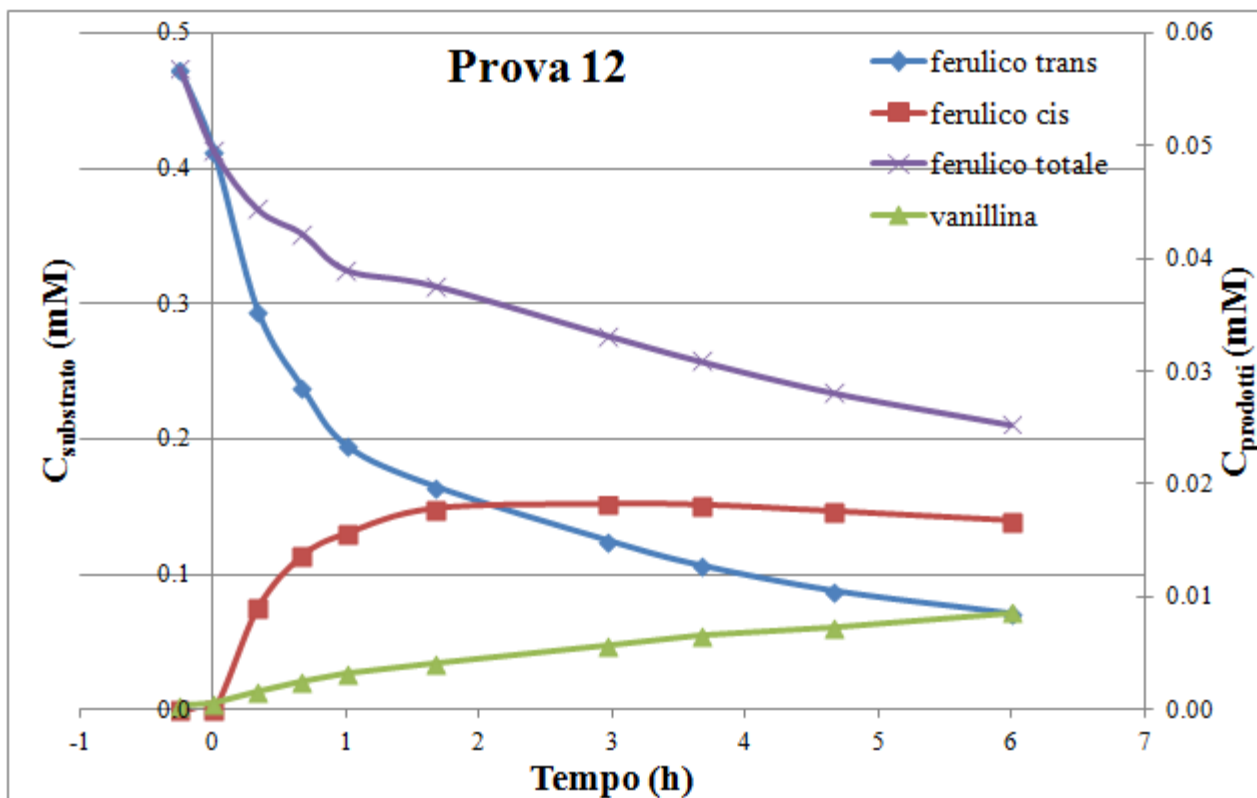


Figura A1. 12 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 4 mm e polveri di Hobikat e Degussa; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

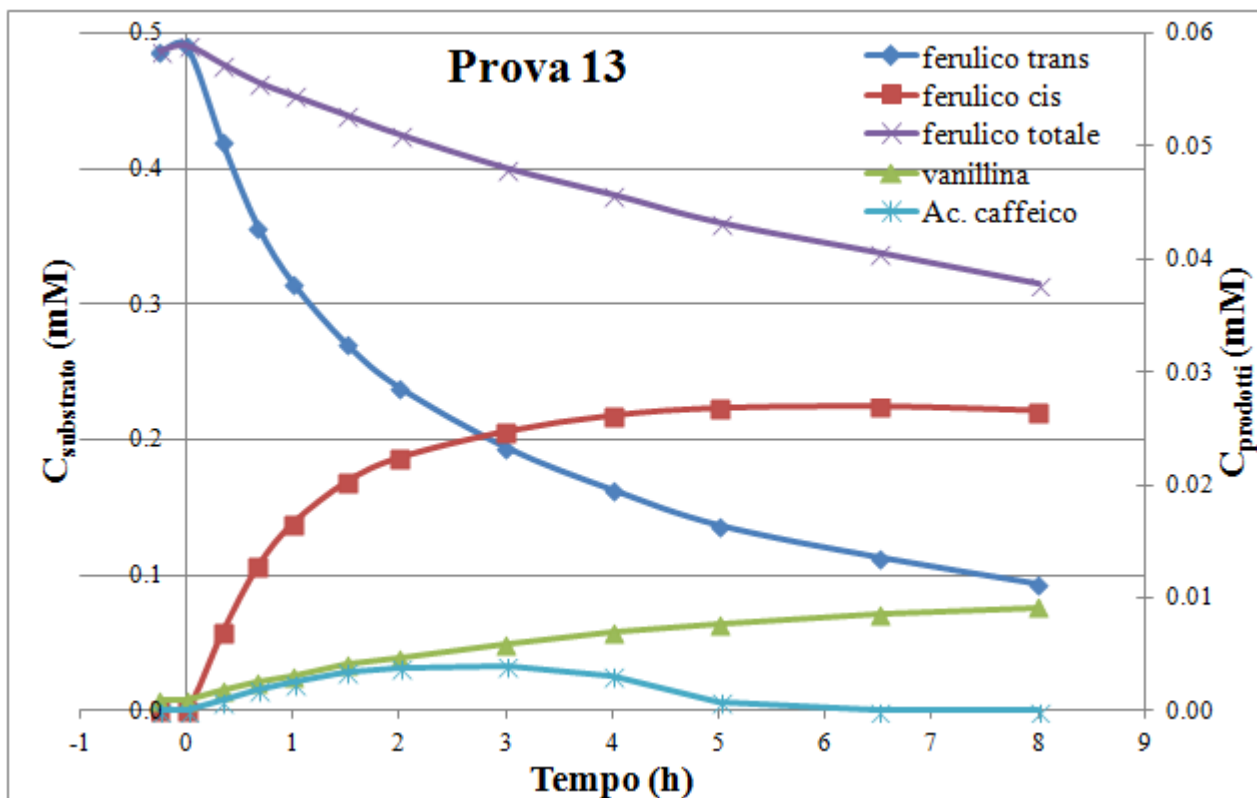


Figura A1. 13 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 3 mm e polveri di Hobikat e Degussa; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

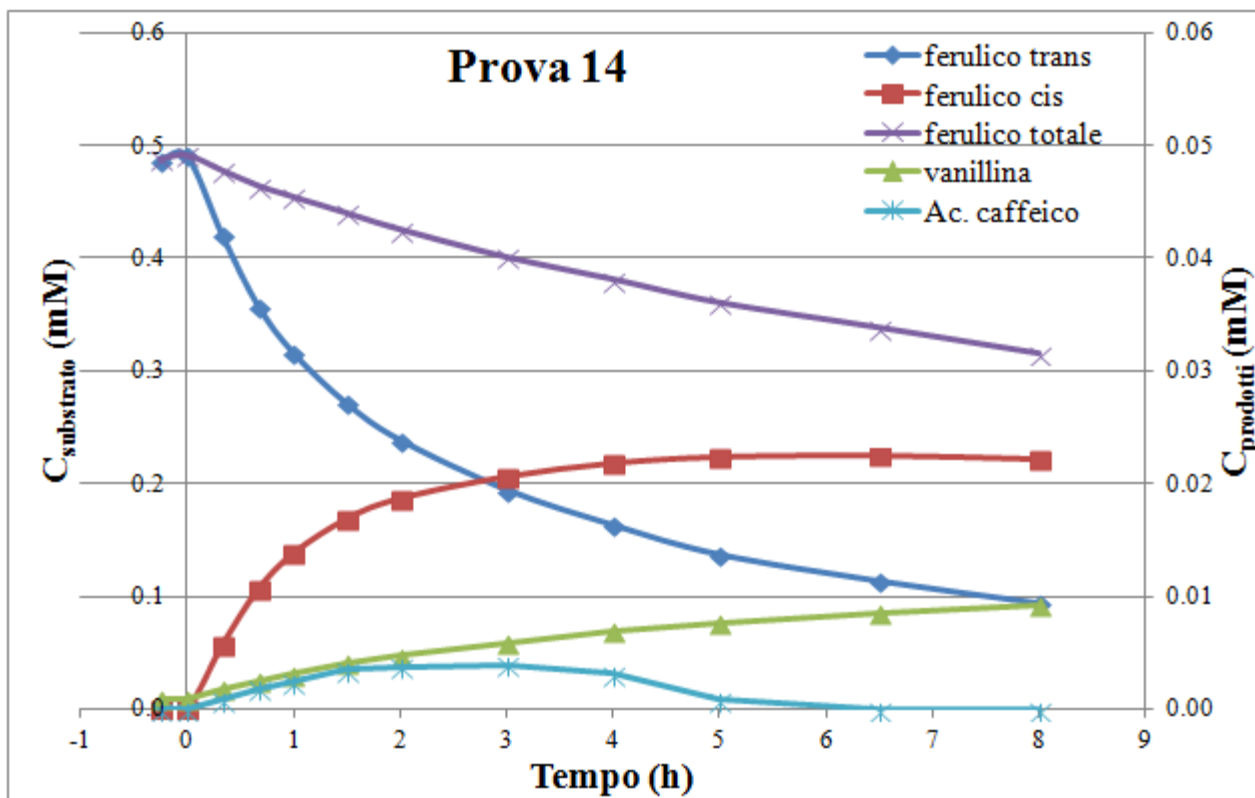


Figura A1. 14 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 3 mm e polveri di Hobikat e Degussa; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

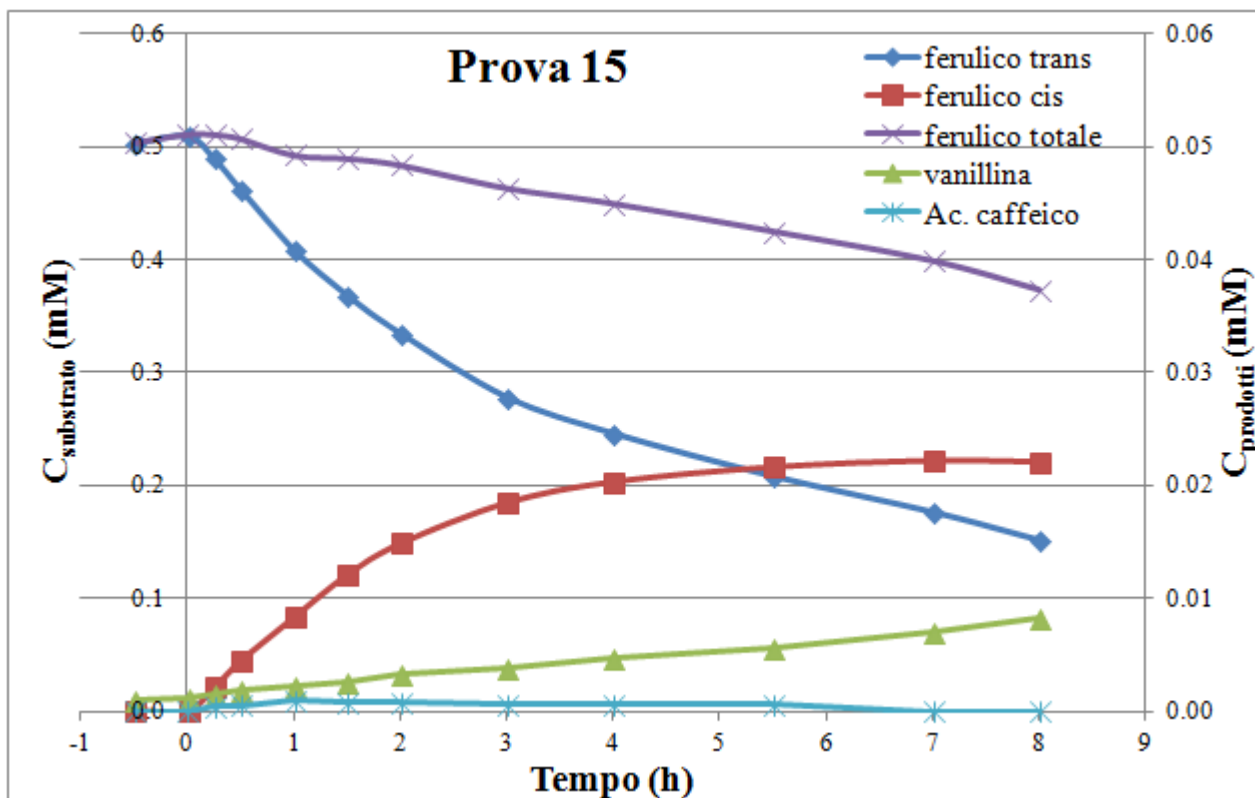


Figura A1. 15 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 3 mm e polveri di Hobikat e Degussa; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 240 cm³.

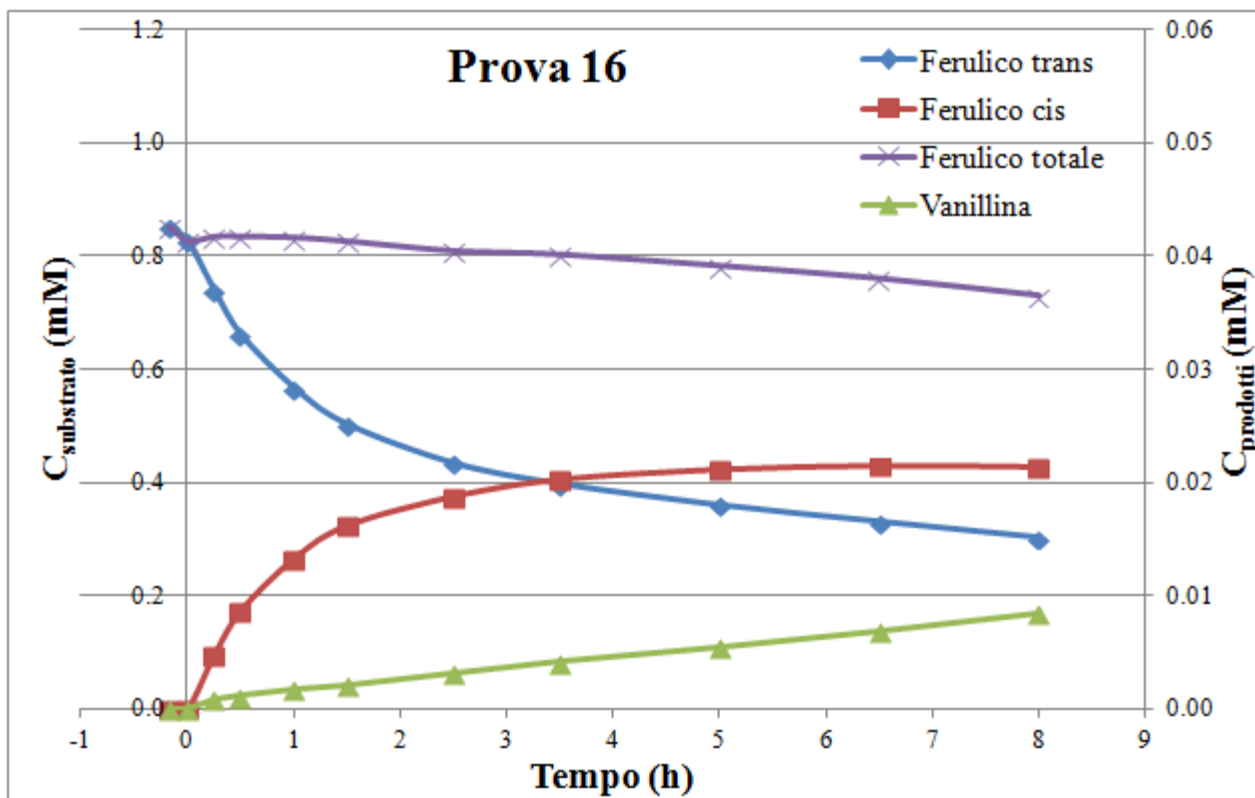


Figura A1. 16 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 3 mm e polveri di Merck; temperatura 60°C; in acqua demi a ≈ pH5; Volume reattore = 240 cm³.

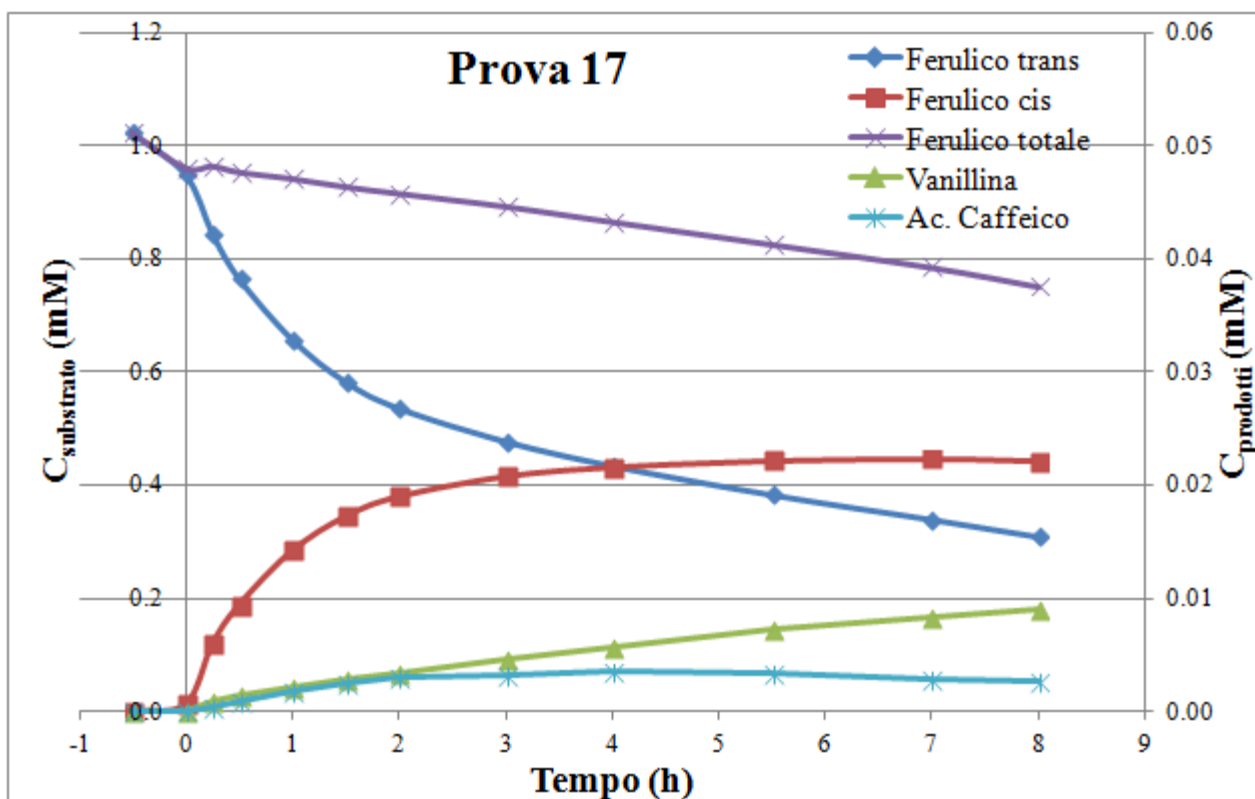


Figura A1. 17 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore immobilizzato: sfere di vetro con diametro 3 mm e polveri di Hombikat e Degussa; temperatura 60°C; in acqua demi a ≈ pH5; Volume reattore = 240 cm³.

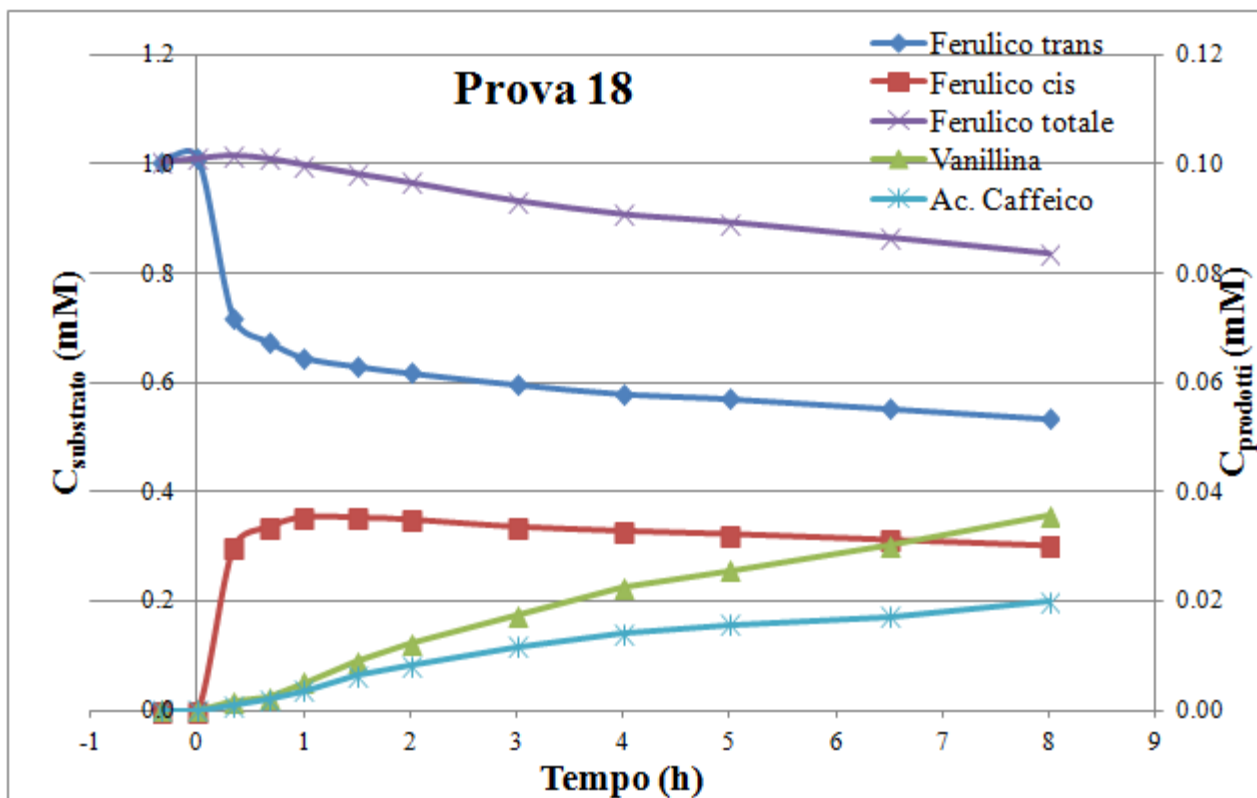


Figura A1. 18 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.215g/L; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

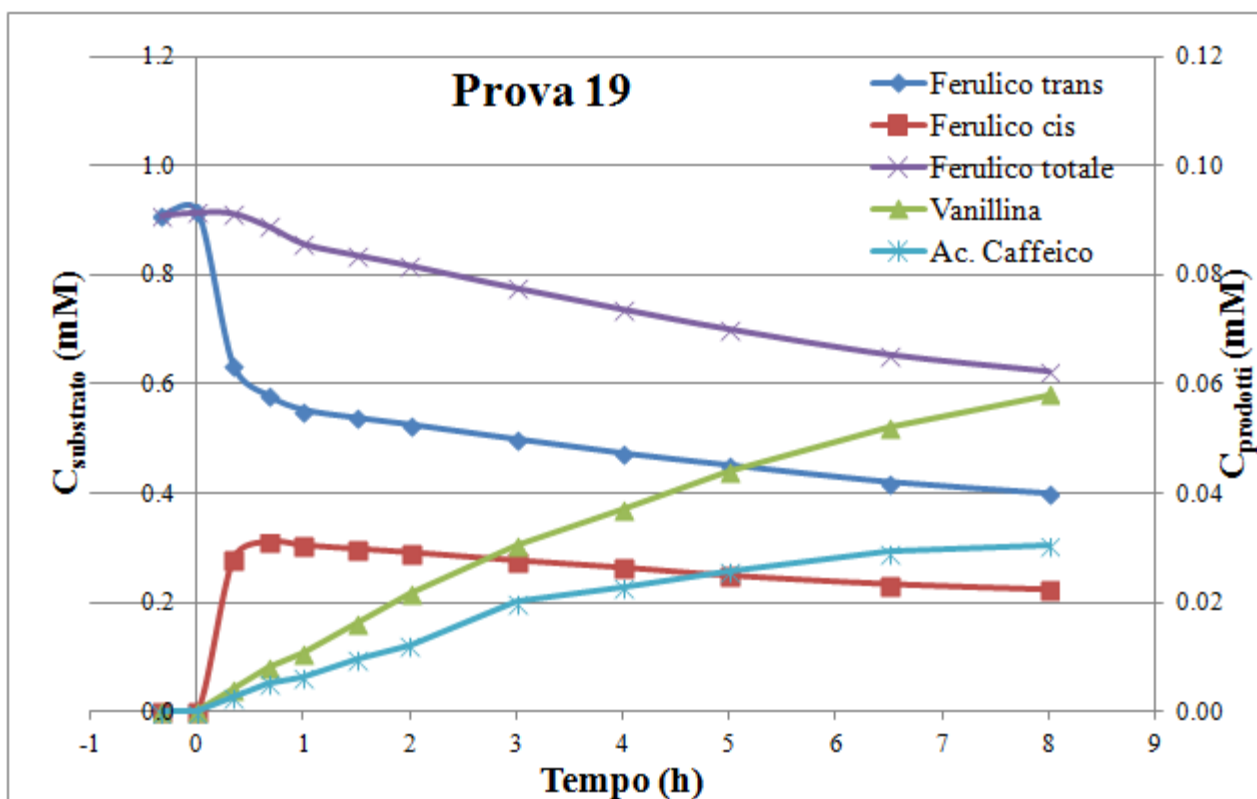


Figura A1. 19 Curve di distribuzione delle concentrazioni dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.433g/L; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

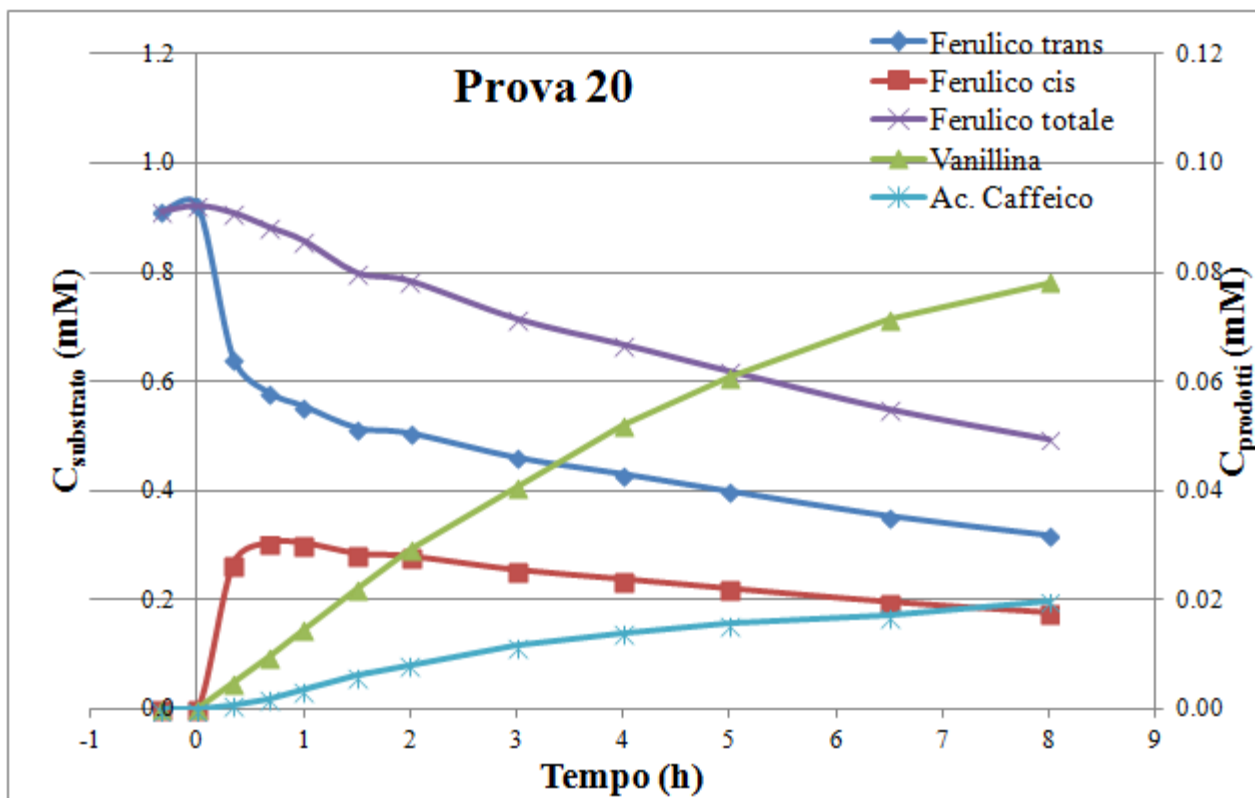


Figura A1. 20 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.650g/L; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

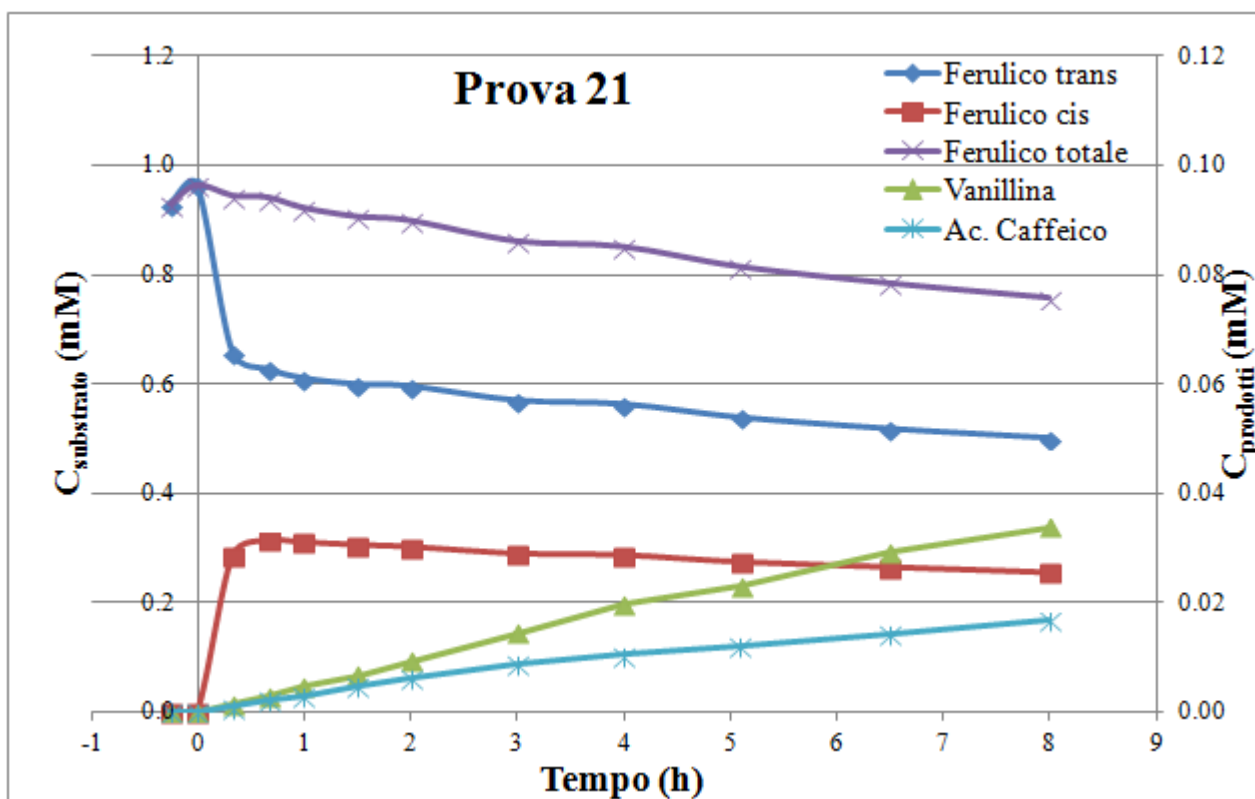


Figura A1. 21 Curve di distribuzione delle concentrazioni dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.215g/L; temperatura 40°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

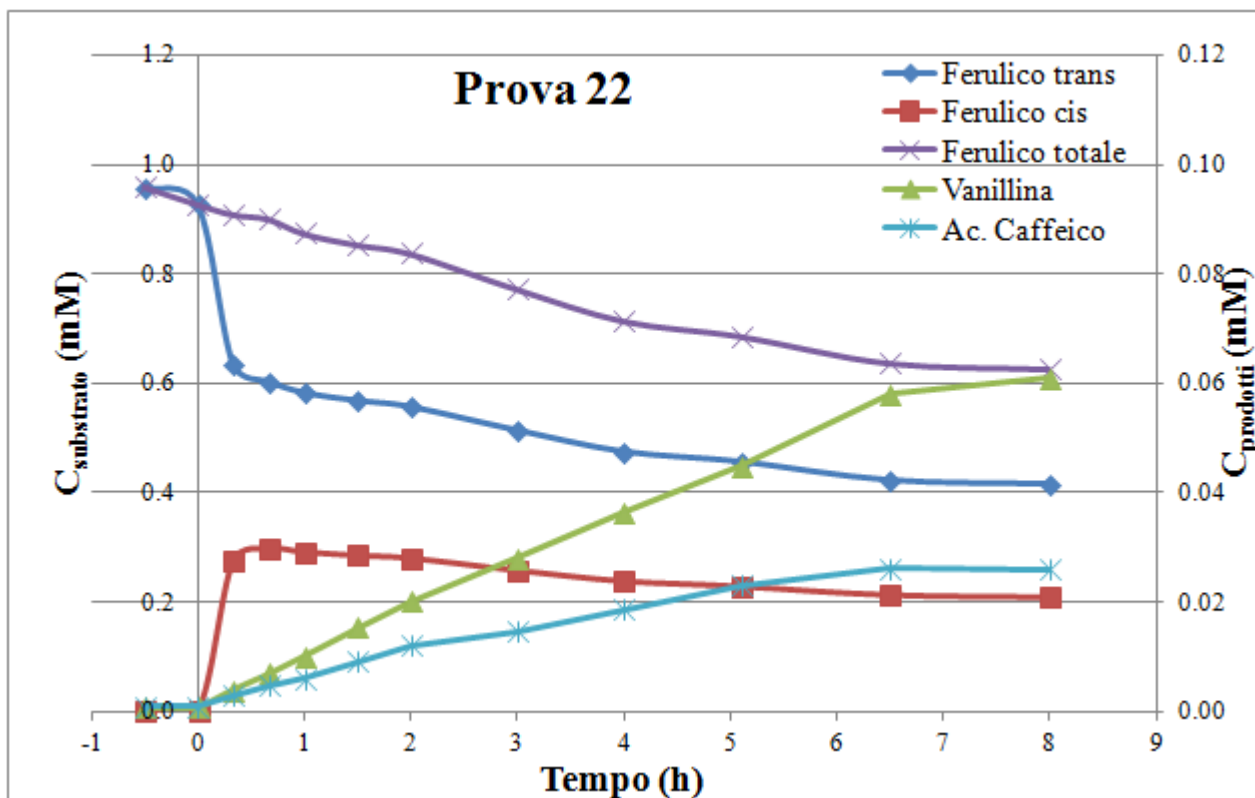


Figura A1. 22 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.433g/L; temperatura 40°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

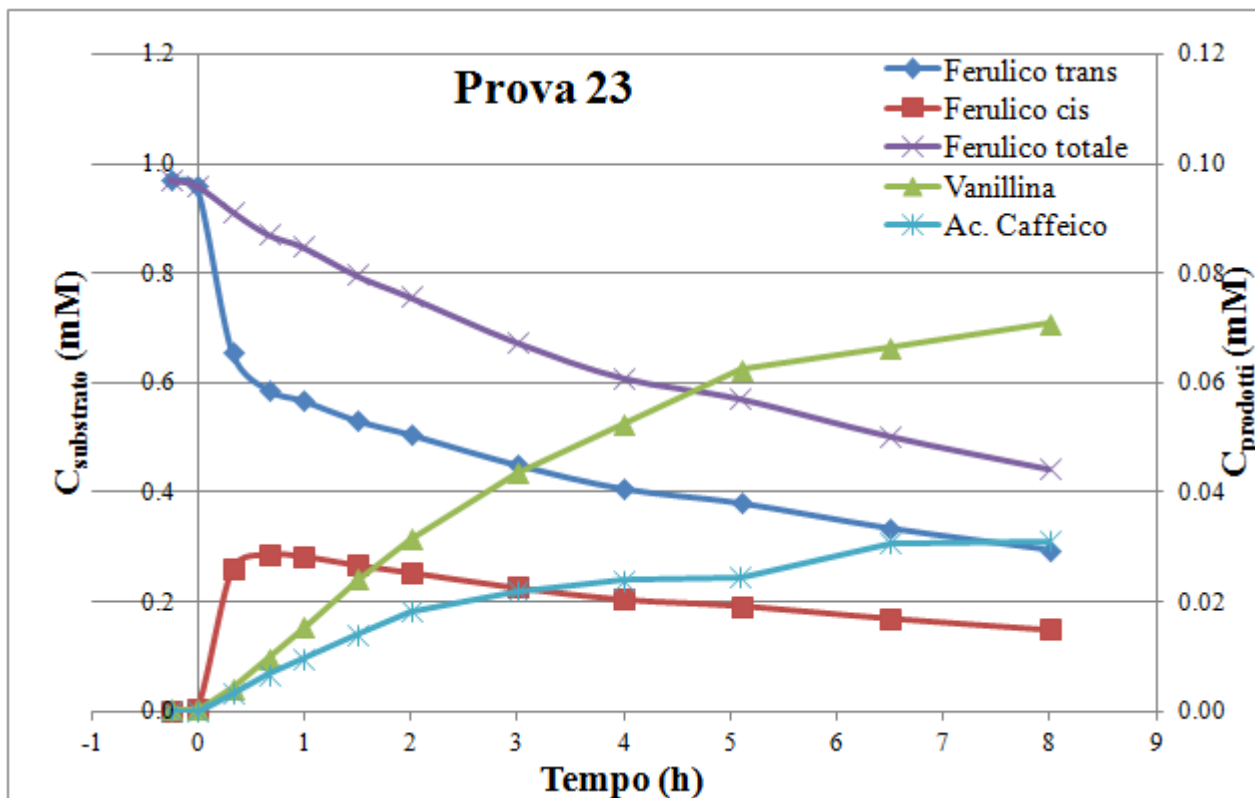


Figura A1. 23 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1mM; Catalizzatore slurry 0.650g/L; temperatura 40°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

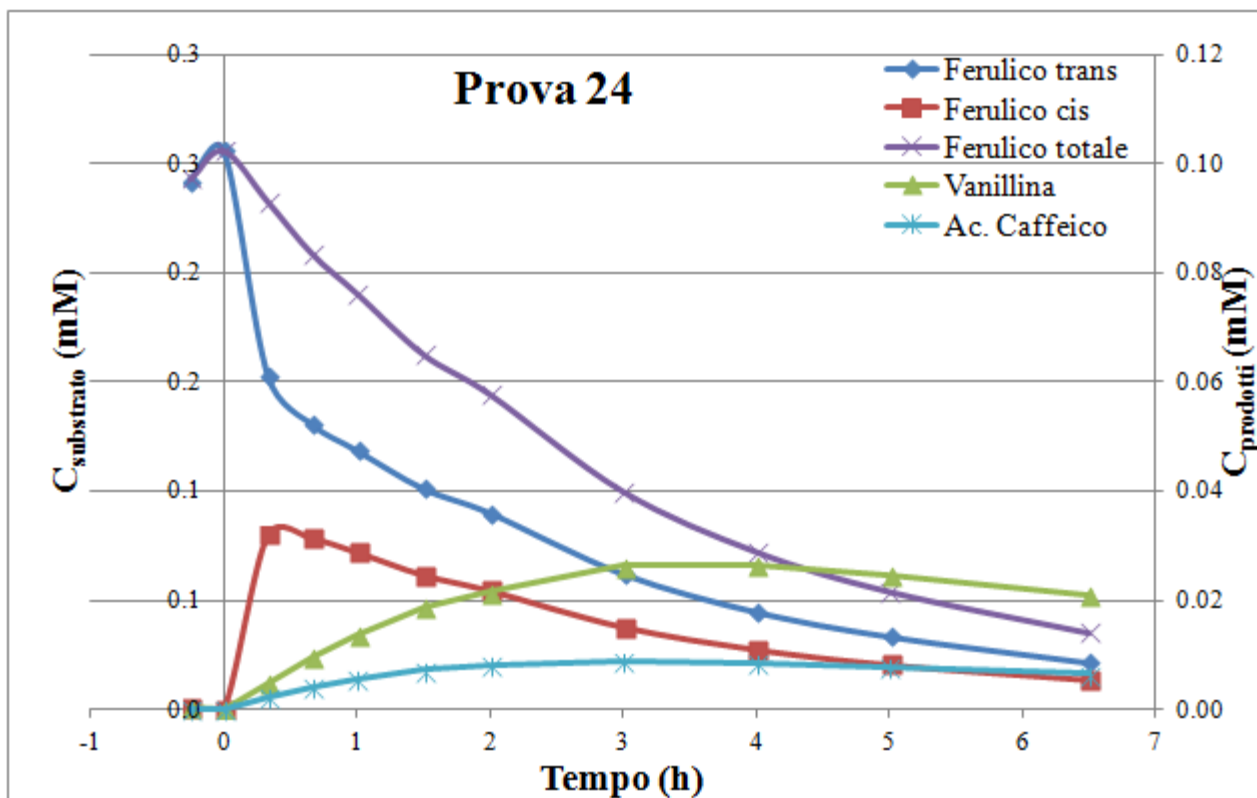


Figura A1. 24 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.25mM; Catalizzatore slurry 0.433g/L; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

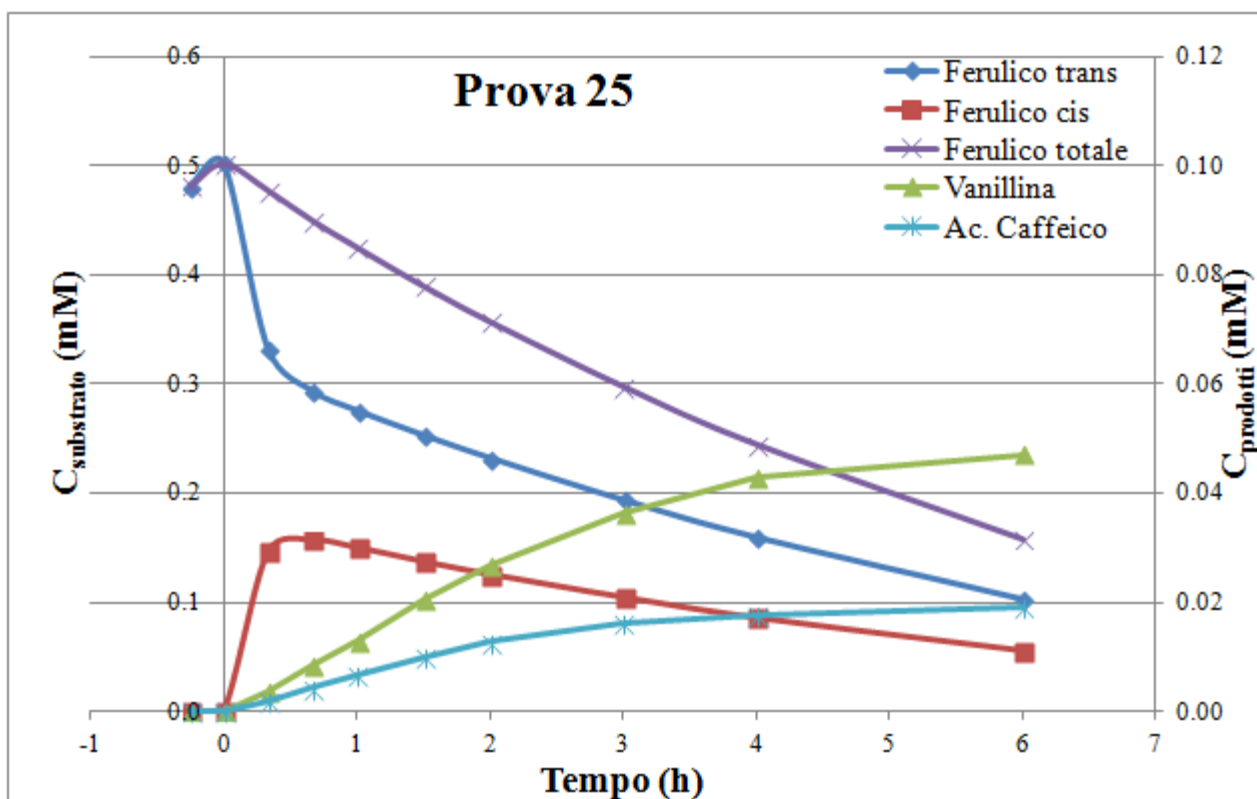


Figura A1. 25 Curve di distribuzione delle concentrazioni dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; Catalizzatore slurry 0.433g/L; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

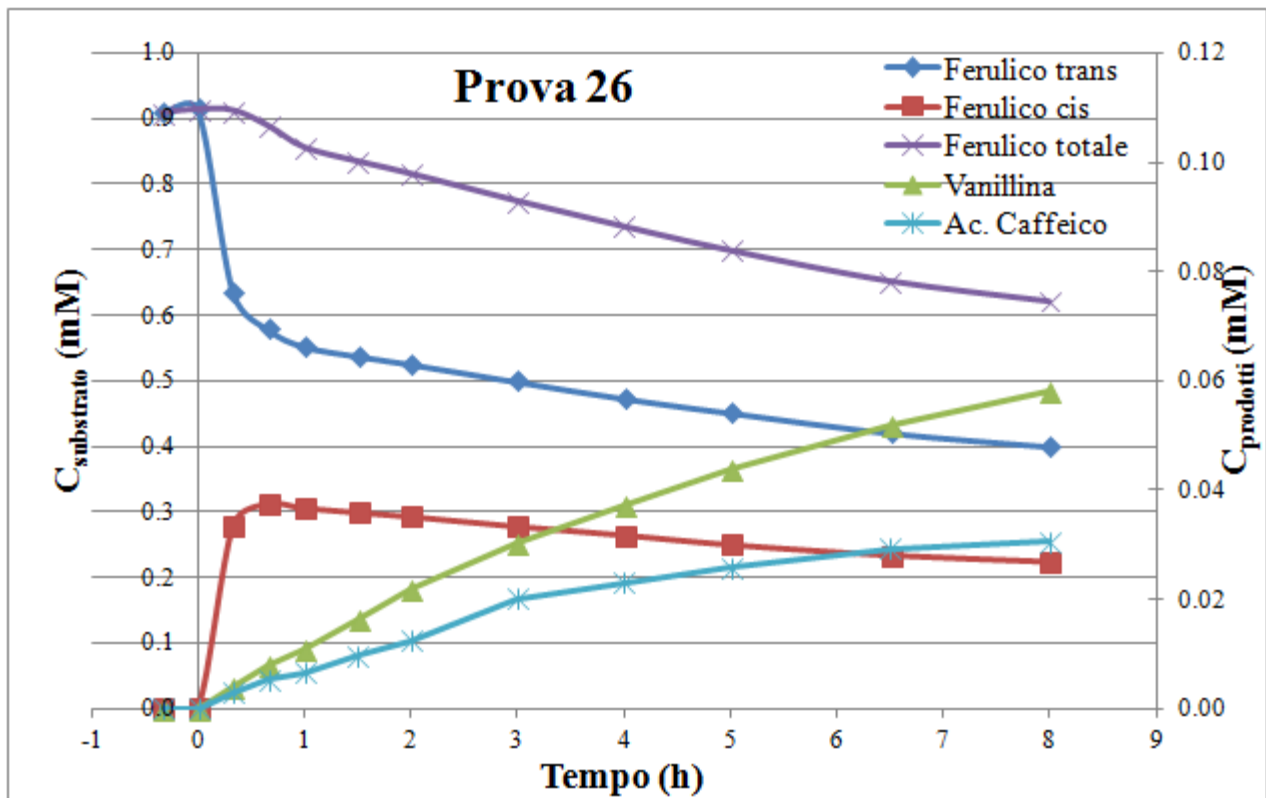


Figura A1. 26 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi con concentrazione iniziale di substrato 1 mM; Catalizzatore slurry 0.433g/L; temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

(intentionally left blank page)

Appendice II – Prove di dialisi

Prove di dialisi con Vanillina e Acido Ferulico a temperatura ambiente

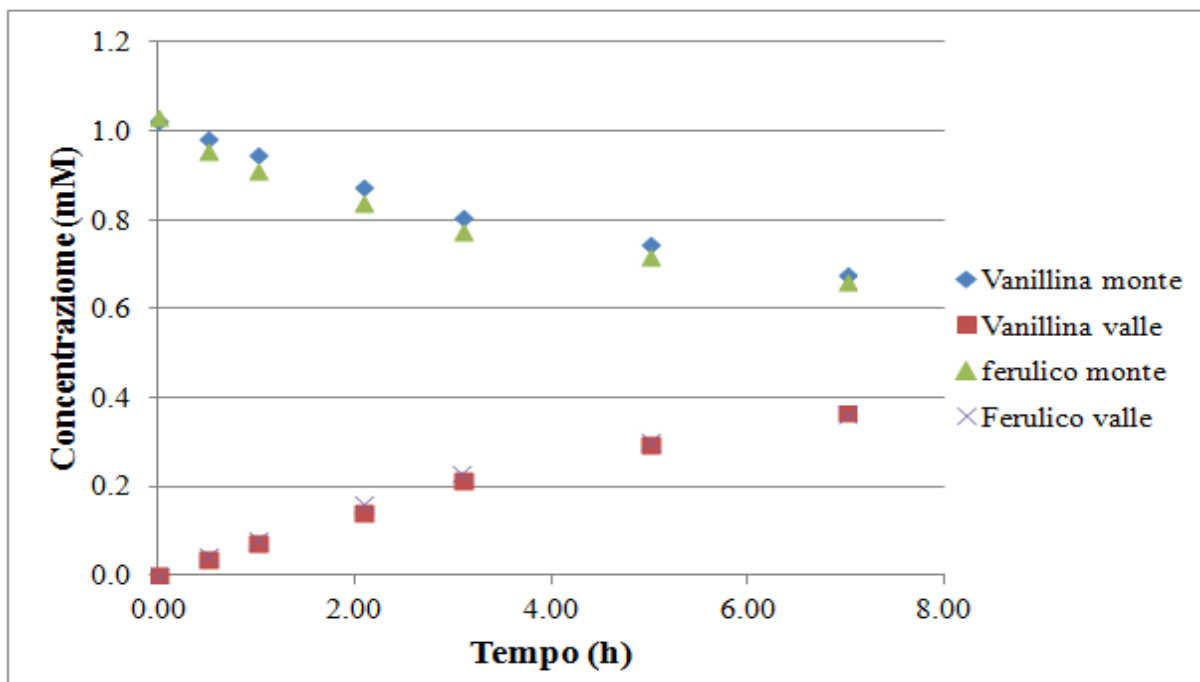


Figura A2. 1 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina e dell'acido ferulico a valle e a monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 25°C; concentrazione iniziale di Vanillina 152mg/L a monte e concentrazione iniziale di Acido Ferulico 194mg/L a monte.

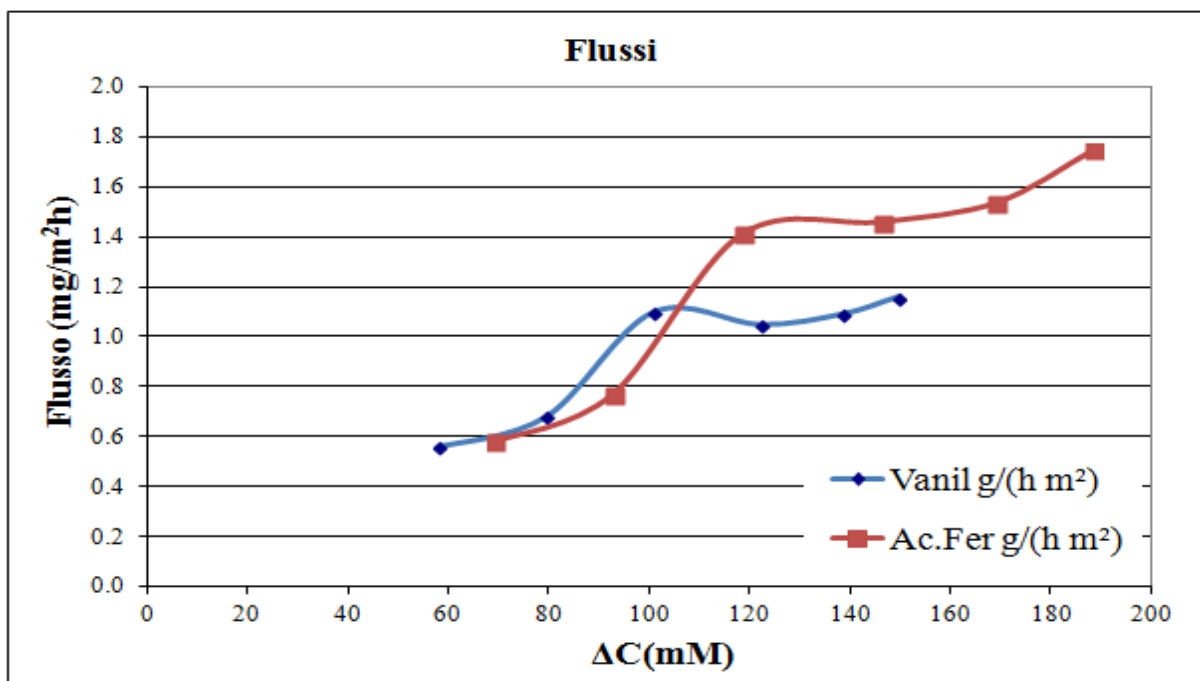


Figura A2. 2 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 25°C; concentrazione iniziale di Vanillina 152mg/L a monte e concentrazione iniziale di Acido Ferulico 194mg/L a monte.

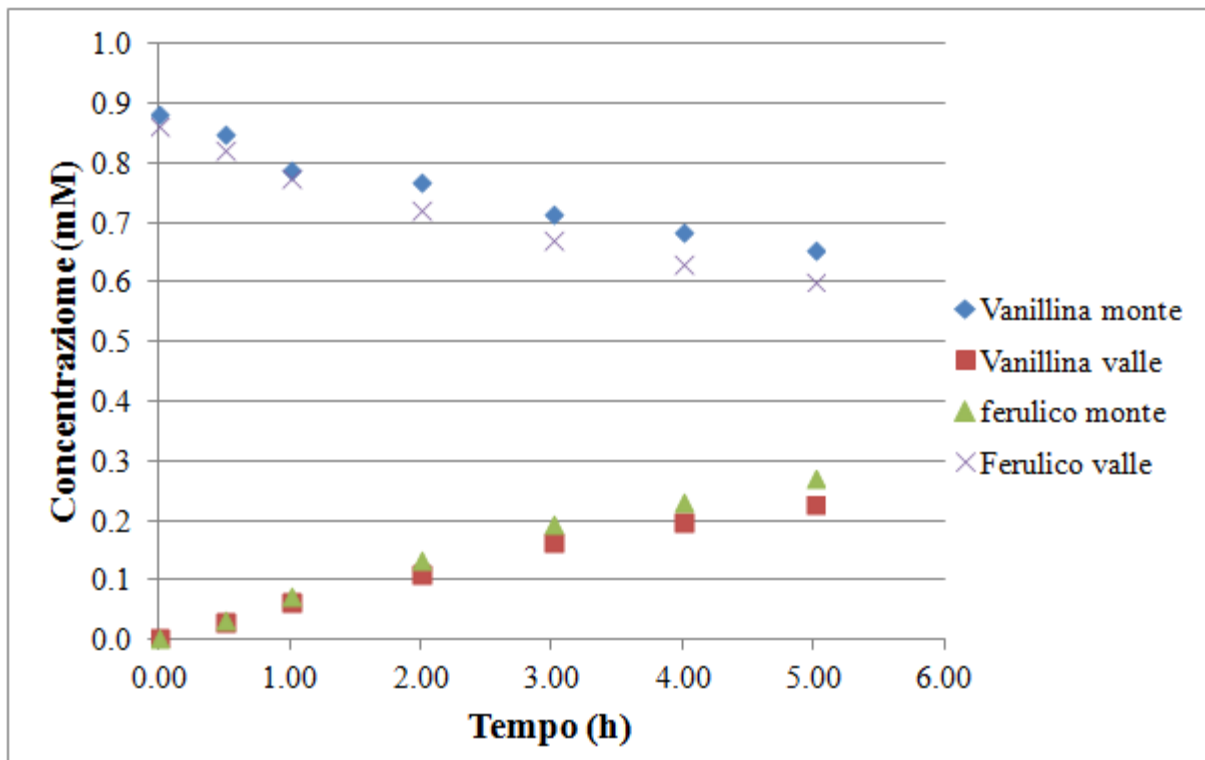


Figura A2. 3 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina e dell'acido ferulico a valle e a monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 25°C; concentrazione iniziale di Vanillina 152mg/L a monte e concentrazione iniziale di Acido Ferulico 194mg/L a Valle.

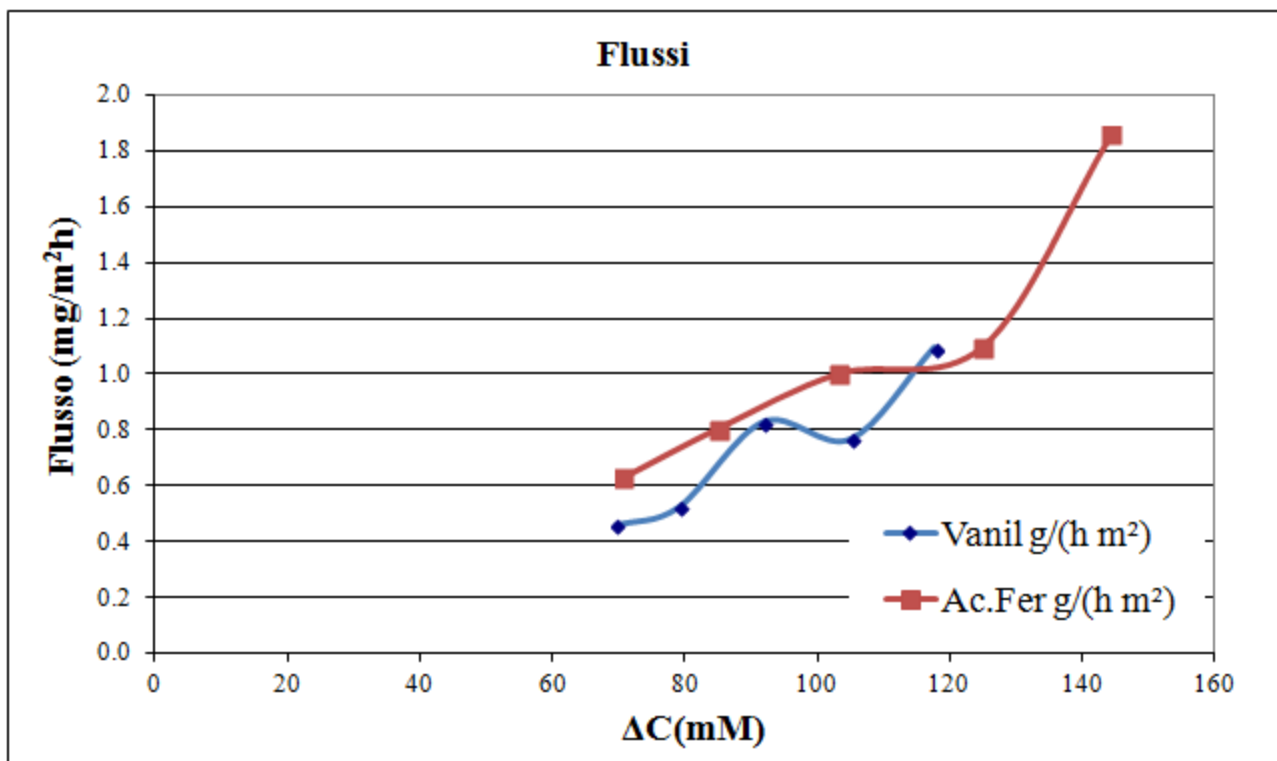


Figura A2. 4 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 25°C; concentrazione iniziale di Vanillina 152mg/L a monte e concentrazione iniziale di Acido Ferulico 194mg/L a Valle.

Prove di dialisi con Vanillina, 60°C e portata di ricircolo 112L/h

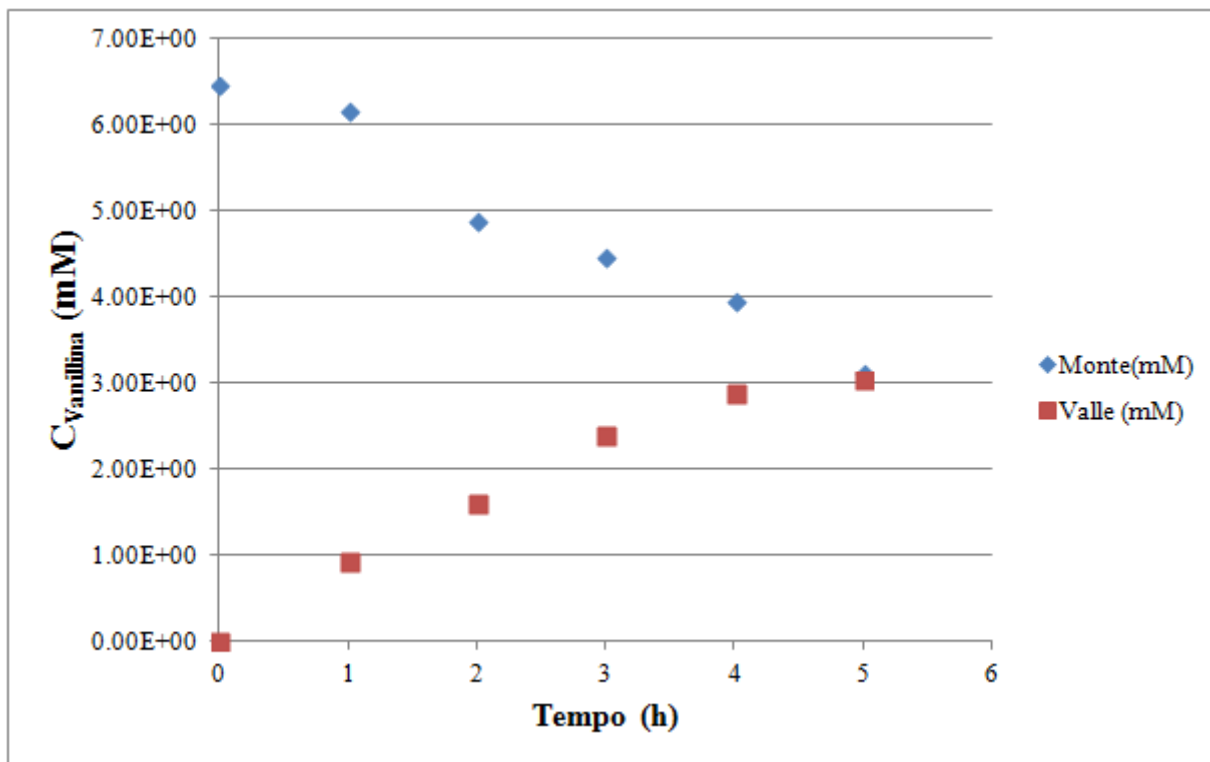


Figura A2. 5 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e amonte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

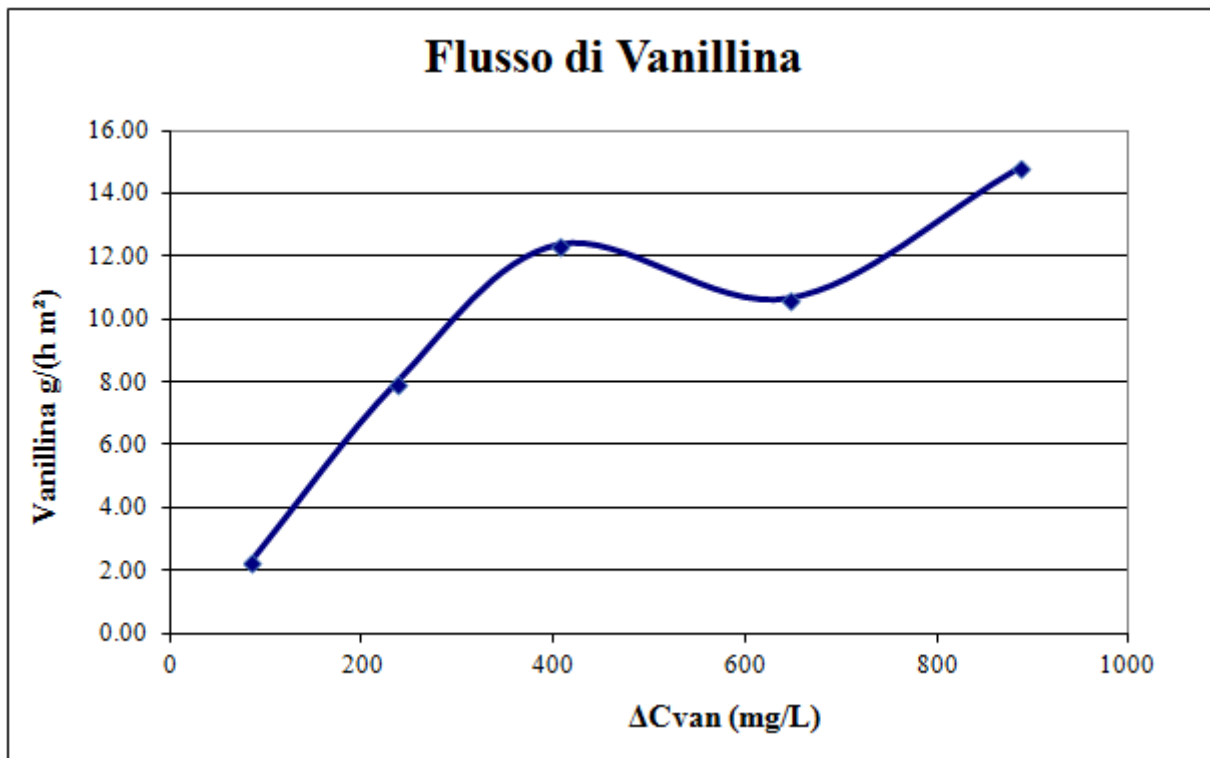


Figura A2. 6 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

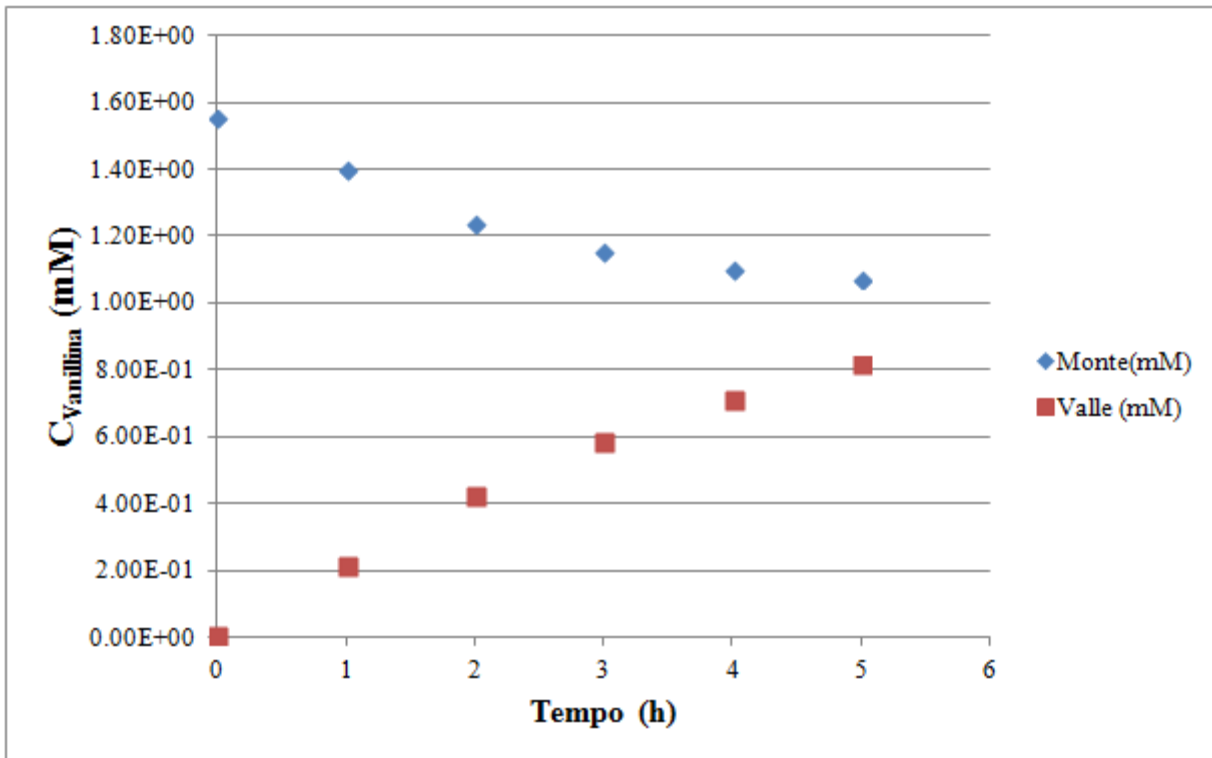


Figura A2. 7 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e amonte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 250mg/L.

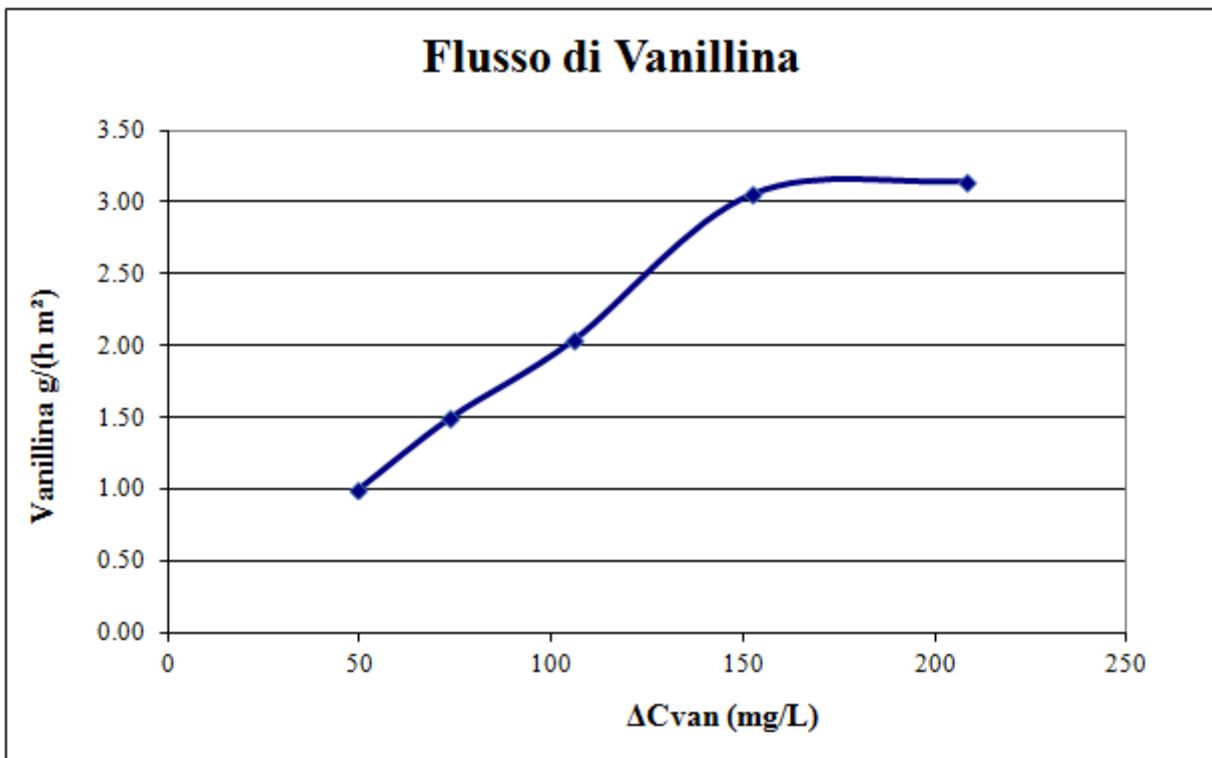


Figura A2. 8 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 250mg/L.

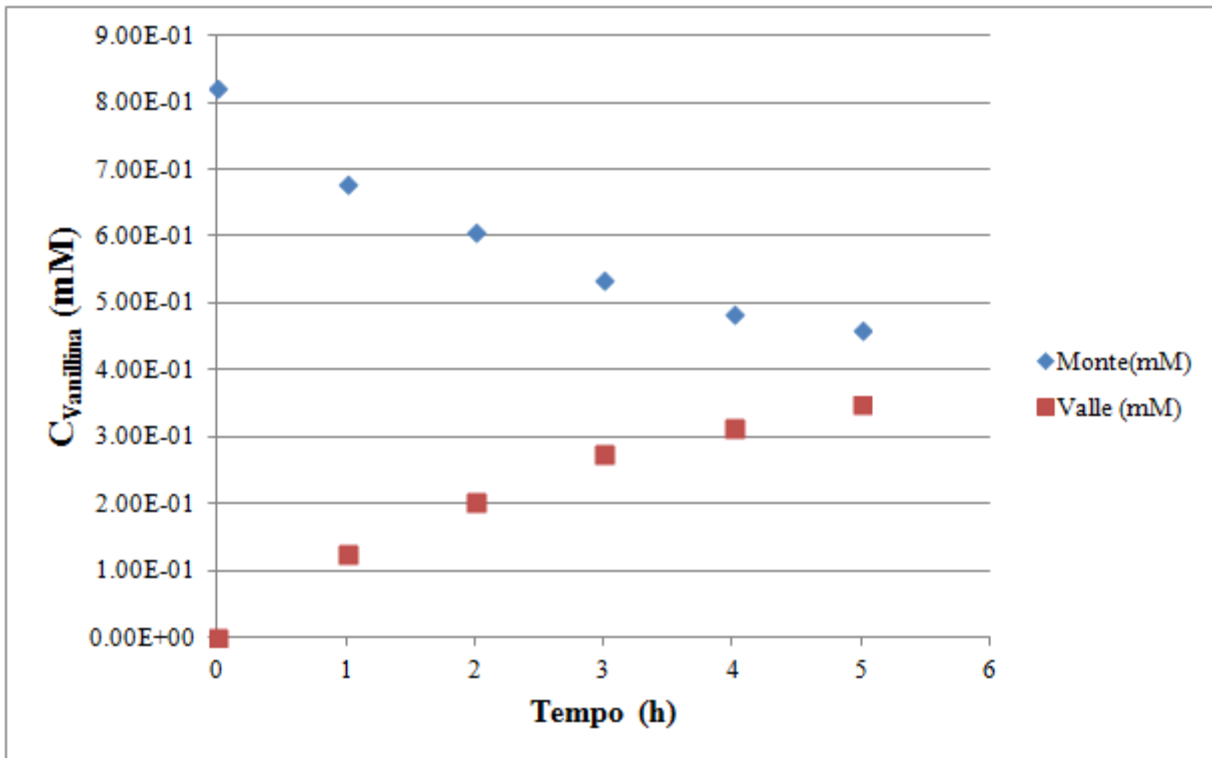


Figura A2. 9 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 125mg/L.

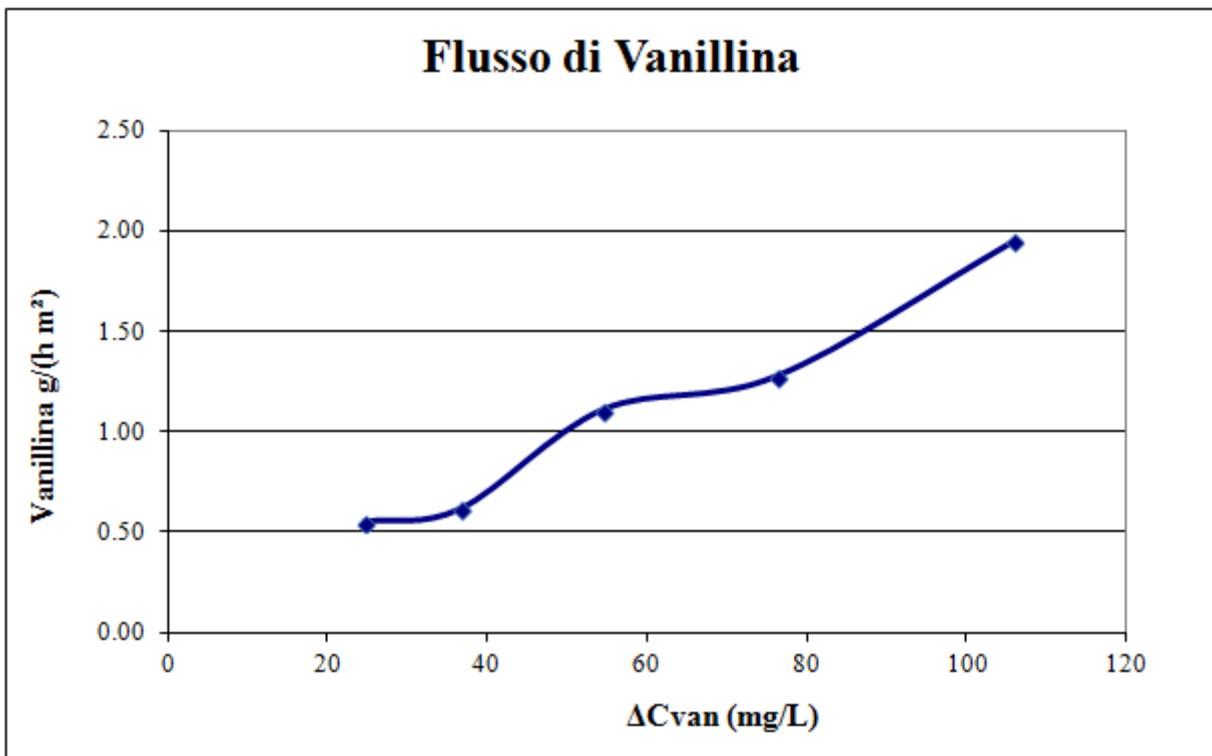


Figura A2. 10 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 125mg/L.

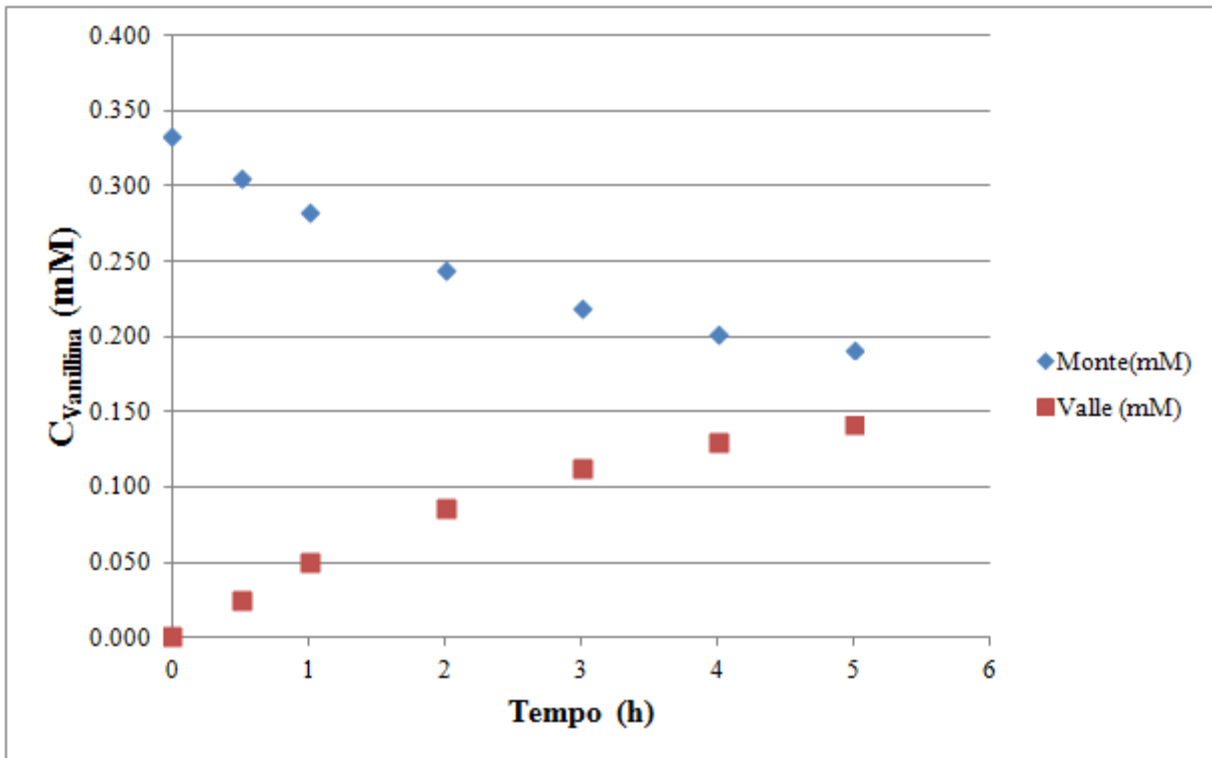


Figura A2. 11 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e amonte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 50mg/L.

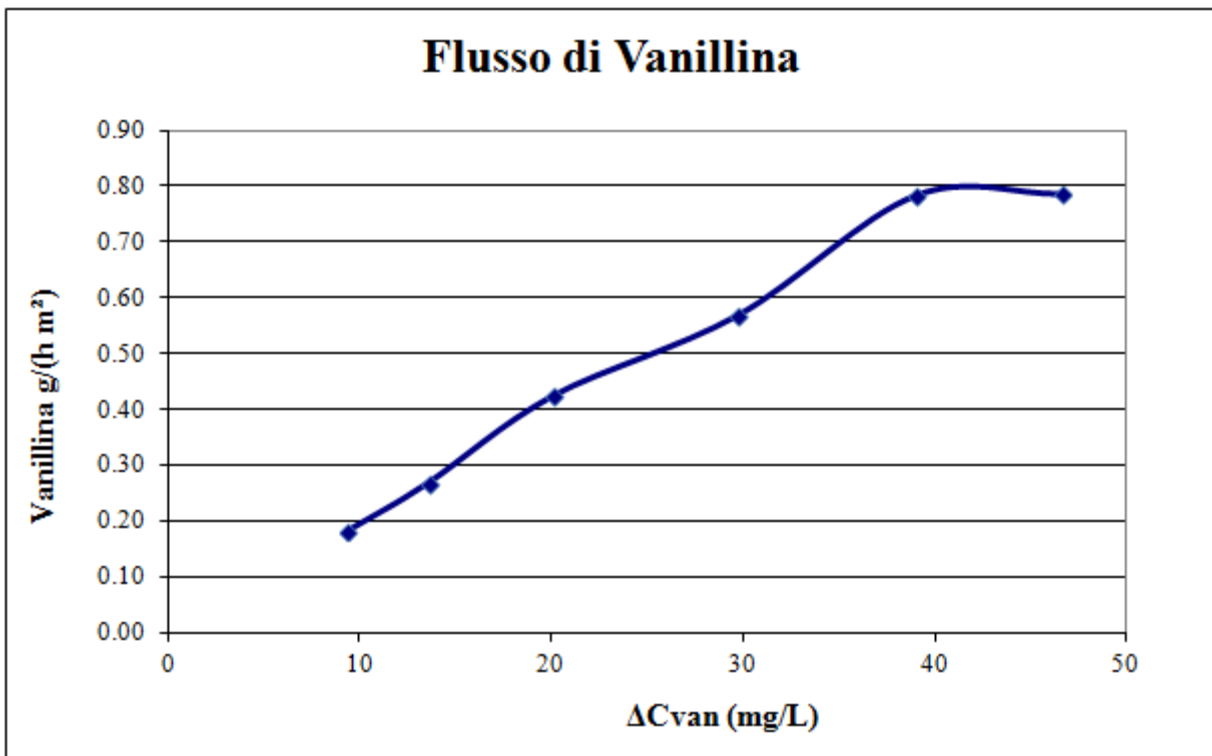


Figura A2. 12 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 50mg/L.

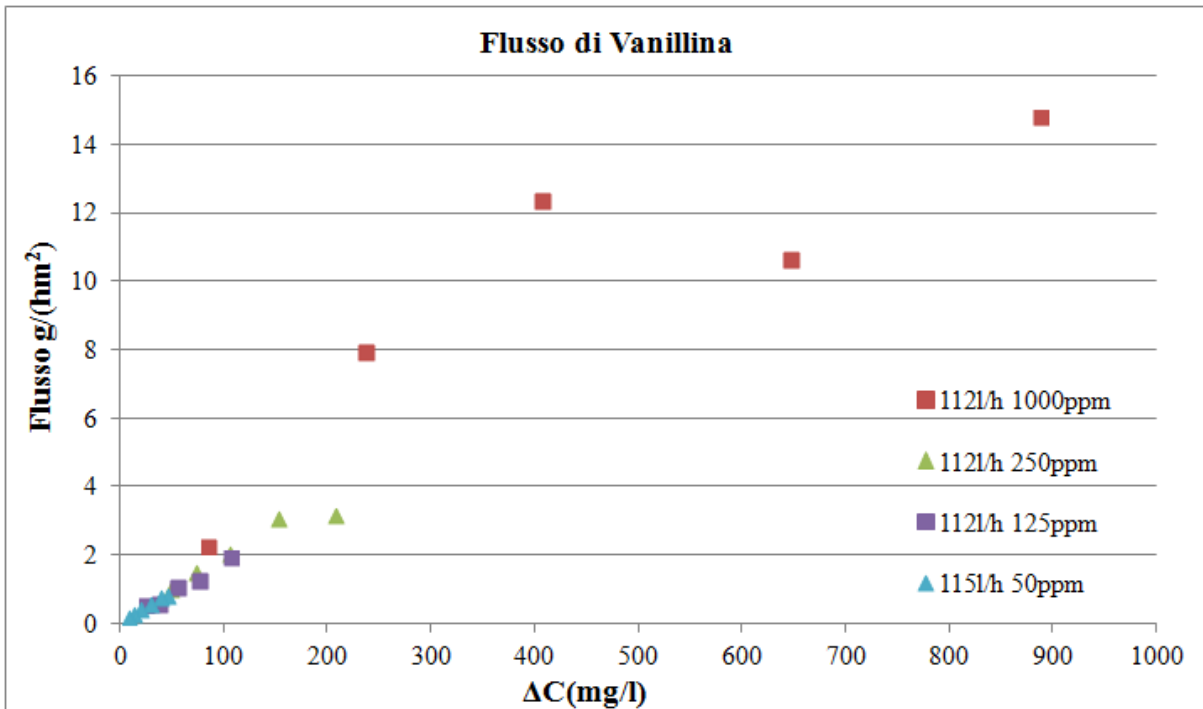


Figura A2. 13 Prove di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h.

Prove di dialisi con Vanillina, 60°C e portata di ricircolo 45L/h

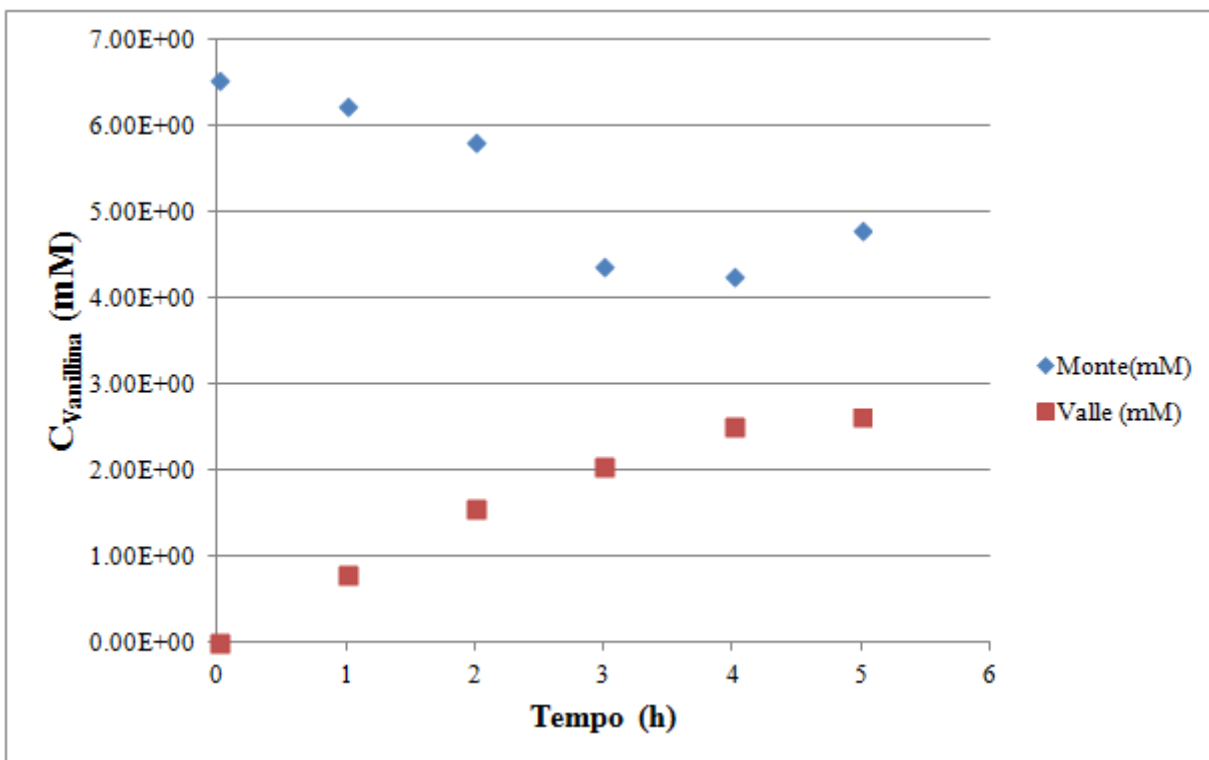


Figura A2. 14 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

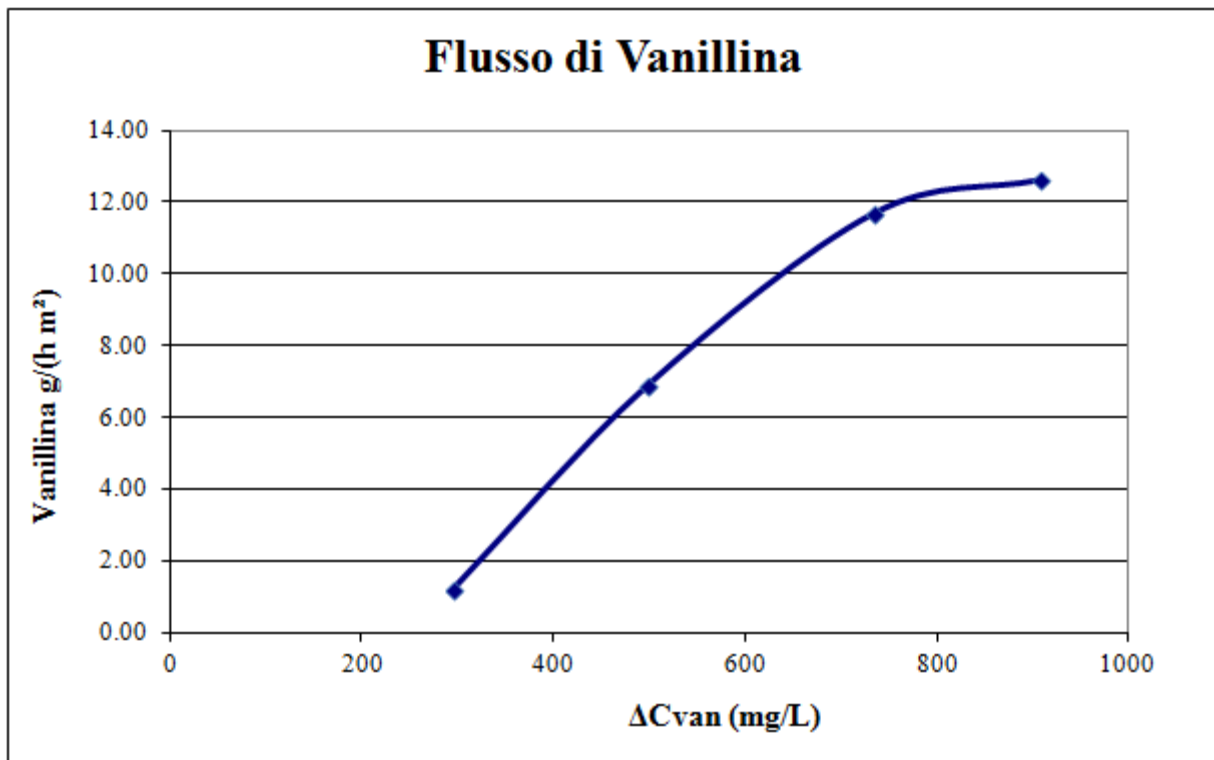


Figura A2. 15 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

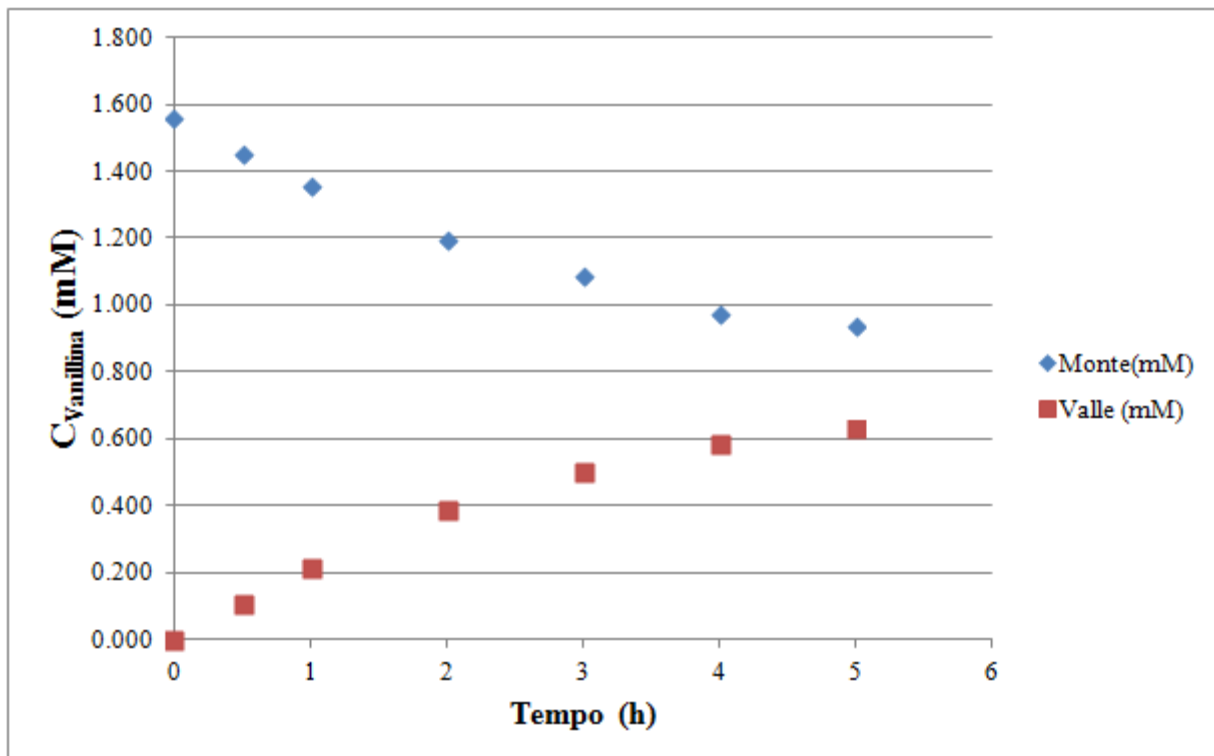


Figura A2. 16 Prova di dialisi andamento delle concentrazioni di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 250mg/L.

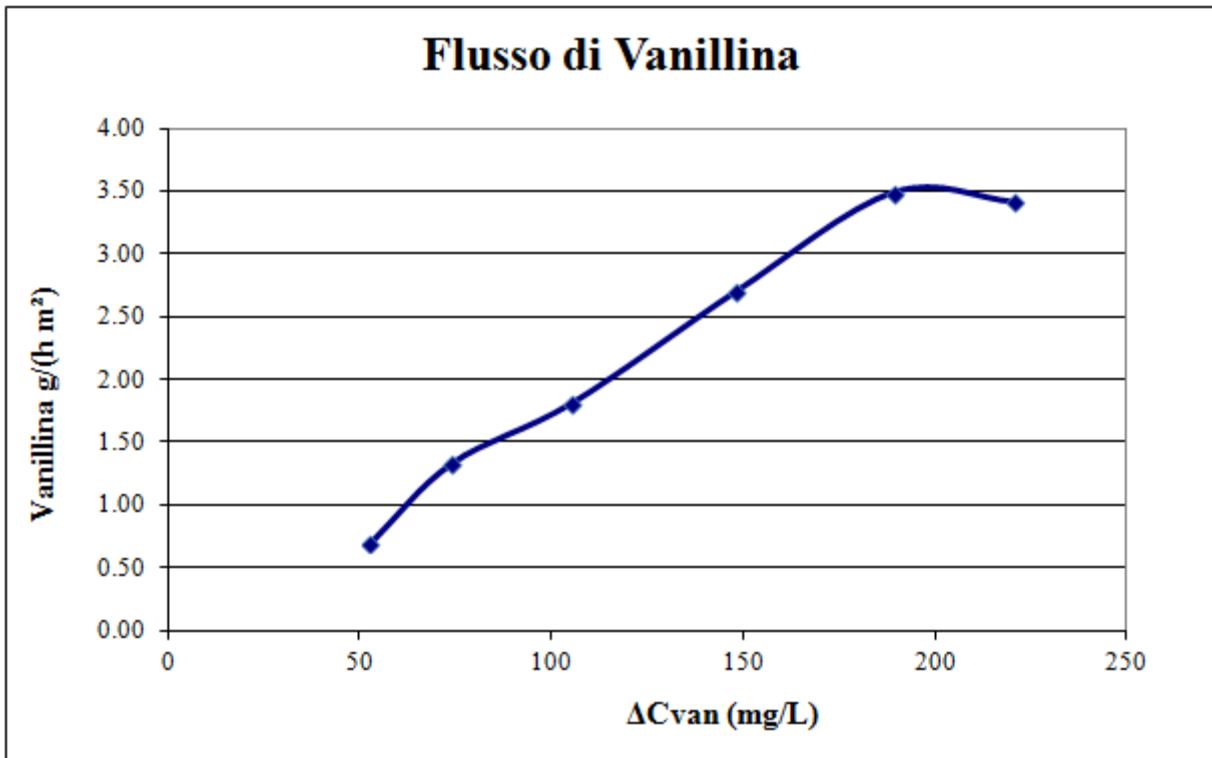


Figura A2. 17 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 250mg/L.

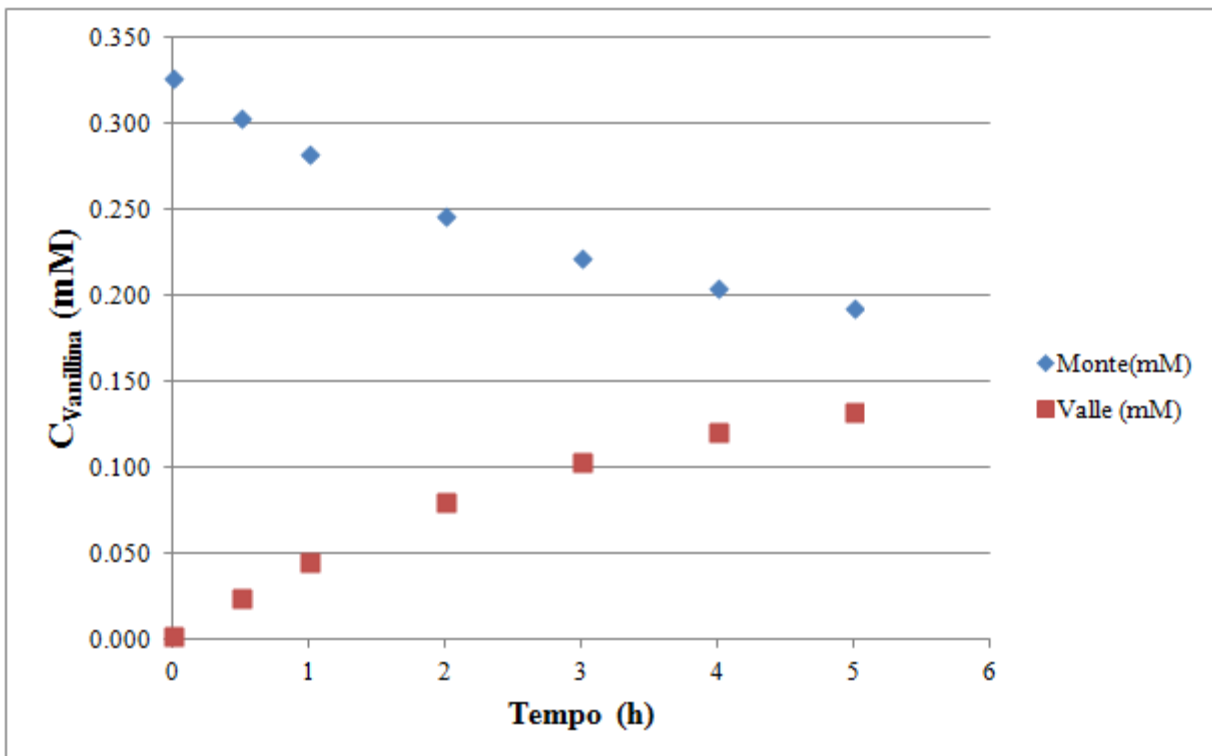


Figura A2. 18 Prova di dialisi andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 50mg/L.

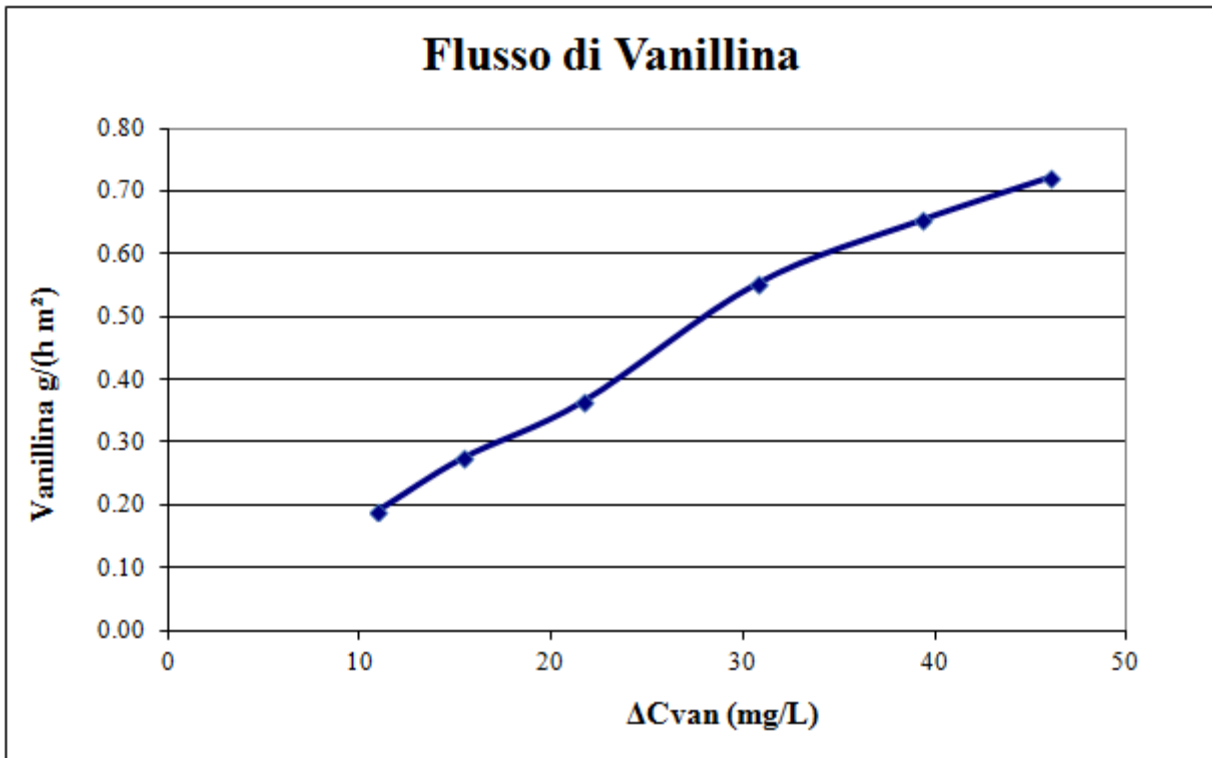


Figura A2. 19 Prova di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 50mg/L.

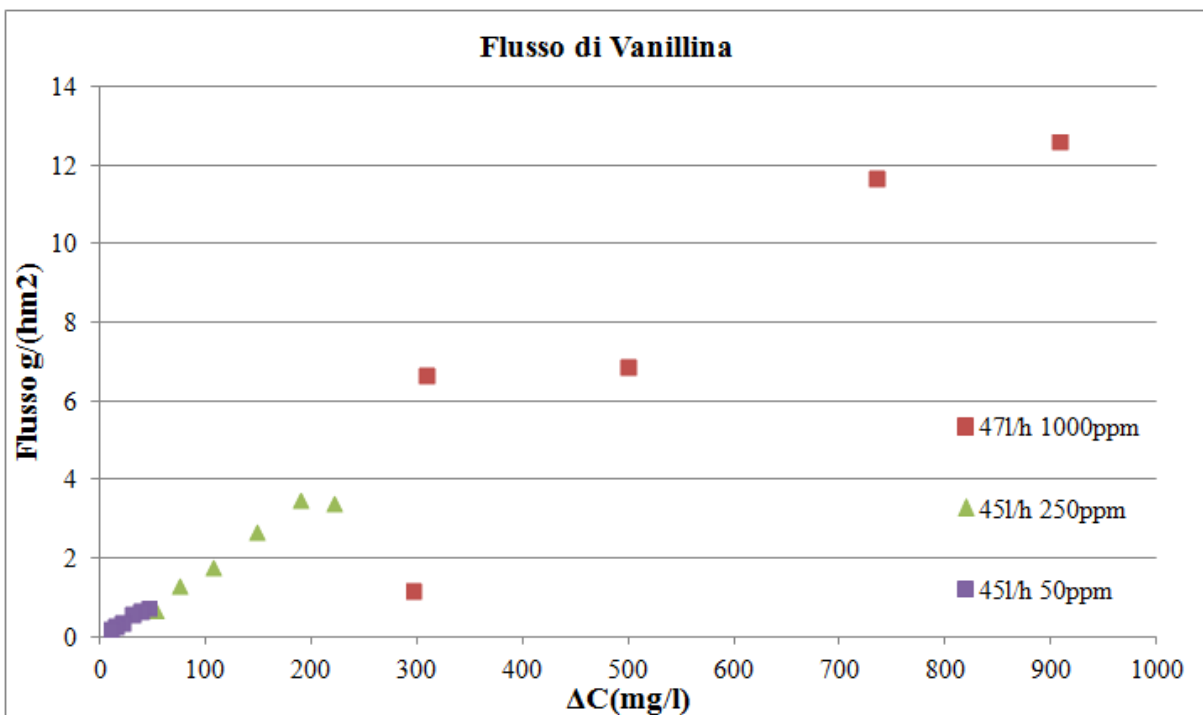


Figura A2. 20 Prove di dialisi, andamento dei flussi attraverso la membrana rispetto in funzione della differenza di concentrazione di vanillina tra valle e monte della membrana. Portata di monte 45L/h; Portata a valle 70L/h.

Modellazione dialisi, 60°C, variando la portata di ricircolo

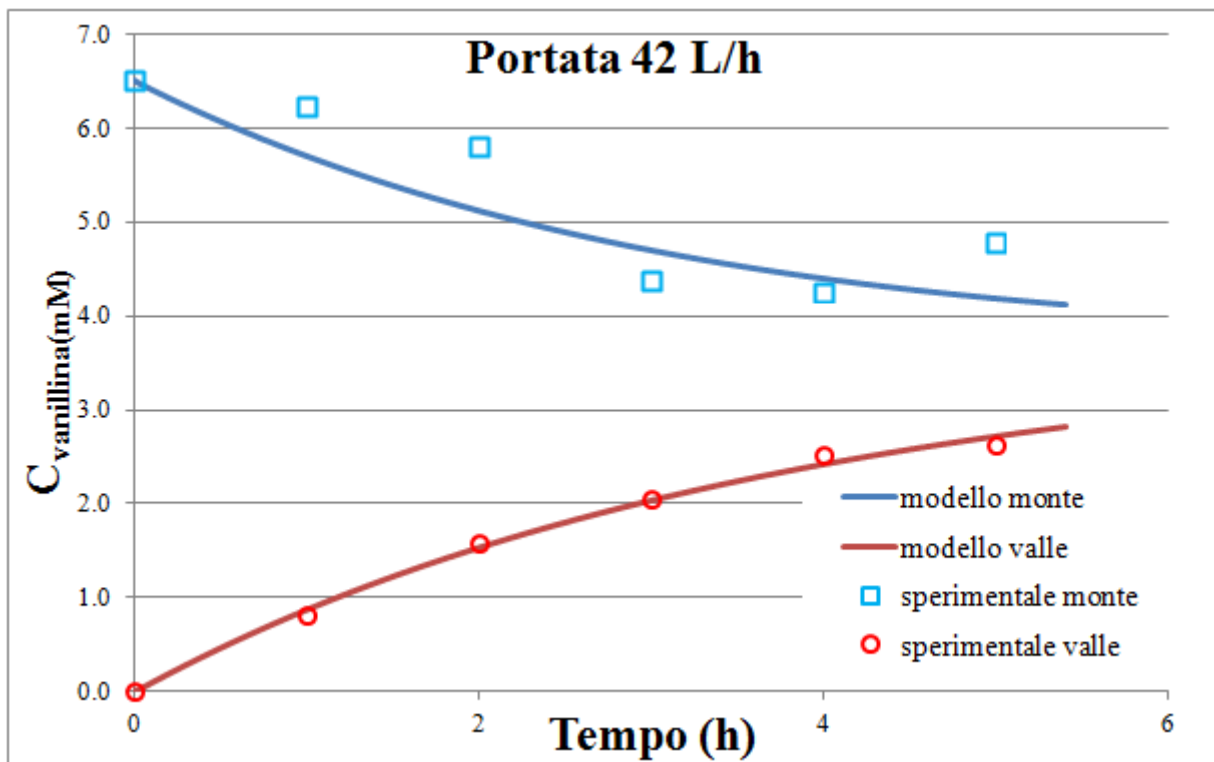


Figura A2. 21 Risultati sperimentali e del modello di dialisi per l'andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 42L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

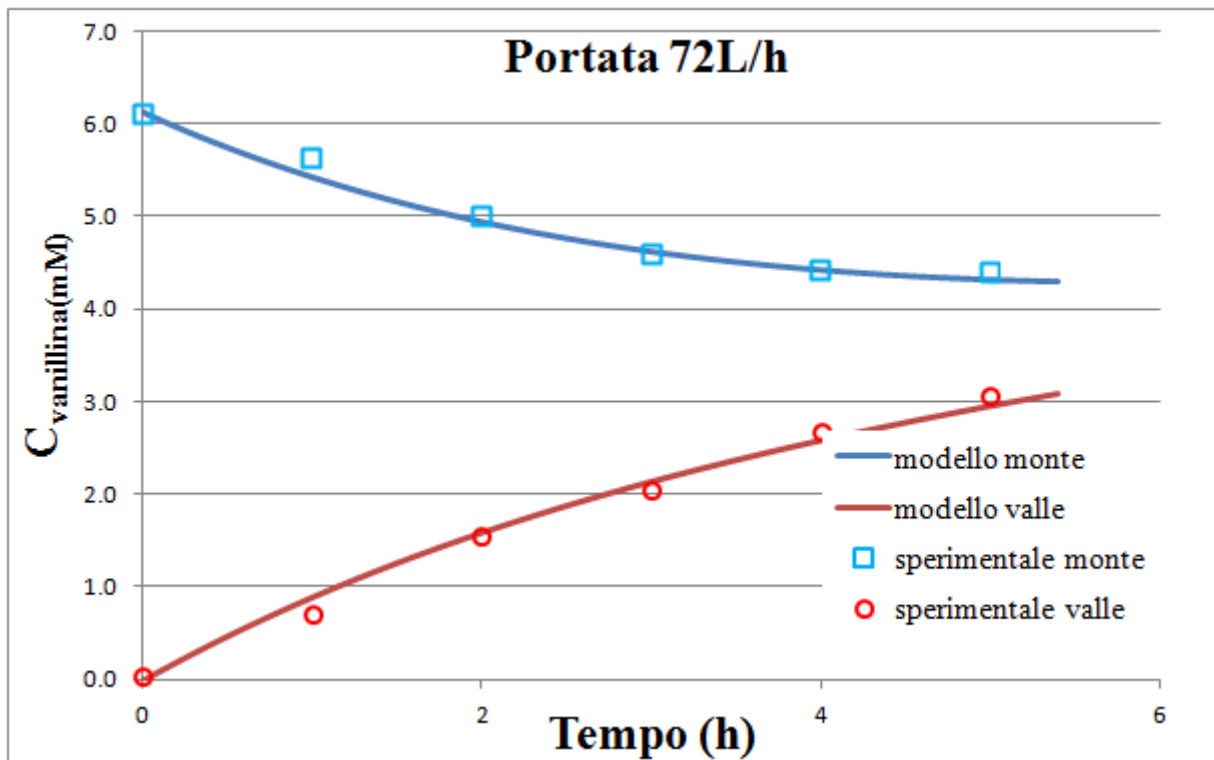


Figura A2. 22 Risultati sperimentali e del modello di dialisi per l'andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 72L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

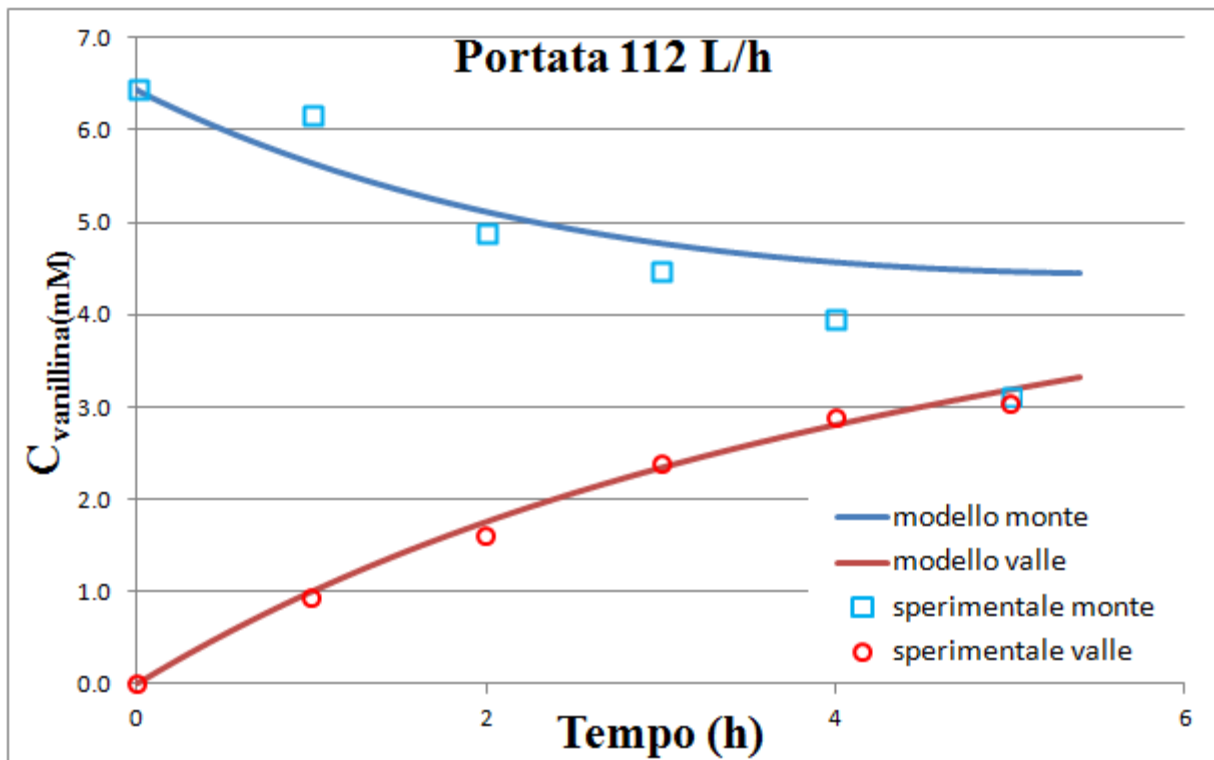


Figura A2. 23 Risultati sperimentali e del modello di dialisi per l'andamento delle concentrazione di vanillina a valle e a monte della membrana. Portata di monte 112L/h; Portata a valle 70L/h; Volume di monte e volume di valle 1 L; Temperatura 60°C; concentrazione iniziale di Vanillina 1000mg/L.

Appendice III – Prove di processo integrato

Processo integrato Fotocatalisi (slurry) – Pervaporazione, $\delta=0.0018$

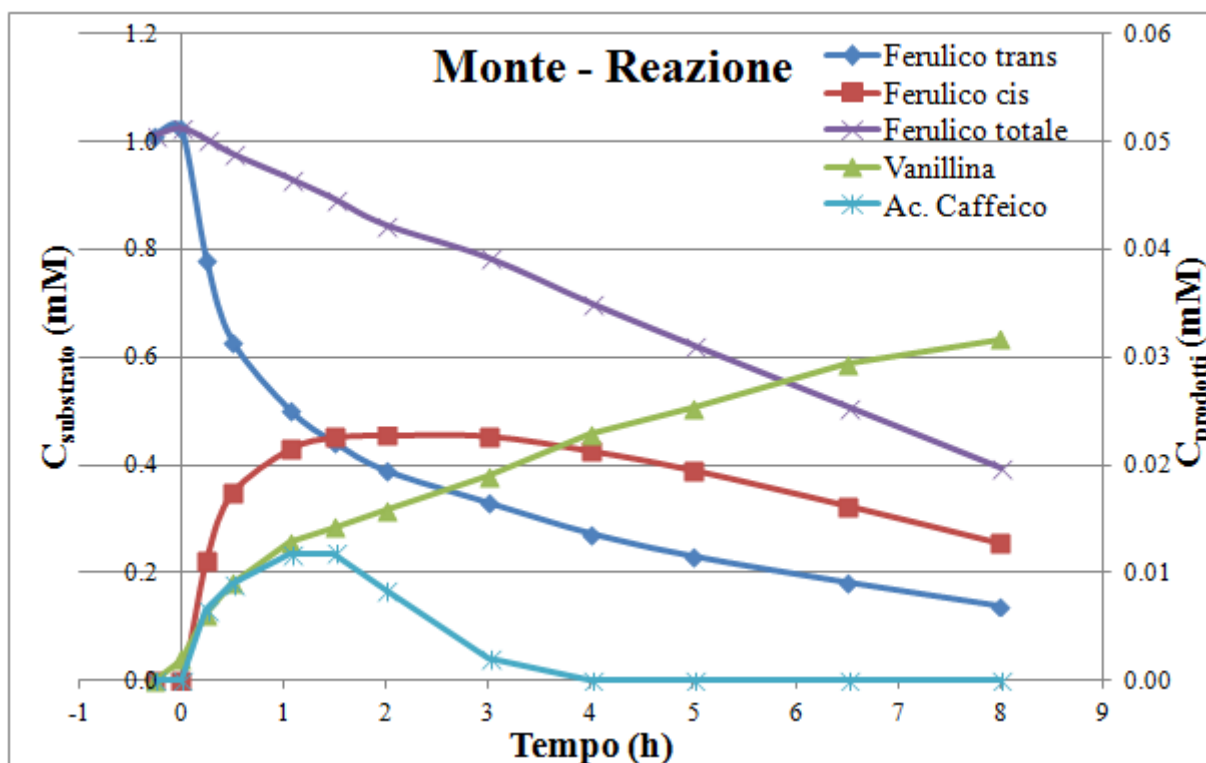


Figura A3. 1 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Volume reattore	0.000127939 m ³
Area membrana	0.004359156 m ²
Acqua permeata	14359.88 mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	0.12 mg
Flusso totale pervaporato	399.3 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.00335 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	3.272
Fattore $\delta =$	0.0018

Tabella A3. 1 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (slurry) – Pervaporazione, $\delta=0.002$

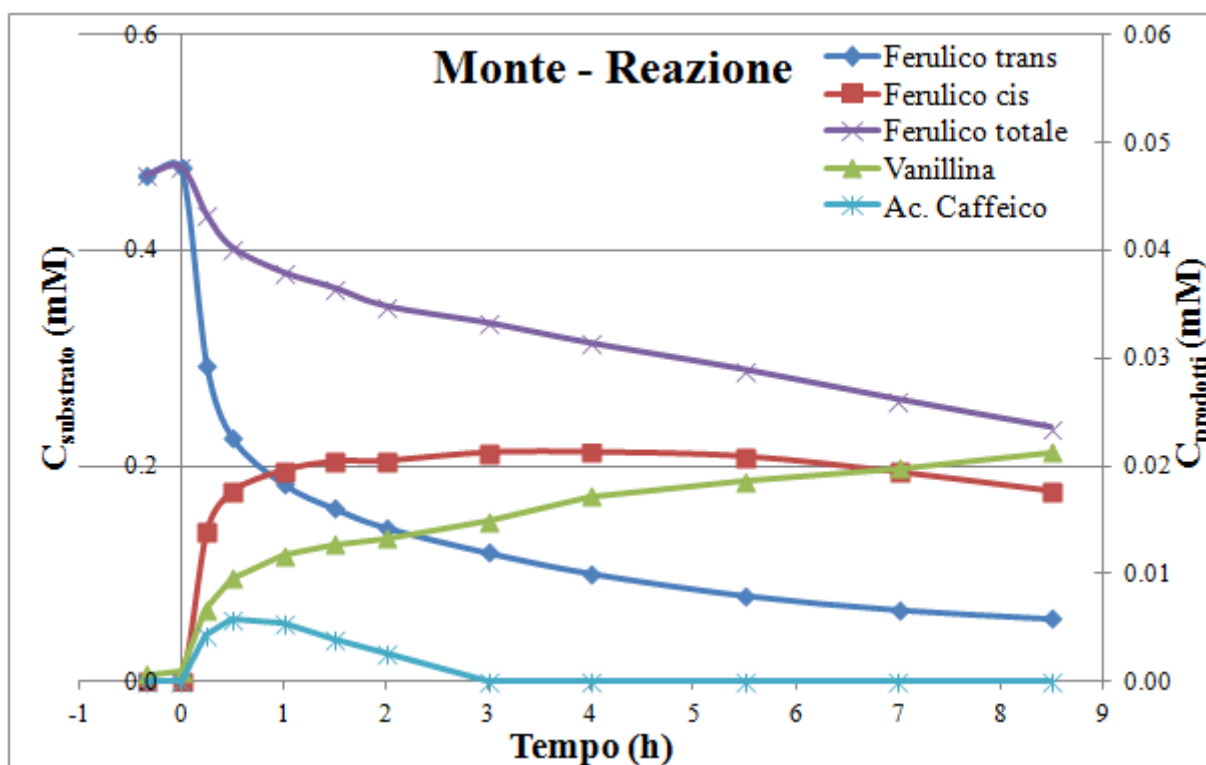


Figura A3. 2 Curve di distribuzione delle concentrazioni dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 50°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Volume reattore	0.000127939 m ³
Area membrana	0.004359156 m ²
Acqua permeata	14489.88 mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	0.151 mg
Flusso totale pervaporato	391.06 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.0041 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	2.89
Fattore $\delta =$	0.002

Tabella A3. 2 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (Sferette) – Pervaporazione, $\delta=0.017$

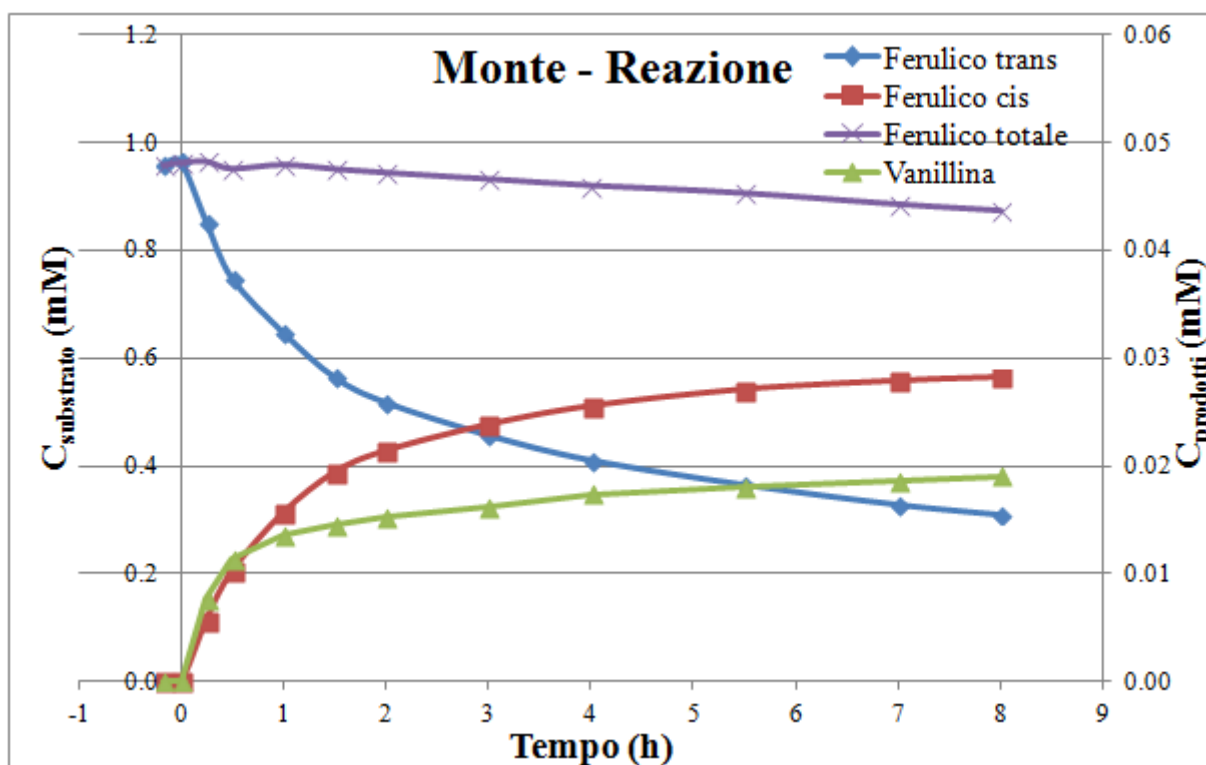


Figura A3. 3 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1 mM; catalizzatore supportato Eusolex® T-2000; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 240 cm³.

Volume reattore	0.000127939 m ³
Area membrana	0.004359156 m ²
Acqua permeata	12329.85 mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	0.149 mg
Flusso totale pervaporato	353.57 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.0043 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	5.24
Fattore $\delta =$	0.017

Tabella A3. 3 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; catalizzatore supportato Eusolex® T-2000; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 240 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (Sferette) – Pervaporazione, $\delta=0.006$

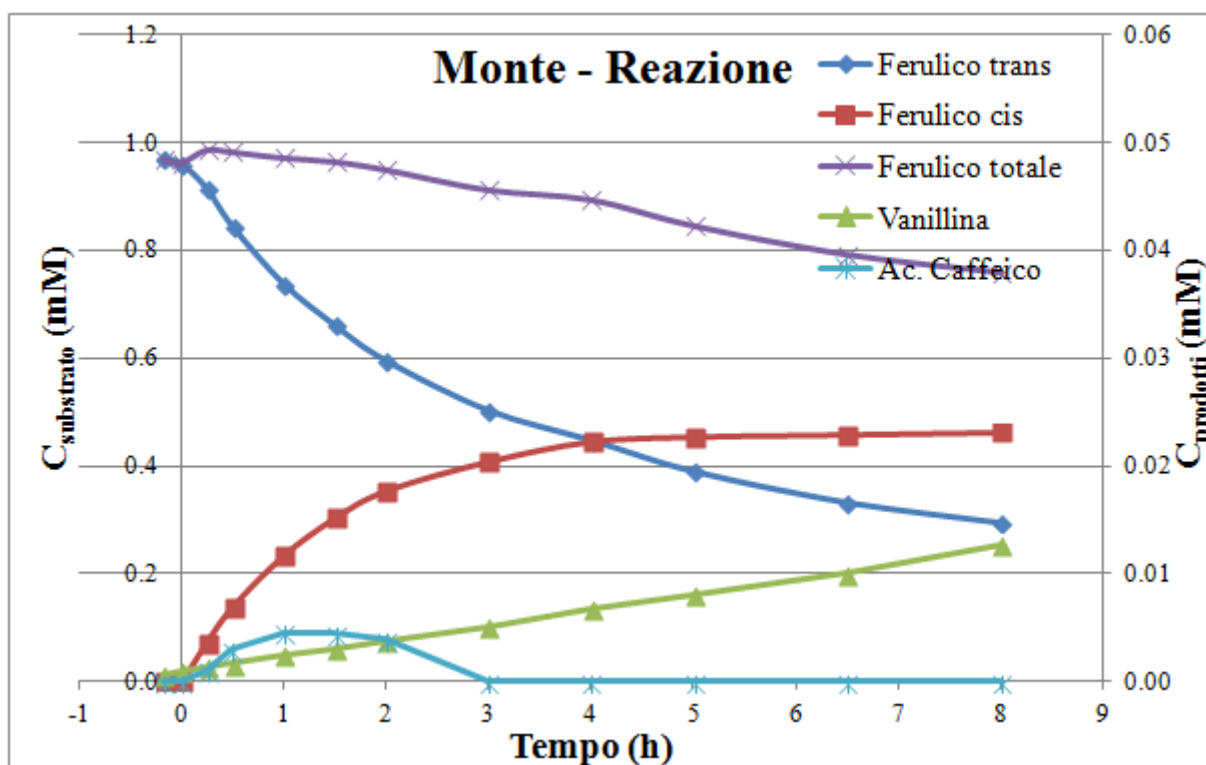


Figura A3. 4 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; catalizzatore supportato Degussa P25 e Hombikat UV 100; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 240 cm³.

Volume reattore	0.000127939 m ³
Area membrana	0.004359156 m ²
Acqua permeata	12989.95 mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	0.049 mg
Flusso totale pervaporato	372.49 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.00125 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	5.44
Fattore $\delta =$	0.006

Tabella A3. 4 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione. Concentrazione iniziale di substrato 1mM; catalizzatore supportato Degussa P25 e Hombikat UV 100; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 240 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (Sferette) – Pervaporazione, $\delta=0.006$

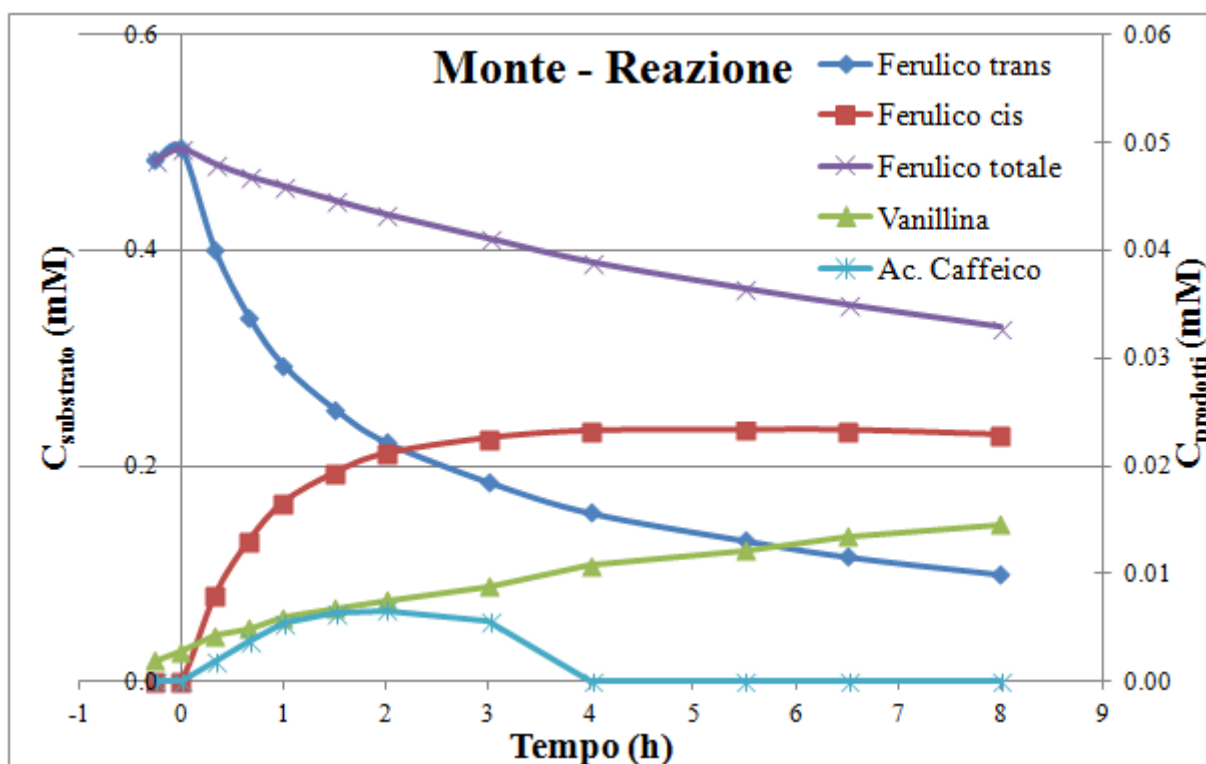


Figura A3. 5 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; catalizzatore supportato Degussa P25 e Hombikat UV 100; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Volume reattore	0.000127939 m ³
Area membrana	0.00436 m ²
Acqua permeata	13489.81 mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	0.185 mg
Flusso totale pervaporato	375.11 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.0051 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	5.01
Fattore $\delta =$	0.007

Tabella A3. 5 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione. Concentrazione iniziale di substrato 0.5mM; catalizzatore supportato Degussa P25 e Hombikat UV 100; temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (slurry) – Pervaporazione, $\delta=0.121$

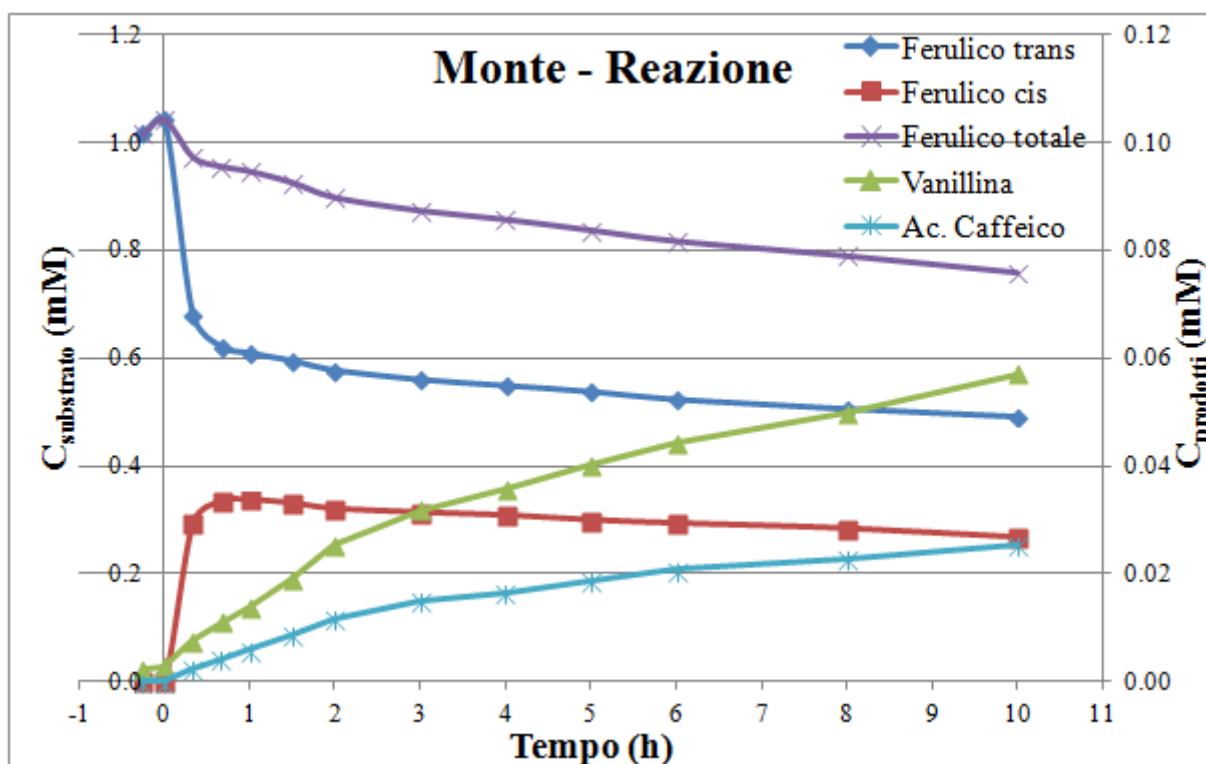


Figura A3. 6 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e pervaporazione: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 128 cm³.

Volume reattore	0.000128 m ³
Area membrana	0.00872 m ²
Acqua permeata	29632.90mg
Vanillina raccolta in N ₂ liquido	1.172 mg
Flusso totale pervaporato	592.66 g/(h m ²)
Flusso vanillina pervaporata	0.0134 g/(h m ²)
Fattore di arricchimento, β_{van}	4.41

Tabella A3. 6 Valori principali per la caratterizzazione della pervaporazione. Prova di fotocatalisi e pervaporazione. Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

ore	$K_d * C_{ac.fer} * V_{tot}$ mMol/h	$\dot{n}_{pervaporazione}$ mMol/h	δ
2	0.064	0.00042	0.006
4	0.019	0.00064	0.034
6	0.011	0.00079	0.074
8	0.011	0.00095	0.090
10	0.009	0.00106	0.121

Tabella A3. 7 Valori di δ monitorati durante tutta la prova.

Processo integrato Fotocatalisi (slurry) – Dialisi, T=25°C

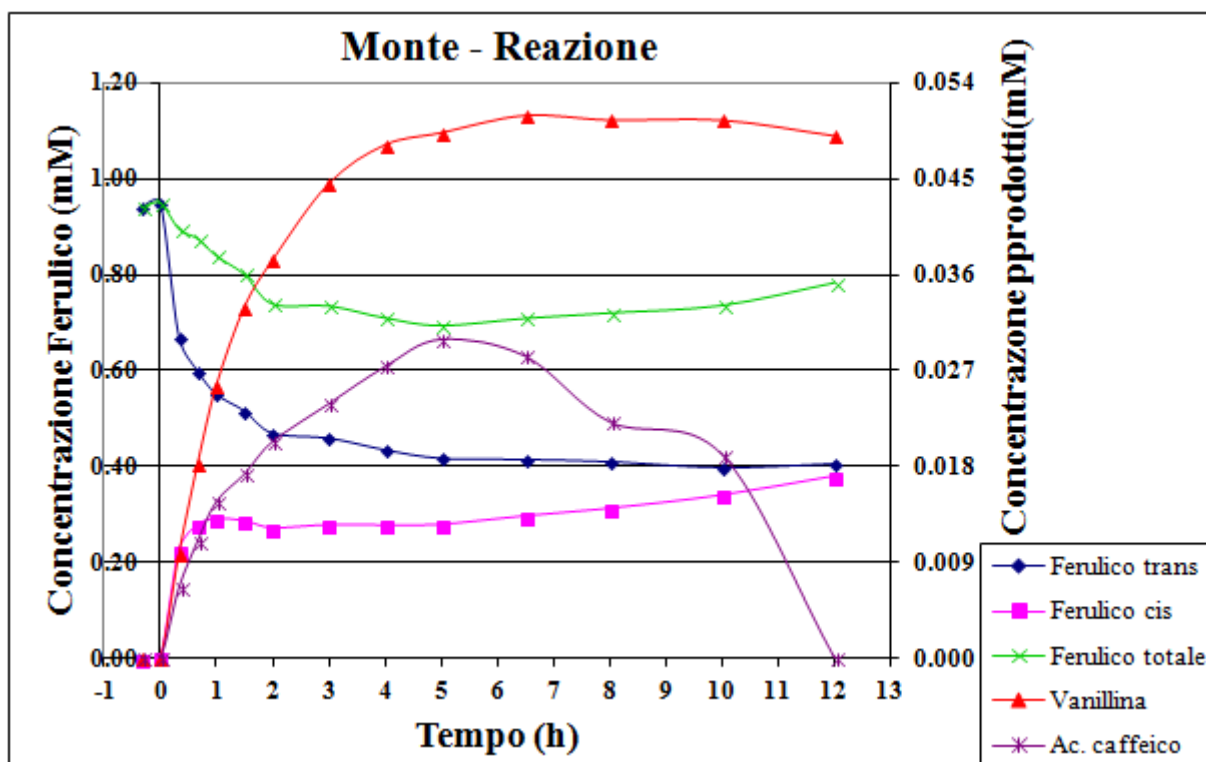


Figura A3. 7 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura ambiente; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

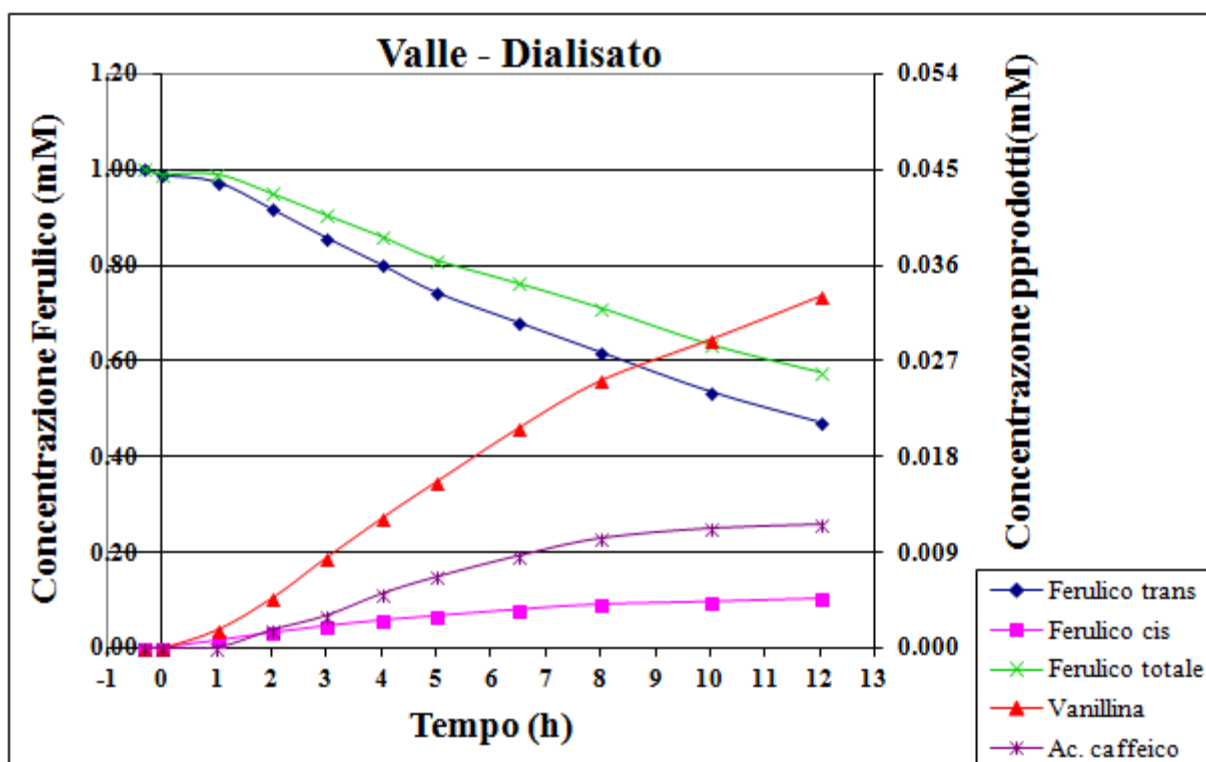


Figura A3. 8 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi: lato dialisato (valle). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura ambiente; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

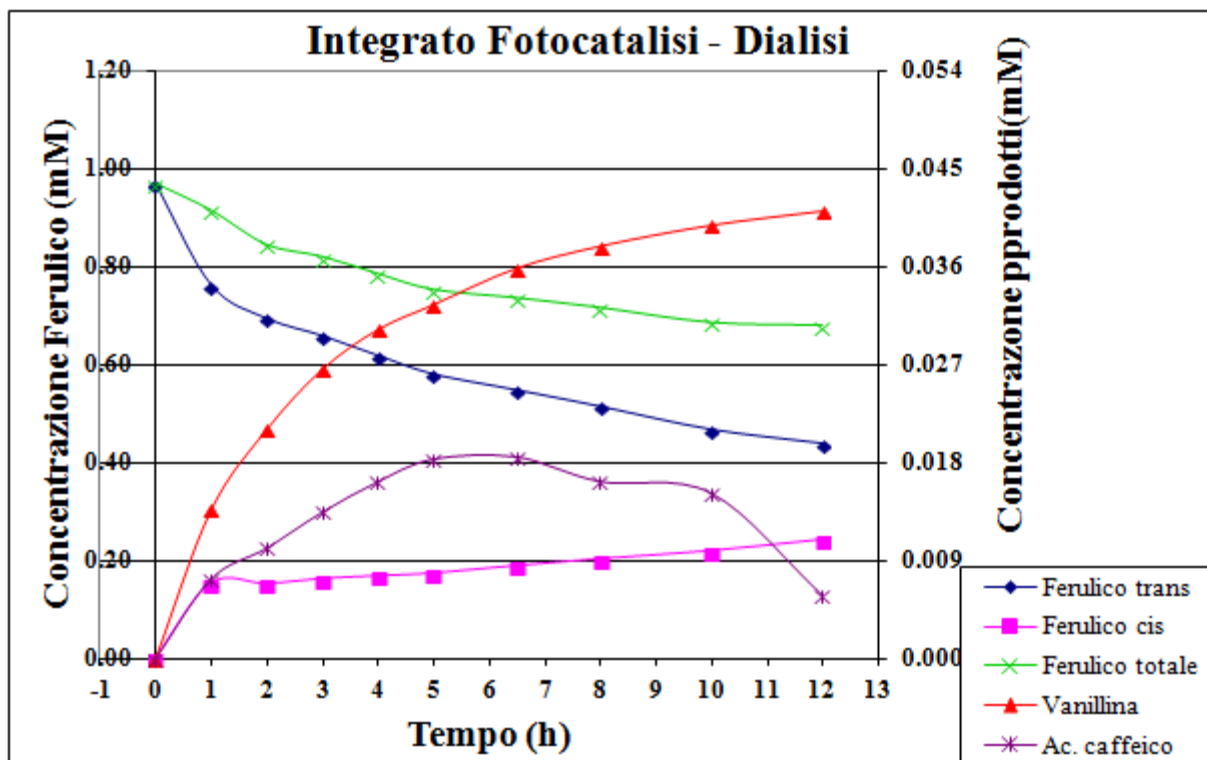


Figura A3. 9 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi:somma monte valle. Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura ambiente; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Processo integrato Fotocatalisi (slurry) – Dialisi, T=60°C

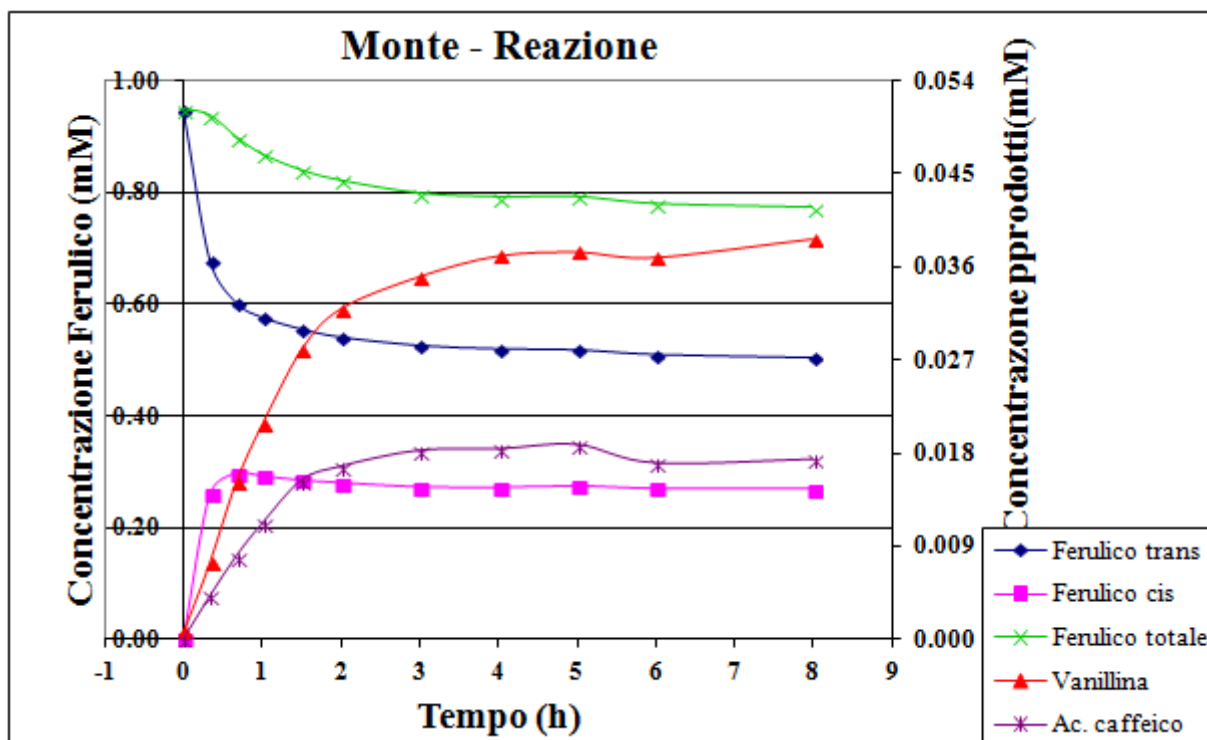


Figura A3. 10 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi: lato reazione (monte). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi \approx pH5; Volume reattore = 120 cm³.

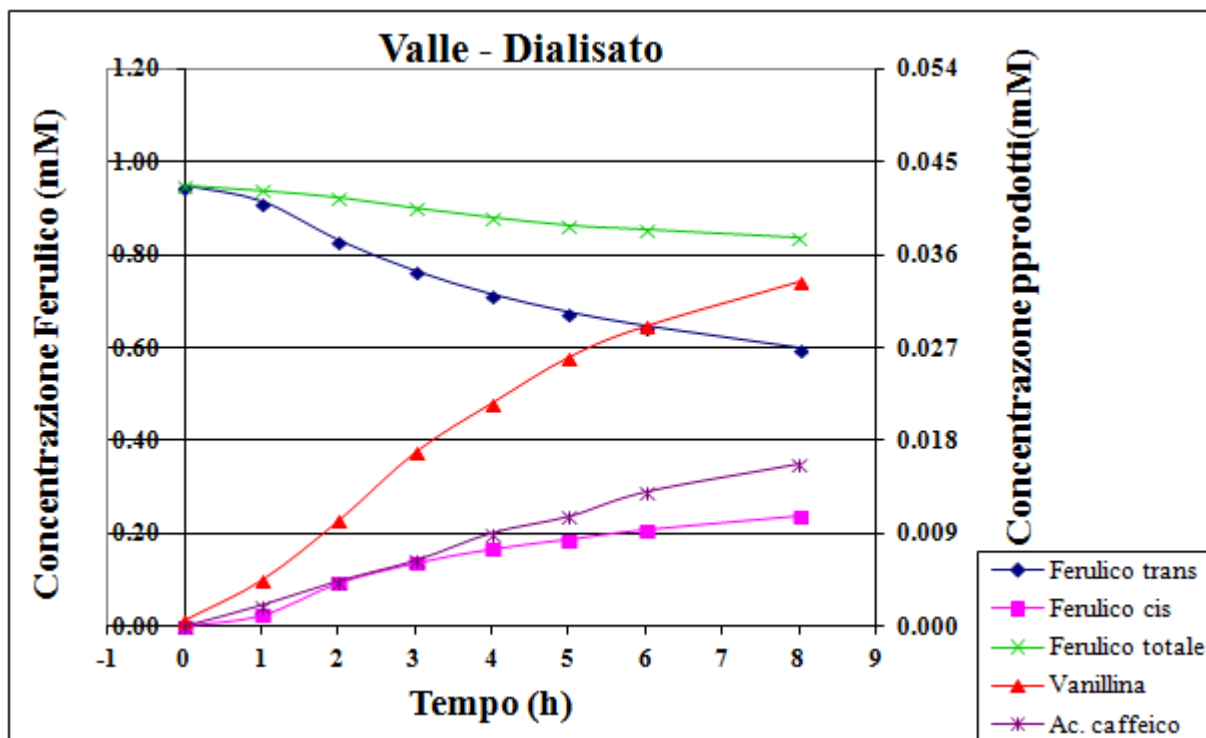


Figura A3. 11 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi: lato dialisato (valle). Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi a≈ pH5; Volume reattore = 120 cm³.

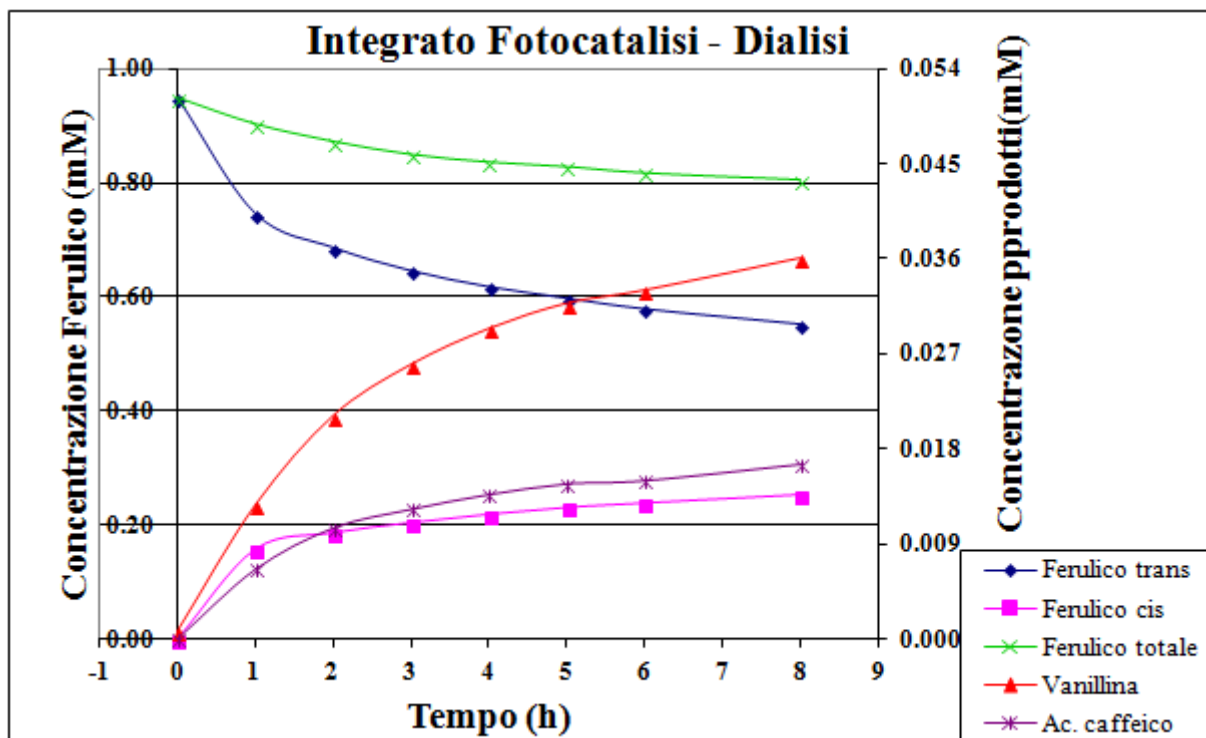


Figura A3. 12 Curve di distribuzione delle concentrazione dell'acido ferulico, della vanillina e dell'acido caffeico in una prova di fotocatalisi e dialisi:somma monte valle. Concentrazione iniziale di substrato 1mM; concentrazione di catalizzatore 0.433g/L (Eusolex® T-2000); temperatura 60°C; in acqua demi a≈ pH5; Volume reattore = 120 cm³.

Lavori a stampa

- 1) Camera-Roda, G., Augugliaro, V., Cardillo A., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L.. A pervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin, in corso di pubblicazione su Chem. Eng. J. (2012)
- 2) Camera-Roda, G., Augugliaro, V., Cardillo A., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L.. A pervaporation photocatalytic reactor for the green synthesis of vanillin, Chem. Eng. J. (2012), Volume 224, 15 May 2013, Pages 136-143

Comunicazioni a convegni

- 1) 1) G. Camera-Roda, A. G. Cardillo, F. Santarelli, “Analysis and design of a pervaporation photocatalytic reactor”, “GRICU 2012”, 16-19 september 2012, Montesilvano (Pe), Italy (oral presentation)
- 2) A. G. Cardillo, G. Camera-Roda, “Pervaporation reactors: The “AROMA” process, International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation”, Torun, 12th – 15th May 2013, Poland (poster, Cardillo Antonio);
- 3) G. Camera-Roda, A. G. Cardillo, “Mass transport and fractional condensation of vanillin in pervaporation PEBA membranes”, International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation, Torun, 12th – 15th May 2013, Poland (oral presentation, Camera Roda Giovanni);
- 4) G. Camera-Roda, A. G. Cardillo, F. Santarelli, “Optimization of process intensification in a pervaporation photocatalytic reactor”, 9th European Congress of Chemical Engineering, The Hague, 20th – 25th May 2013, Netherlands (oral presentation, Santarelli Francesco).
- 5) G. Camera-Roda, F. Santarelli, A. G. Cardillo, “Processo integrato fotocatalisi-ozonizzazione per l’acquacoltura sostenibile”, Gestione sostenibile del Mediterraneo , 21 marzo 2014, Accademia dei Lincei, Roma, (presentazione orale, Camera Roda Giovanni)
- 6) G. Camera-Roda, A. G. Cardillo, “Quali opportunità offrono fotocatalisi ed altri processi avanzati di ossidazione nella detossificazione.” TERRA DEI FUOCHI E SITI CONTAMINATI, 4 Giugno 2014, Napoli (oral presentation, Cardillo Antonio).
- 7) G. Camera-Roda, A. G. Cardillo, “Performances of pervaporation and dialysis in a membrane reactor for vanillin production” 4th International Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation, 21–24 September 2014, Torun, Poland.