

Come conseguenza della rapida crescita della popolazione nelle aree urbane, l'uso dell'acqua e il riutilizzo è diventata una delle principali preoccupazioni, portando ad un imperativo urgente di sviluppare tecnologie efficaci e accessibili per il trattamento delle acque e delle acque reflue. I metodi tradizionali per il trattamento delle acque sono di solito basate su processi fisici e biologici, ma, purtroppo, alcuni inquinanti organici, classificati come bio-recalcitranti, non sono biodegradabili. In questo modo la fotocatalisi eterogenea può diventare una tecnologia efficace trattamento delle acque di eliminare gli inquinanti organici difficilmente ossidati mediante tecniche convenzionali.

La fotocatalisi rappresenta una delle principali sfide nel settore del trattamento e decontaminazione di acqua e aria, in quanto è in grado di lavorare a temperatura ambiente e pressione atmosferica. La fotocatalisi eterogenea è un processo catalitico che utilizza l'energia associata ad una sorgente di luce per attivare un catalizzatore con proprietà di semiconduttore. Il fotocatalizzatore usato più comune è il biossido di titanio (TiO_2), che è in grado di ossidare una vasta gamma di composti organici tossici in CO_2 e H_2O . Tuttavia, i seguenti importanti fattori limitano sia l'efficienza e l'attività di TiO_2 fotocatalitico:

a) il gap di banda di TiO_2 è 3,2 eV, cioè assorbe luce nella regione UV, in modo che solo una piccola parte (5%) della luce solare può essere utilizzato per un processo fotocatalitico. Questa è una grande limitazione nel suo uso come fotocatalizzatore per la conversione dell'energia solare in energia chimica;

b) come in tutti i semiconduttori, le coppie fotogenerate elettrone-lacuna subiscono una veloce ricombinazione in concorrenza con trasferimento di carica di specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore;

c) l'uso di reattori slurry limita le applicazioni industriali della fotocatalisi, poiché la necessaria separazione delle polveri di catalizzatore dopo le reazioni in fase liquida è fastidiosa e costosa.

In tale contesto, nel corso di questo progetto di dottorato diversi percorsi sono stati esplorati per andare al di là di queste limitazioni:

1. Per quanto riguarda l'uso di irradiazione di luce visibile, drogaggio con anioni appartenenti al blocco p è stato studiato negli ultimi anni per sensibilizzare TiO_2 verso la luce visibile, Tuttavia, il ruolo di droganti della titania come N, C, B, S, P, I e F non è ancora completamente chiarito. L'inserimento di droganti nella struttura cristallina del TiO_2 può indurre assorbimento della luce nella regione del visibile, ma aumenta anche la velocità di ricombinazione dei portatori di carica fotogenerati. Questo effetto diventa relativamente inferiore se la cristallinità della struttura di ossido è più elevata.

La nostra attenzione si è concentrata sull'azoto come drogante. Fotocatalizzatori a base di TiO_2 drogati con N sono stati preparati con il metodo sol gel, tramite idrolisi di titanio tetraisopropossido dalla soluzione di ammoniaca acquosa. Più in dettaglio, il processo è stato effettuata a 0°C per limitare l'evaporazione dell'ammoniaca a causa del carattere esotermico della reazione di idrolisi, e poi le polveri ottenute sono state essiccate e calcinate a 450°C . Il rapporto molare N/Ti e i tempi di calcinazione sono stati ottimizzati. Tutti i campioni sono stati caratterizzati da BET, assorbimento UV-vis, spettroscopia Raman, FTIR, SEM-EDAX, TEM e XRD. Gli effetti della quantità drogante sulle caratteristiche strutturali dei materiali drogate sono stati studiati sistematicamente in relazione alla loro attività fotocatalitica.

La degradazione fotocatalitica di blu di metilene (MB) in sospensione acquosa è stato impiegato come reazione test. Le migliori prestazioni fotocatalitico in presenza di irradiazione di luce visibile sono stati ottenuti con un rapporto molare N/Ti pari a 18,6 e per un tempo di calcinazione di 30 minuti. Il comportamento fotocatalitico del catalizzatore ottimizzato è stato esaminato ulteriormente in altre reazioni, cioè la degradazione di spiramicina, atrazina, arancio di metile e nell'inattivazione di E. coli.

E' anche importante evidenziare che tale fotocatalizzatore è stato anche in grado di ridurre la richiesta totale di ossigeno chimico (COD) di acque reflue altamente inquinate come reflui da conceria.

2. L'applicazione industriale di processi fotocatalitici è fortemente ostacolata dalla scarsa efficienza quantica delle reazioni fotocatalitiche. Pertanto, TiO_2 drogato con N è stato accoppiato con altri semiconduttori. In particolare, sono stati scelti fosfori basati su ZnS (ZSP). L'accoppiamento con ZSP non solo riduce il tasso di ricombinazione, ma migliora anche il trasferimento di fotoni all'interno del fotoreattore, perché ZSP emette, sotto eccitazione UVA, luce visibile centrata a 440nm, in grado di eccitare il catalizzatore.

Anche in questo caso è stato adottato un metodo sol-gel semplice e la quantità di N- TiO_2 sulla superficie della ZSP è stato ottimizzato. Tutti i campioni sono stati caratterizzati da BET, assorbimento UV-vis, spettroscopia Raman, FTIR, SEM-EDAX, TEM e XRD. Gli effetti di accoppiamento (N- TiO_2 / ZSP) sono stati studiati sistematicamente in relazione alla loro attività fotocatalitica. In particolare, l'attività fotocatalitica di N- TiO_2 / ZSP è stata inizialmente valutata per la rimozione di MB e di atrazina sotto irradiazione UVA. Il fotocatalizzatore N- TiO_2 / ZSP al 30% in peso di N- TiO_2 (30N- TiO_2 / ZSP) ha mostrato la più alta attività fotocatalitica per la rimozione di MB e atrazina.

Uno studio degli intermedi di reazione durante la rimozione fotocatalitica di atrazina è stato anche effettuato da analisi LC-QTOF e LC / MS / MS. La degradazione principalmente ha coinvolto la reazione di dealchilazione e catena alchilica ossidazione sia in presenza di 30N- TiO_2 / ZSP e ZSP. Si è trovato che la presenza di particelle di N- TiO_2 disperse sulla superficie ZSP ha comportato un cambiamento di selettività, abbassando il numero di intermedi formati durante l'irradiazione. È importante sottolineare che in presenza di ZSP non è stata osservata la formazione di acido cianurico. Questo studio dimostra chiaramente l'importanza di utilizzare ZSP come materiale di supporto per le nanoparticelle di N- TiO_2 .

3. Lo sviluppo di un reattore ottimizzato in configurazione a sospensione è stata poi eseguita. In questo caso, i risultati sperimentali sono stati condotti utilizzando diverse sorgenti luminose, quali LED bianchi, LED blu e lampade UV, con lo scopo di valutare l'efficienza del processo in diverse condizioni operative. Dai dati sperimentali raccolti è stato sviluppato un modello matematico semplificato di correlare la potenza assorbita dalla sorgente luminosa utilizzata, e le proprietà geometriche del reattore e delle sorgenti che emettono spettri con le prestazioni della reazione fotocatalitica. Questo modello matematico semplificato può rappresentare un valido strumento per progettare e ottimizzare i processi fotocatalitici per il trattamento delle acque reflue.

La limitazione dei processi fotocatalitici in reattori slurry è la bassa attività di N- TiO_2 in polvere, principalmente a causa dei fenomeni di aggregazione tra le nanoparticelle. Pertanto, per comprendere l'effetto di aggregazione, un agente disperdente è stato aggiunto alla sospensione di N- TiO_2 e è stata valutata l'influenza della granulometria sull'attività fotocatalitica. Il controllo della dispersione e aggregazione delle nanoparticelle è risultato fondamentale per sfruttare i vantaggi delle particelle N- TiO_2 nell'attività fotocatalitica: una granulometria inferiore ha aumentato la quantità di MB adsorbito sulla superficie del catalizzatore e migliorato l'attività fotocatalitica. In particolare, dopo 120 minuti di irradiazione di luce visibile, la degradazione di MB in presenza di agente disperdente era di circa 80%, nettamente superiore al valore (circa 50%) raggiunta senza il disperdente.

Inoltre, tenendo conto del problema relativo alla dispersione e schermatura della luce da parte del catalizzatore e l'accessibilità della superficie catalitica per i fotoni e i reagenti, un nuovo modo di ottenere un'elevata dispersione del fotocatalizzatore è stato anche studiato. Esso consiste nel disperdere in un supporto trasparente alla luce, permettendo la penetrazione della radiazione nel nucleo interno del fotocatalizzatore. In particolare, N- TiO_2 è stato disperso in polistirene sindiotattico trasparente in forma di aerogel monolitico (s-Ps), che, grazie alla sua elevata superficie specifica, consente una migliore dispersione dei catalizzatori, limitando fortemente i fenomeni di aggregazione che tipicamente si verificano quando il catalizzatore viene sospeso in soluzioni acquose. Queste caratteristiche aumentano l'attività fotocatalitica di N- TiO_2 .

4. Uno dei più importanti inconvenienti del processo fotocatalitico è che i fotocatalizzatori sono utilizzati in reattori slurry. Con questo tipo di reattore, i fotocatalizzatori devono essere recuperati

dall'acqua purificata dopo il trattamento, e il costo di questo stadio di separazione può anche invalidare economicamente questa tecnica. Con l'obiettivo di superare questa limitazione tecnica, il fotocatalizzatore N-TiO₂ è stato immobilizzato su sfere di vetro con il fine di progettare un letto fisso fotoreattore continuo. Per quanto riguarda i metodi riportati in letteratura per l'immobilizzazione di N-TiO₂ (principalmente effettuata tramite sputtering o deposizione chimica di vapore), il metodo sviluppato è un metodo sol-gel semplice che utilizza una soluzione acquosa di ammoniaca come unica fonte di dopaggio. È stato studiato l'effetto della temperatura di sintesi. La temperatura ottimale per l'immobilizzazione attraverso processo dip-coating è stata trovata a -20 ° C.

Per valutare l'attività fotocatalitica del fotocatalizzatore immobilizzato sono state condotte prove di decolorazione, di MB e del nero eriocromo (EBT), in un reattore discontinuo tradizionale. L'ottimizzazione di N-TiO₂ su sfere di vetro è stata inoltre studiata. Si è constatato che fino a quattro passaggi dip-coating, l'attività fotocatalitica aumentata. Inoltre, N-TiO₂ immobilizzato su sfere di vetro (NdTcg) può essere facilmente separato dalla miscela di reazione, e mantenendo eccellente attività fotocatalitica anche dopo quattro cicli. Infine, NdTcg ha mostrato una elevata attività fotocatalitica a decolorazione della MB e EBT sia sotto UV e visibile irradiazione di luce.

Il catalizzatore NdTcg strutturato ottimizzato è stato usato poi come base per la progettazione di un fotoreattore continuo a letto fisso.

Le caratteristiche geometriche del reattore sono state scelte per massimizzare l'esposizione del catalizzatore alla sorgente luminosa. La fluidodinamica del reattore letto impaccato è stata anche studiata a fondo. In particolare, le condizioni di ingresso del refluo al reattore sono state valutate in modo da avere una distribuzione uniforme della concentrazione dell'inquinante lungo il letto catalitico in assenza di reazione. Inoltre, un modello CFD (COMSOL Multiphysics 4.2a) è stato utilizzato per determinare la forma e la dimensione del supporto trasparente per N-TiO₂. Un modello cinetico di Langmuir-Hinshelwood stato applicato per stimare i parametri cinetici del catalizzatore, a partire dai dati sperimentali raccolti a diversi tempi di contatto. Al fine di semplificare il modello di distribuzione della luce all'interno del reattore, al posto del tradizionale LVRPA, è stata utilizzata l'equazione di Helmholtz con condizioni di Dirichlet. L'espressione cinetica, insieme alla distribuzione spaziale fotoni, è stata incorporata nel bilancio di massa per ottenere la distribuzione teorica della concentrazione di inquinanti nel reattore. Il modello matematico sviluppato permette di determinare le migliori condizioni di irraggiamento della fotoreattore per minimizzare il volume del reattore necessario per raggiungere la completa rimozione di inquinanti organici dalla fase liquida.