POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali elettrodici per processi elettrochimici di ossidazione avanzata nella potabilizzazione dell'acqua



Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidato

Marcela Ndoja

Marzo 2021

Indice

1.	INTRODUZIONE
2.	Nuove tecniche di potabilizzazione dell'acqua8
	2.1. La potabilizzazione dell'acqua
	2.2. La disinfezione dell'acqua11
	2.3. Processi elettrochimici di ossidazione avanzata12
	2.4. Individuazione analitica dei radicali OH \cdot 14
	2.5. Meccanismi di disinfezione di microorganismi patogeni16
3.	Elettrodi per processi elettro-ossidativi19
	3.1. Sovrapotenziale di formazione dell'ossigeno19
	3.2. Anodi attivi e anodi inattivi
	3.3. Anodi PbO ₂
	3.4. Anodi SnO ₂
	3.5. Anodi BDD
	3.6. Anodi TiO ₂ drogato e TiO ₂ sub-stechiometrico
	3.7.Confronto delle prestazioni
	3.7.1. Natura e concentrazione della specie contaminante
	3.7.2. Temperatura
	3.7.3. Influenza del pH
	3.7.4. Densità di corrente
	3.7.5. Efficienza energetica
	3.7.6. Elettrolita di supporto
	3.7.7. Aspetti cinetici
	3.7.8. Considerazioni sul trasporto di massa
	3.8. Subossido di Titanio: caratteristiche e metodi di produzione
	3.8.1. Reazione di riduzione carbotermica41
4.	Reattore di disinfezione elettrochimica
	4.1. Parametri tipici di una cella elettrolitica
	4.2. Modellazione della relazione corrente-voltaggio mediante l'utilizzo di Matlab 48
	4.3. Modellazione di un reattore per il trattamento dell'acqua contaminata con fenolo54
	4.3.1. Reagenti e cinetiche
	4.3.2. Simulazione del reattore mediante Aspen Plus
	4.3.3. Definizione delle caratteristiche elettrochimiche
	4.3.4. Risultati ottenuti

5.	Sezione sperimentale	
	5.1. Obiettivi	
	5.2. Sintesi delle polveri di subossido di titanio	
	5.3 Caratterizzazione chimico-fisica delle polveri	
	5.3.1. XRD (X-ray powder diffraction)	
	5.4. Caratterizzazione elettrochimica delle polveri	
	5.4.1. Preparazione dell'inchiostro	
	5.4.2. Cella elettrochimica a tre elettrodi	
	5.4.3. Voltammetria a scansione lineare (LSV)	
	5.4.4. Voltammetria ciclica (CV)	
	5.5. Risultati e discussione	
	5.5.1. Identificazione delle fasi presenti	
	5.5.2. Voltammetrie lineari	
	5.5.3 Voltammetrie cicliche	
6.	Conclusioni e sviluppi futuri	
Bibl	liografia	
Ring	graziamenti	93

1. INTRODUZIONE

Nel 2010 l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite ha riconosciuto ufficialmente l'acqua potabile e igienica come diritto umano uguale per tutti. Tutti hanno il diritto ad un'acqua sufficiente, continua, sicura, accettabile e fisicamente ed economicamente accessibile per uso personale e domestico [¹], ciononostante l'approvvigionamento all'acqua potabile è tuttora limitato a parte della popolazione.

L'utilizzo di sistemi di disinfezione classici che impiegano l'aggiunta di cloro come agente disinfettante, ha permesso nell'ultimo secolo una riduzione esponenziale della mortalità causata da malattie relative ad agenti patogeni presenti in acqua. I cambiamenti climatici occorsi negli ultimi anni hanno però provocato una variazione della disponibilità e della qualità delle sorgenti d'acqua. La riduzione dei volumi di neve e ghiaccio e l'aumento del tasso di evaporazione dei laghi e delle falde acquifere a causa dell'incremento della temperatura ambiente ha portato non solo ad una diminuzione della disponibilità, ma in alcuni casi anche ad un aumento delle concentrazioni di contaminanti dovuta alla ridotta diluizione. Inoltre, la temperatura atmosferica più elevata può provocare un aumento delle fioriture di cianobatteri e, di conseguenza, un aumento dei rischi dovuti a cianotossine e materia organica naturale presenti nelle sorgenti d'acqua.

L'acqua sempre più calda e meno ossigenata può anche portare a livelli più elevati di determinati metalli e fitoplancton per cui tali per cui in alcuni casi potrebbe essere necessario un trattamento aggiuntivo dell'acqua potabile. All'interno delle infrastrutture di distribuzione e stoccaggio, l'aumento delle temperature, soprattutto se combinato con flussi ridotti dell'acqua, può favorire le condizioni per la proliferazione di alcuni patogeni opportunisti mesofili, ad esempio *Naegleria fowleri*. Questi, solitamente controllati e ridotti da agenti disinfettanti quali il cloro, potrebbero non esserlo più dato che l'aumento delle temperature riduce la stabilità dei residui di cloro, aggravando quindi i problemi nel contenimento dei patogeni opportunistici. Oltre ciò, i sottoprodotti tossici generati durante i processi di disinfezione aumenteranno [²].

Gli impianti di trattamento dell'acqua si basano sul processo di clorazione per la rimozione di agenti patogeni. L'aggiunta di cloro effettuata come ultimo step prima della distribuzione dell'acqua potabile punta a garantire non solo la rimozione locale di virus e batteri, ma anche ad una loro rimozione durante la distribuzione in rete, dove tubazioni contaminate non controllate e punti stagnanti possono provocare un'ulteriore insorgenza di agenti patogeni. Per questo motivo la clorazione prevede un'aggiunta di cloro in eccesso rispetto alle quantità richieste, in modo da garantire un residuo costante che possa eventualmente agire, se necessario, a valle della disinfezione primaria.

Il residuo di cloro e il cloro in sé impiegato nella potabilizzazione dell'acqua ha portato negli ultimi anni a dibattiti riguardanti la sua efficacia e sicurezza durante le operazioni di disinfezione, soprattutto da quando, nel 1974 venne per la prima volta rilevata la presenza, in acque disinfettate con cloro, di cloroformio, sostanza prodotta dalla reazione di cloro con materia organica naturale e tossica per la salute umana, nonché cancerogena. Tale avvenimento ha portato allo svolgimento di studi che hanno rivelato la natura pericolosa del cloro come disinfettante, esso infatti può reagire con molte sostanze e provocare la nascita di numerosi sottoprodotti tossici, oltre a quello appena citato; il cloro non è sempre efficace contro tutti i microorganismi e inoltre è stato dimostrato che può provocare la lisciviazione del piombo presente in gran parte delle tubazioni di distribuzione dell'acqua [³].

Il contesto attuale appena descritto della potabilizzazione dell'acqua fa intuire la necessità da parte delle nazioni e quindi delle aziende fornitrici di acqua potabile di trovare strade alternative a quelle classiche.

Studi recenti hanno indagato su possibili metodologie alternative ai trattamenti classici dell'acqua e da essi è emerso che il percorso più promettente risulta essere l'impiego di tecnologie elettrochimiche, che fanno uso di energia elettrica per promuovere le reazioni di disinfezione. I processi elettrochimici impiegati per l'elettrocossidazione e l'elettrocoagulazione hanno le potenzialità di rappresentare sistemi ecosostenibili, compatti, sicuri, automatizzati e versatili per la potabilizzazione dell'acqua.

Questi sistemi elettrochimici sono in grado di ossidare sostanze pericolose e mirano a ridurre fino a rimuovere completamente l'apporto di cloro necessario nella disinfezione, rendendo così l'operazione sicura per la salute umana. Inoltre, tale tecnologia è in grado di essere completamente ecosostenibile, dal momento che l'energia elettrica richiesta può essere fornita dall'accoppiamento con sistemi fotovoltaici o turbine idroelettriche. Anche la gestione ed il controllo diventerebbe più vantaggioso, dato che sistemi di questo tipo possono essere completamente automatizzati e monitorati da remoto. Trattandosi materiali solidi immersi nell'acqua da disinfettare rappresentano sistemi più compatti e la teorica possibilità di essere costruiti in varie misure li rende versatili nell'impiego sia domestico che industriale.

La ricerca abbonda sempre di più sull'analisi di queste tecnologie, ma le realtà che fanno uso di sistemi elettrochimici per il trattamento dell'acqua potabile sono ancora esigue. Vi sono ancora alcuni problemi da affrontare prima di garantire l'applicazione di questi sistemi su larga scala, uno di questi è la scelta dei materiali più appropriati per l'elettro-disinfezione.

2. Nuove tecniche di potabilizzazione dell'acqua

2.1.La potabilizzazione dell'acqua

La potabilizzazione dell'acqua è un processo complesso che porta ad ottenere un'acqua che rientra entro determinati limiti di legge che ne tutelano l'approvvigionamento pubblico.

La Direttiva Europea (Direttiva del Consiglio 98/83 / CE, 1998) sulla qualità dell'acqua destinata al consumo umano prescrive gli standard per la qualità dell'acqua potabile, dell'acqua offerta in vendita in bottiglie o contenitori e dell'acqua per uso nelle imprese di produzione alimentare [⁴]. I suoi requisiti, recepiti in Italia con il Decreto legislativo 02 febbraio 2001, n. 31 [⁵], specificano due tipi di valori dei parametri, obbligatori e non obbligatori.

Gli standard obbligatori, che coinvolgono diversi parametri chimici e microbiologici per l'acqua di rete (riportati rispettivamente nelle Tabella 2.1 e Tabella 2.2), sono essenziali per la salute e l'ambiente e nell'ipotesi di mancato rispetto devono essere intraprese azioni correttive solo in caso di rischio per la salute pubblica.

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura
Acrilammide	0,1	μg/1
Antimonio	5	μg/1
Arsenico	10	μg/1
Benzene	1	μg/1
Benzo(a)pirene	0,01	μg/1
Boro	1	mg/l
Bromato	10	μg/1
Cadmio	5	μg/1
Cromo	50	μg/1
Rame	1	mg/l
Cianuro	50	μg/1
1.2 dicloroetano	3	μg/1
Epicioridrina	0,1	μg/1
Fluoruro	1,5	mg/l
Piombo	10	μg/1
Mercurio	1	μg/1
Nichel	20	μg/1
Nitrato (come NO3)	50	mg/l
Nitrito (come NO2)	0,5	mg/l

Tabella 2.1 Parametri chimici tratti dal decreto legislativo n. 31 del 02 febbraio 2001, attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano [5].

Antiparassitari	0,1	μg/l
Antiparassitari-Totale	0,5	μg/l
Idrocarburi policiclici aromatici	0,1	μg/l
Selenio	10	μg/l
Tetracloroetilene Tricioroetilene	10	μg/l
Trialometani-Totale	30	μg/l
Cloruro di vinile	0,5	μg/l
Clorito	700	μg/l
Vanadio	140	μg/l
Cromo esavalente	10	μg/l

Tabella 1.2 Parametri biologici tratti dal decreto legislativo n. 31 del 02 febbraio 2001, attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano [5]

Parametro	Valore di parametro (numero/100 ml)
Escherichia	0
coli (E. coli)	
Enterococchi	0

La composizione dell'acqua destinata alla potabilizzazione ed i relativi processi di potabilizzazione variano in base alla sorgente da cui l'acqua viene prelevata. Le sorgenti d'acqua più utilizzate per la distribuzione e l'imbottigliamento dell'acqua sono fiumi, laghi e falde acquifere. In questi, i contaminanti possono essere organici o inorganici e i più comuni sono:

- **Particelle sospese**: possono includere argilla, limo, materia organica e inorganica finemente suddivisa, composti organici solubili, plancton e altri organismi microscopici.
- **Componenti microbiologici**: ricoprono il ruolo di maggior responsabile dell'impatto dell'acqua potabile sulla salute pubblica. Possono provocare malattie infettive e parassitarie quali il colera, il tifo, la dissenteria, l'epatite e la schistosomiasi. Tra i principali batteri presenti in queste acque sono inclusi *Campylobacter, E. coli O157, Salmonella*. Altri virus includono il virus dell'epatite A, gli enterovirus, i rotavirus e gli adenovirus. I più importanti patogeni protozoi sono *Cryptosporidium* e *Giardia*.
- **Metalli**: è possibile rilevare la presenza di metalli in acqua quali il piombo (Pb), spesso dovuto alla corrosione degli impianti idrici di distribuzione dell'acqua in cui il piombo si trova; un altro metallo indesiderato, più per il suo effetto di modificazione di gusto, odore, colore dell'acqua che per i suoi effetti sulla salute, è il manganese (Mn), rilasciato

naturalmente nell'acqua corrente attraverso il contatto con rocce e sedimenti glaciali in condizioni acide. Si ricorda anche il semimetallo arsenico (As), presente in alcuni minerali e in grado di contaminare l'acqua che scorre su questi; l'arsenico è considerato pericoloso in quanto può provocare tumori alla pelle.

La sorgente e il livello di contaminazione dell'acqua da disinfettare influenzeranno i processi di trattamento necessari per il raggiungimento di un'acqua potabile conforme alle norme vigenti.

I sistemi pubblici e privati di potabilizzazione dell'acqua impiegano metodi diversi per il trattamento dell'acqua, che come già detto, variano in base alla sorgente e caratteristiche dell'acqua, nonché dalle norme vigenti nel territorio in cui viene effettuato il trattamento. Attualmente, le fasi per il trattamento delle acque superficiali includono alcuni passaggi comuni (riassunti nella Figura 2.1.1):

- La coagulazione e la flocculazione sono spesso i primi passi nel trattamento dell'acqua, questi permettono la rimozione di particelle dissolte in acqua tramite l'aggiunta in acqua di sostanze chimiche coagulanti e flocculanti che permettono l'aumento della massa e delle dimensioni delle particelle sospese consentendone la precipitazione.
- La sedimentazione è lo step successivo, che permette alle particelle coagulate di sedimentare e di essere rimosse dal fondo
- Filtrazione: l'acqua chiarificata proveniente dalle unità precedenti viene fatta passare attraverso filtri di specifici materiali (carbone attivo, sabbia) che riescono a trattenere alcune particelle dissolte e alcuni componenti organici
- Disinfezione: questo ultimo step ha come obiettivo la distruzione di componenti patogeni quali virus, batteri e parassiti e di lasciare un residuo di protezione per eventuali contaminazioni nella rete di distribuzione dell'acqua.

Figura 2.1.1 Schema delle principali operazioni svolte negli impianti di trattamento dell'acqua



2.2.La disinfezione dell'acqua

Nel presente lavoro di Tesi l'attenzione verrà riportata allo specifico step della disinfezione dell'acqua, che come già detto, tra i diversi passaggi che contribuiscono alla potabilizzazione dell'acqua, questo ha come scopo primario l'inattivazione e rimozione di contaminanti microbiologici patogeni.

I processi di disinfezione dell'acqua sono stati i principali responsabili della riduzione della mortalità e dell'insorgenza di malattie provocate dai contaminanti presenti in acqua durante tutto il secolo scorso. La tecnologia finora più consolidata è la disinfezione tramite clorazione: il cloro infatti risulta essere un efficace componente nella disattivazione di numerose specie patogene [⁶]. La sua efficacia è però contrastata da alcuni aspetti negativi, tra cui il sapore e l'odore sgradevoli provocati dall'addizione del cloro all'acqua, l'inefficacia su alcuni microrganismi (come *Cryptosporidium parvum, Escherichia coli, Campylobacter jejuni,* rotavirus) e la generazione di sottoprodotti di disinfezione potenzialmente tossici come trialometani, acidi aloacetici, dimetilnitrosamina[⁷].

Gli svantaggi provocati dalla disinfezione con clorazione hanno portato alla ricerca di possibili tecnologie alternative, tra cui emergono i processi di ossidazione avanzata (AOP). Tali processi fanno uso di diversi sistemi di reazione, ma hanno come caratteristica comune la produzione di radicali OH \cdot , specie estremamente reattive, in grado di attaccare una gran varietà di molecole organiche. I processi di ossidazione avanzata principali includono i processi Fenton, i processi fotocatalitici, i sistemi ad ozono e i sistemi di disinfezione con raggi UV [⁸].

I AOP sono tecnologie molto costose sia dal punto di vista capitale che operativo, inoltre possono presentare problemi di captazione dei radicali da parte di specie indesiderate e quindi una riduzione dell'efficienza. Ciononostante, i processi di ossidazione avanzata sono ampiamente utilizzati in quanto la produzione di radicali $OH \cdot$ come mezzo disinfettante garantisce una elevata rimozione di contaminanti resistenti ai trattamenti tradizionali. [⁹]

Recentemente è emersa una nuova tecnologia per la disinfezione dell'acqua: i processi elettrochimici di ossidazione avanzata (EAOP). In questi processi, come in quelli classici AOP, lo scopo è quello di produrre radicali OH· per la disinfezione, ma a differenza di quelli classici, i processi elettrochimici, come suggerisce il nome, producono specie ossidanti tramite sistemi elettrochimici.

I processi elettrochimici portano diversi vantaggi rispetto ai classici processi di ossidazione avanzata, tra cui il risparmio di additivi chimici, che in questo caso non sono necessari dal momento che la produzione dei radicali avviene direttamente per ossidazione dell'acqua (come riportato nell'equazione (2.2.1)) [¹⁰]:

$$H_2 0 \to 0H \cdot + H^+ + e^-$$
 (2.2.1)

Alcuni studi hanno inoltre dimostrato che i sistemi elettrochimici risultano essere più economici delle tecnologie AOP [¹¹].

Un altro aspetto vantaggioso portato dalla tecnologia elettrochimica è inoltre rappresentato dalla possibilità, in alcuni casi, di eliminare contaminanti resistenti ai radicali $OH \cdot$ tramite reazioni di trasferimento diretto di elettroni (DET). Questa reazione, riportata nell'equazione (2.2.2), consiste nel diretto trasferimento dell'elettrone dal contaminante (R), adsorbito sulla superficie dell'elettrodo, all'anodo [¹²].

$$R \rightarrow (R \cdot)^+ + e^- \qquad (2.2.2)$$

L'eliminazione dei contaminanti tramite ossidazione con radicali OH· può quindi essere applicata in combinazione alla disinfezione tramite trasferimento diretto di elettroni nei processi di trattamento elettrochimici.

Dati i potenziali aspetti positivi derivanti dall'utilizzo dei processi elettrochimici di ossidazione avanzata, negli ultimi anni sono stati effettuati svariati studi in merito a questa tecnologia.

2.3. Processi elettrochimici di ossidazione avanzata

Come detto al paragrafo precedente, negli ultimi anni, i processi elettrochimici di ossidazione avanzata stanno prendendo piede nella ricerca di metodi alternativi nei trattamenti dell'acqua potabile e delle acque reflue. Risultano ancora molto modeste le realtà industriali che impiegano questo tipo di tecnologia nel trattamento dell'acqua, specialmente nell'area della potabilizzazione dell'acqua. Lo slancio verso l'utilizzo di EAOP a livello industriale risulta ancora non immediato proprio a causa della elevata complicatezza di questi sistemi.

Come qualsiasi sistema elettrochimico, le celle EAOP, sono sistemi elettrolitici che sfruttano l'energia elettrica per far avvenire una reazione di ossidoriduzione agli elettrodi della cella. Questo sistema può essere efficacemente sintetizzato dalla Figura 2.3.1: un generatore di corrente impone il passaggio degli elettrodi tra l'anodo e il catodo, i quali sono immersi nell'elettrolita, che è rappresentato proprio dall'acqua da trattare con i relativi contaminanti. All'anodo avviene l'ossidazione, in particolare si auspica l'ossidazione dei contaminanti o dell'acqua a OH. Al catodo viene completata la reazione di ossidoriduzione tramite la riduzione dell'acqua a idrogeno [¹³].

Figura 2.3.1 Rappresentazione schematica di degradazione di microorganismi patogeni in una cella elettrochimica in cui l'anodo è responsabile della produzione di agenti disinfettanti.



Quello appena descritto rappresenta un sistema alquanto ideale, in realtà vi sono alcune criticità da tenere presenti:

- L'acqua presenta una bassa conduttività, quindi ostacola il trasferimento delle specie elettroattive.
- Il potenziale al quale si formano radicali OH· può, a seconda dell'anodo, essere molto vicino a quello a cui si produce O₂, specie inattiva nella degradazione di contaminanti, perciò indesiderata.
- Le specie OH· prodotte all'anodo hanno vita breve, si ricombinano in breve tempo.
- I contaminanti hanno una loro resistenza al trasferimento, quindi potrebbero non essere immediatamente disponibili in vicinanza dell'anodo, zona in cui aumenta la probabilità che questi possano essere degradati.
- La quantità dei radicali, e quindi il livello di degradazione, è influenzata dalla densità di corrente e dal potenziale.

Le criticità appena citate portano dunque ad un'analisi più approfondita della cella e alla ricerca delle scelte ingegneristiche più appropriate da prendere.

2.4. Individuazione analitica dei radicali OH·

Come evidenziato nei paragrafi precedenti, i radicali idrossilici OH· occupano un ruolo da protagonista nei processi elettrochimici di ossidazione, se per alcune tecnologie, come celle a combustibile PEM o batterie secondarie, la formazione di radicali OH· rappresenta un prodotto indesiderato da evitare, nell'ambito dell'ossidazione elettrochimica rappresenta invece il prodotto utile alla rimozione di inquinanti da massimizzare il più possibile. Per tale ragione è conveniente riuscire a quantificare i radicali prodotti e individuare i meccanismi di formazione e di reazione di questo componente in modo da poterlo sfruttare al massimo delle sue capacità.

I radicali idrossilici, che come già accennato precedentemente vengono a formarsi per ossidazione dell'acqua sotto determinati potenziali e tramite specifici materiali, presentano una reattività estremamente elevata e sono in grado di attaccare i composti organici provocandone una repentina degradazione in prodotti di reazione finali innocui per la salute umana [¹⁴].

L'aspetto negativo nell'operare con radicali $OH \cdot \dot{e}$ il fatto che questi abbiano una durata di vita estremamente breve, infatti è proprio la loro elevata reattività che li porta a ricombinarsi velocemente.

La breve durata dei radicali rappresenta un punto a sfavore nelle reazioni di disinfezione in quanto la loro disponibilità verso gli inquinanti sarà limitata, ma rappresenta anche un ostacolo nella loro individuazione e quantificazione analitica [¹⁵].

La determinazione analitica dei radicali OH· viene effettuata principalmente tramite due metodologie:

- Impiego di particolari specie chimiche trappole di spin in grado di reagire selettivamente con i radicali portando alla formazione per breve tempo di addotti individuati dall'utilizzo della spettroscopia di risonanza di spin degli elettroni (ESR).
- Utilizzo dei cosiddetti 'scavengers', ovvero sostanze sonda in grado di reagire selettivamente con radicali OH· dando prodotti che possono essere rilevati analiticamente tramite tecniche di cromatografia.

2.4.1. Analisi con trappole di spin

Le specie chimiche più efficaci come intercettatori di spin risultano essere i nitroni sostituiti (gruppi organici costituiti da un N-ossido di una imina), in particolare il DMPO (N-ossido 5,5dimetil-1-pirrolina) è la sostanza più diffusa vista la sua comprovata selettività verso i radicali idrossilici [¹⁶].

Questa tecnica presenta la criticità di rilevare in alcuni casi false presenze di radicali OH. L'addotto R-OH, formato in seguito all'attacco della sostanza sonda R verso il radicale, è ciò che viene rilevato dall'analisi ESR, ma tale addotto può venire a formarsi anche in seguito a reazioni alternative come quella che prevede una prima reazione di trasferimento elettronico diretto verso la specie R seguito da un attacco nucleofilo da parte dell'acqua come riportato nella reazione 2.4.1. Una reazione alternativa che porta all'addotto R-OH è il meccanismo di Forrester-Hepburn, che è esattamente l'opposto del meccanismo appena descritto ed è riportato nell'equazione 2.4.2 [¹⁷].

$$R \xrightarrow{-e^-} R^{+} \xrightarrow{+OH^-} R - OH$$
 (2.4.1)

$$R \xrightarrow{+OH^{-}} R - OH^{-} \xrightarrow{-e^{-}} R - OH$$
 (2.4.2)

L'ultima reazione, in particolare, può essere catalizzata dalla presenza nella soluzione di ioni metallici quali rame, ferro e cromo, il che porta a rendere questa tecnica analitica meno appropriata per l'analisi in acque superficiali o di scarico. Inoltre, prove elettrochimiche di voltammetria ciclica effettuate su elettrodi di platino per la rilevazione di radicali tramite trappole di spin hanno mostrato che i potenziali di picco si aggiravano tra 1,47 e 2,17 V (vs SHE) in presenza di solventi non acquosi come DMPO (Ep = 1,87 V) il che rende tali sonde non appropriate per analisi di radicali prodotti da processi elettrochimici [¹⁸,¹⁹].

Sebbene tale tecnica sia stata impiegata in diverse prove elettrochimiche di rilevamento di radicali OH \cdot , essa è stata parzialmente accantonata nell'ambito delle analisi di processi elettrochimici di ossidazione avanzata per i problemi appena descritti, rimane comunque molto diffusa nelle analisi di produzione di OH \cdot da processi biochimici e di ossidazione avanzata classica.

2.4.2. Analisi con scavengers

Le specie chimiche selettive verso i radicali idrossilici utilizzate come scavengers in questo tipo di analisi sono numerose e le più diffuse ed impiegate finora sono le seguenti: cumarina (COU), acido salicilico, 1,4-benzochinone (p-BQ), nitrosodimetilanilina (RNO), acido tereftalico, acido benzoico [²⁰].

Anche con questo metodo analitico si potranno avere problemi di scorretta intercettazione di radicali dovute alle reazioni 3 e 4 descritte al paragrafo precedente. Le specie scavengers potranno avere efficienze di rilevamento diverse, generalmente tali specie devono soddisfare determinati requisiti per poter essere considerati efficaci nel rilevamento dei radicali. Tali requisiti includono che lo scavenger:

- Sia solubile in acqua e nelle sue soluzioni
- Non vada in contro a reazioni di trasferimento elettronico diretto (ad esempio in prossimità della superficie dell'elettrodo)
- Riesca a reagire con i radicali a velocita controllate dalla diffusione
- Portino alla formazione di prodotti stabili rilevabili tramite metodi analitici convenzionali

Alcuni studi hanno confrontato le prestazioni degli scavengers più utilizzati nelle rilevazioni di OH. Jing & Chaplin [²¹] hanno evidenziato come scavengers quali l'acido salicilico, il luminolo, l'1-propanolo e il blu di metilene, non siano la scelta appropriata in quanto suscettibili alle reazioni di trasferimento elettronico diretto, poiché i loro potenziali di picco anodico erano inferiori al potenziale a cui il materiale in analisi (BDD) innescava reazioni DET. Dal medesimo studio nemmeno p-CBA, RNO e COU risultavano essere la scelta giusta poiché tendenti ad andare in contro a reazioni di trasferimento elettronico diretto e meccanismi di Forrester-Hepburn. L'acido tereftalico risultava essere lo scavenger più selettivo e quindi più

adeguato, il suo elevato potenziale redox (2,76 V vs SHE) lo rende infatti maggiormente resistente ad essere ridotto e al meccanismo di Forrester-Hepburn.

2.5. Meccanismi di disinfezione di microorganismi patogeni

Nell'analisi delle prestazioni di una cella EAOP, che verranno in seguito approfondite, è comune effettuare test in presenza di microorganismi patogeni, in modo da simulare le reali condizioni in cui dovrà operare il reattore. Per tale motivo risulta utile comprendere le modalità che stanno alla base della disinfezione di batteri, i meccanismi che entrano in gioco tra il microorganismo e l'agente disinfettante e le cinetiche coinvolte. Le reazioni di distruzione di organismi microbiologici sono infatti più complesse rispetto a quelle che coinvolgono sostanze chimiche.

I tre meccanismi principali di disattivazione di microorganismi patogeni sono:

- Distruzione o compromissione dell'organizzazione strutturale cellulare mediante l'attacco dei principali costituenti cellulari. Queto implica ad esempio distruggere la parete cellulare o compromettere le funzioni delle membrane semipermeabili
- Interferire con il metabolismo energetico del microorganismo attraverso substrati enzimatici in combinazione con gruppi protesici di enzimi, in modo da arrivare a rendere gli enzimi non funzionali
- Interferire con la biosintesi e la crescita dell'agente patogeno tentando di impedire i processi di sintesi delle proteine normali, degli acidi nucleici, dei coenzimi o della parete cellulare.

A seconda del tipo di disinfettante impiegato e dei microrganismi presenti in acqua, la realizzazione di uno dei precedenti meccanismi porta all'inattivazione del patogeno, ma in alcuni casi anche le combinazioni concomitanti di questi meccanismi possono essere responsabili della disinfezione dei patogeni.

Le specie chimiche utilizzate o comunque generate nella disinfezione dell'acqua sono in grado di svolgere anche altre funzioni, tra cui:

- Prevenzione della crescita di alghe in bacini di sedimentazione e filtri
- Eliminazione del gusto e degli odori attraverso l'ossidazione chimica
- Miglioramento dell'efficienza di coagulazione e filtrazione
- Ossidazione del ferro e del manganese
- Rimozione del colore

- Prevenzione della ricrescita nel sistema di distribuzione e mantenimento della stabilità biologica.

L'abilità a decolorare è spesso utilizzata in ricerca proprio come indice del fatto che si è in presenza di un componente dalle potenzialità disinfettanti.

Nei processi di trattamento dell'acqua, si ritiene che i fattori primari che controllano l'efficienza della disinfezione siano legate alle prestazioni dell'agente disinfettante, in particolare gli aspetti più importanti riguardano:

(1) La capacità del disinfettante di diffondersi attraverso la cellula e interferire con l'attività cellulare.

(2) La capacità del disinfettante di ossidare o rompere la parete cellulare.

2.5.1. Cinetiche della disinfezione di acque contenenti patogeni

Gran parte degli esperimenti presenti in letteratura, che puntano a degradare colonie di batteri presenti in acqua e ad analizzare l'efficienza di rimozione, riportano un andamento della degradazione di batteri nel tempo descrivibile dalla seguente reazione del primo ordine, per la prima volta osservata da Harriet Chick nel 1908:

$$ln\frac{N}{N_0} = -k \cdot t \quad (2.5.1)$$

dove:

N = concentrazione dell'organismo [- / m3]

 N_0 = concentrazione iniziale dell'organismo [- / m3]

t = tempo [s]

k = costante di velocità [1 / s]

L'andamento di tale modello risulta lineare negativo, proprio come rappresentato in Figura 2.5.1, che rappresenta i tipici andamenti ottenuti dai test di disinfezione di microorganismi.

La costante di velocità k varia in base al tipo di disinfettante, alla concentrazione del disinfettante, all'organismo da disinfettare e alla temperatura.

La velocità di disattivazione dipende da fattori come la capacità di penetrare attraverso la parete cellulare e il tempo necessario per penetrare nei centri vitali. Di conseguenza, ogni specie di microrganismo avrà una sensibilità diversa per ogni tipo di disinfettante.

Figura 2.5.1 Esempio di curve seguenti l'andamento del prim'ordine descritto dalla relazione Harriet Chick



Per interpretare tale modello, è necessario prendere in considerazione un fattore rappresentante la rimozione sostanziale dei microrganismi richiesta nella disinfezione, che tipicamente è conosciuta come *log-removal value* (LRV). L'efficienza della disinfezione è quindi riportata in termini di rapporto tra i microrganismi inattivati rispetto al numero di microorganismi iniziale, come riportato nella seguente equazione ():

$$LRV = log_{10} \frac{quantità di microorganismi finale}{quantità di microorganismi iniziale} (2.5.2)$$

Ed in particolare la rimozione del 99% è espressa come 2 log-removal mentre la rimozione del 99,99% è indicata come 4 log-removal [²²].

Di conseguenza, riprendendo il modello di Harriet Chick, secondo la relazione (2.5.1), ipotizzando una concentrazione di disinfettante costante, è possibile ottenere un raddoppio del *log-removal* ad un tempo di contatto doppio.

Dallo stesso modello risulta invece impossibile raggiungere una disattivazione completa del microorganismo.

3. Elettrodi per processi elettro-ossidativi

La scelta del giusto elettrodo in una cella di disinfezione elettrochimica è alla base delle attuali ricerche in questo ambito. In particolare, la difficoltà ricade sulla scelta del materiale anodico, che sarà il principale responsabile della produzione di radicali utili alla disinfezione. Per questo motivo, in questa sezione verrà fatta un'analisi più approfondita dei principali anodi finora testati nell'ambito della ricerca.

3.1. Sovrapotenziale di formazione dell'ossigeno

Il meccanismo alla base delle reazioni di ossidazione di componenti organici, che permette la produzione di radicali liberi OH, si ritiene essere un meccanismo intermedio all'evoluzione dell'acqua ad ossigeno (O₂). Di conseguenza, un primo requisito richiesto per gli elettrodi EAOP è di presentare un certo sovrapotenziale rispetto alla formazione di ossigeno libero che consenta di ridurre al minimo la formazione di ossigeno e di massimizzare la formazione di componenti ossidativi. Per spiegare più efficacemente tale concetto, nel seguito sono riportate rispettivamente la Tabella 3.1.1 contenente i potenziali di evoluzione dell'ossigeno per i principali anodi EAOP e la Tabella 3.1.2 riportante le principali specie ossidanti tipicamente coinvolte nella disinfezione dell'acqua e i rispettivi potenziali standard di formazione.

Materiale dell'anodo	Potenziale di evoluzione dell'O2 (V vs SHE)
RuO ₂	1,4–1,7
IrO ₂	1,5–1,8
Pt	1,6–1,9
Grafite	1,7
Ebonex® (Ti ₄ O ₇)	1,7–1,8
PbO ₂	1,8–2,0
SnO ₂	1,9–2,2
BDD	2,2–2,6

Tabella 3.1.1 Dati relativi ai potenziali di formazione dell'ossigeno per i principali anodi utilizzati nei processi elettrochimici di ossidazione avanzata

Tabella 3.1.2 Principali specie ossidanti attive nella disinfezione e rispettivi potenziali standard di formazione.

Specie ossidanti	Potenziale di formazione (V)
H_2O/O_2	1,23
$H_2O/\bullet OH$	2,73
O ₂ /O ₃	2,07
SO4 ²⁻ /S2O8 ²⁻	2,01

H_2O/H_2O_2	1,77
C1 ⁻ /C1O ₂ ⁻	1,57
Cl ⁻ /Cl ₂	1,36

Come si coglie dalle Tabelle 3.1.1 e 3.1.2, l'attività anodica risulta influenzato dal potenziale in eccesso rispetto alla formazione dell'ossigeno. Si osserva quindi che elettrodi come IrO₂, Pt e grafite riportano potenziali appena al di sopra del potenziale di formazione dell'ossigeno, ciò suggerisce che per ottenere un'ossidazione efficace degli inquinanti mediante questi anodi, è necessario operare a densità di corrente molto basse oppure in presenza di alte concentrazioni di specie quali cloruri. Quando invece la densità di corrente è elevata, si prevede una riduzione significativa dell'efficienza di corrente dovuta al consumo di parte di questa per la produzione di ossigeno.

Materiali quali diamante drogato con boro (BDD), biossido di stagno e Ti₄O₇ presentano un sovrapotenziale rispetto alla formazione dell'ossigeno più evidente. Di conseguenza, sulla superficie di questi materiali è possibile far avvenire l'ossidazione a densità di corrente significativamente più elevate, con una notevole riduzione del consumo di corrente per la produzione competitiva di ossigeno. Questo porta alla realizzazione di un processo efficace ed efficiente.

3.2. Anodi attivi e anodi inattivi

Gli anodi EAOP individuati finora sono suddivisibili in due tipi: anodi attivi e anodi inattivi [23]. Gli anodi attivi, come Pt, IrO2, variano ciclicamente il proprio stato di ossidazione durante le reazioni elettrochimiche come riportato nella seguente equazione (3.1):

$$M^{n}[OH \cdot] \to M^{n+1}O + H^{+} + e^{-}$$
 (3.1)

Dove M^n [] rappresenta un sito sulla superficie dell'elettrodo con stato di ossidazione n e M^n [OH·] identifica un radicale OH· fisicamente adsorbito sulla superficie. Negli elettrodi attivi vi è una forte interazione tra sito dell'elettrodo (M) e radicale idrossilico, inoltre la formazione di questi radicali è piuttosto bassa e l'ossidazione dei contaminanti organici (R) avviene perlopiù attraverso reazioni di trasferimento dell'ossigeno (come mostrato nell'equazione 3.2), che consentono il ripristino dello stato di ossidazione del sito anodico. Inoltre, la ridotta produzione di radicali idrossilici può portare in alcuni casi ad una ossidazione incompleta del contaminante.

$$M^{n+1}O \rightarrow M^n[] + RO$$
 (3.2)

Gli anodi inattivi non cambiano il proprio stato di ossidazione e, in seguito alla reazione con l'acqua, sulla loro superficie si adsorbono radicali idrossilici con cui hanno interazioni deboli. Tale processo è riassunto nell'equazione (3.3):

$$M^{n}[] + H_{2}O \rightarrow M^{n}[OH \cdot] + H^{+} + e^{-} (3.3)$$

In questo caso l'ossidazione delle specie organiche avviene direttamente mediante radicali OH, come riportato in equazione (3.4) e può portare a prodotti di ossidazione completa come CO₂.

$$M(OH \cdot) + R \rightarrow M + rCO_2 + sH_2O + H^+ + e^- (3.4)$$

Le considerazioni appena effettuate possono essere sintetizzate nella Figura 3.2.1.

Figura 3.2.1 Schema dell'elettroossidazione anodica di composti organici con contemporanea evoluzione di ossigeno su anodi non attivi (reazioni a, b ed e) e su anodi attivi (reazioni a, c, d ed f). (a) Formazione di radicali OH⁺; (b) formazione dell'ossigeno tramite ossidazione elettrochimica dei radicali idrossilici; (c) formazione dell'ossido di metallo superiore, MO; (d) evoluzione dell'ossigeno per decomposizione chimica dell'ossido metallico superiore; (e) ossidazione elettrochimica del composto organico tramite radicali OH⁺; (f) conversione elettrochimica del composto organico mediante l'ossido di metallo superiore.



La suddivisione tra elettrodi attivi ed inattivi non è netta, in quanto diversi anodi possono presentare comportamenti intermedi, ma si può affermare che gli elettrodi utilizzati per processi elettrochimici di ossidazione avanzata siano quelli inattivi. I più efficaci sono PbO₂, SnO₂ drogato, BDD e TiO₂ sub-stechiometrico e drogato.

Nei paragrafi successivi saranno descritti gli elettrodi appena citati, verranno analizzati i vantaggi e le criticità riportate dalle esperienze di impiego di questi materiali ed infine saranno confrontate le prestazioni.

3.3. Anodi PbO₂

Gli elettrodi al biossido di piombo (PbO₂) hanno caratteristiche che li portano ad essere un buon partito come anodi nella disinfezione dell'acqua dal momento che questo materiale è facile da ottenere, economico, chimicamente stabile, presenta un'elevata area superficiale ed un'alta conducibilità, oltre al fatto che, come già riportato in Tabella 3.1.1, presenta un elevato potenziale di evoluzione dell'ossigeno[²⁵].

Molti studi hanno analizzato le prestazioni del PbO₂ supportato su diversi materiali come Ti o Ta [²⁴,²⁹] e dopato con altri, come Fe, F, Co [²⁵]. Questi ultimi hanno la principale finalità di variare la struttura cristallina del PbO₂ riducendone la dimensione dei grani e portando quindi ad una maggiore superficie elettroattiva e, di conseguenza, ad una migliore prestazione elettrochimica; in altri casi però, come nello studio di Zhao et Al. [²⁶] si è osservato che usando resine al fluoro come dopante, si ha un interessante incremento del potenziale di formazione dell'ossigeno.

Nonostante il meccanismo di formazione dei radicali sulla superficie degli anodi PbO₂ sia tuttora sconosciuto, questi anodi sono comunque stati tra i primi elettrodi testati nell'elettroossidazione che hanno manifestato la capacità di produrre radicali OH· in grado di ossidare contaminanti. Per questo motivo, il PbO₂ è stato sottoposto a numerose prove di elettroossidazione di una gran varietà di contaminanti e le sue prestazioni sono state inoltre confrontate con quelle di altri materiali: per gran parte dei contaminanti, il PbO₂ risultava più efficace di altri anodi in termini di efficienza di degradazione e secondo solo al BDD [²⁷,²⁸,²⁹].

Nonostante le efficaci prestazioni manifestate dagli anodi al biossido di piombo durante l'elettroossidazione, questo materiale presenta un rilevante aspetto negativo che ne limita fortemente l'applicazione. Il PbO₂ può infatti subire lisciviazione e rilasciare ioni Pb²⁺ in soluzione (soprattutto se questa è basica o se non contiene ioni zolfo disciolti) provocando una pericolosa contaminazione dell'acqua. Il Pb²⁺ è infatti estremamente tossico perciò la sua concentrazione è regolamentata in ogni norma: in Europa ad esempio la WHO ne limita la concentrazione a 10 µg L⁻¹, in America l'EPA (Environmental Protection Agency) pone il limite a 15 µg L⁻¹.

Queste considerazioni hanno ridotto negli ultimi anni l'interesse verso gli anodi PbO₂ sia in campo di trattamento di acque reflue, sia soprattutto in ambito di potabilizzazione dell'acqua, per tale motivo, nel presente lavoro, non sono stati fatti ulteriori approfondimenti in merito alle sue prestazioni.

3.4. Anodi SnO₂

 SnO_2 è un semiconduttore che risulta avere un'elevata resistività a temperatura ambiente, per questo motivo esso non può essere utilizzato allo stato puro come elettrodo. Ciononostante, la sua conduttività può essere incrementata se drogato con determinate specie quali Ar, B, Bi, Cl, F, P o specialmente con Sb, questo componente infatti risulta essere il più utilizzato nei processi elettrochimici [³⁰].

L'ossido di stagno drogato con antimonio è stato utilizzato come elettrodo in numerosi studi, Kotz et Al. [³¹] furono tra i primi ad impiegarlo applicato su supporti metallici a base di titanio per il trattamento di acque reflue e per un suo confronto delle prestazioni con elettrodi al Pt. Dalle prove è risultata una rimozione totale del TOC di molte sostanze organiche (tra cui fenolo, acido benzoico, acido maleico ed altri) oltre che a un'efficienza media cinque volte superiore a quella degli elettrodi al platino.

Molti altri studi hanno analizzato e provato il potenziale del SnO_2 nella disinfezione di contaminanti presenti nelle acque di scarico, facendo emergere come la loro rimozione si concentri soprattutto nella zona della superficie dell'elettrodo, dove si ha l'accumulo dei radicali OH· prodotti.

Un aspetto che gioca a sfavore di questi elettrodi e motivo per cui essi non sono disponibili commercialmente, è la loro breve durata di servizio; questo ha portato ad un maggiore impegno nella ricerca per migliorarne la durata. La disattivazione degli anodi SnO_2 avviene principalmente tramite due meccanismi: il primo è dovuto alla formazione sulla superficie esterna dell'elettrodo di uno strato non conduttivo di idrossido di stagno; il secondo meccanismo è causato dalla passivazione del Ti presente nel supporto del SnO_2 che porta alla delaminazione di quest'ultimo. Diversi studi hanno dimostrato che un metodo per allungare la durata di vita dell'elettrodo consiste nell'applicare uno strato di IrO_2 tra il substrato di titanio e il rivestimento di SnO_2 -Sb₂O₅: l'applicazione di questo strato comporta l'instaurazione di una struttura isomorfa di IrO_2 con TiO_2 e SnO_2 che permette una riduzione della disattivazione dell'elettrodo aumentandone la durata di fino a due ordini di grandezza in più. La deposizione dello strato di IrO_2 influenza anche il potenziale a cui si ha l'evoluzione dell'ossigeno, in particolare si ha che più lo strato di iridio è spesso, minore risulta il potenziale di formazione di O_2 [³²,³³].

Gli anodi SnO₂ drogati con antimonio, che come riportato in Tabella 3.1.1, hanno un potenziale di evoluzione all'ossigeno che si aggira attorno a 1,9 V (vs SHE) complessivamente presentano buone prestazioni nel trattamento dell'acqua contaminata inoltre, i materiali che li compongono e la loro realizzazione portano l'ulteriore vantaggio di essere economici, negli ultimi anni però è emerso in alcuni casi scetticismo riguardo all'utilizzo dell'Sb, in quanto questa sostanza è considerata tossica e la sua presenza e fortemente limitata nelle acque potabili ($5 \mu g/L$). Questo problema è stato contenuto dal punto di vista del rilascio di Sb in acqua tramite gli studi effettuati per l'aumento della resistenza degli elettrodi SnO₂-Sb₂O₅; altri studi, tuttora in corso, hanno invece optato per una sostituzione dell'antimonio proponendo l'utilizzo di altre specie droganti [³⁴].

3.5.Anodi BDD

Il materiale maggiormente studiato nell'ultimo decennio per la realizzazione di anodi per processi elettrochimici di disinfezione dell'acqua è il Boron Droped Diamond (BDD), ovvero diamante drogato con boro.

La resistenza meccanica, la durezza, l'elevata mobilità elettronica e l'inerzia chimica sono solo alcune delle vantaggiose proprietà che presenta il diamante, il quale è generalmente reso conduttivo tramite il drogaggio con boro. I film diamantati sono solitamente costruiti su supporti metallici, come silicio, tungsteno, molibdeno, titanio, niobio, tantalio o carbonio vetroso, tramite deposizione chimica da vapore (CVD, chemical vapor deposition) assistita da energia (plasma o filamento caldo), tecnologia relativamente economica [³⁵].

La concentrazione di boro nello strato di diamante può variare ed è generalmente espressa come rapporto B:C, di solito variabile tra 1000 e 10000 ppm. Gli atomi di boro si legano al reticolo cristallino del diamante andandone a sostituire gli atomi di C, dando origine ad un semiconduttore estrinseco (di tipo p) in cui, a causa del consumo di un elettrone in più per consentire il legame chimico con il drogante, si ha la formazione di lacune aggiuntive. Aumentando il livello di concentrazione di boro si ha il passaggio del BDD dall'essere semiconduttore ad avere proprietà conduttive di un semi-metallo (con resistività minori di 0,1 Ω cm) [³⁶].

Per quanto riguarda il substrato degli elettrodi BDD, la scelta del giusto supporto rappresenta un aspetto critico per questi anodi, infatti, nonostante l'ibridazione sp³ degli atomi di conferisca al BDD un'elevata stabilità durante la polarizzazione anodica, questi elettrodi risultano comunque suscettibili a fenomeni di delaminazione dal substrato. Nella scelta del substrato più appropriato occorre considerare non solo le proprietà del substrato stesso, ma anche l'accoppiamento dei coefficienti di espansione termica dei materiali. Un accoppiamento del BDD con un materiale avente coefficiente di espansione termica molto diverso rispetto a quello del BDD potrebbe causare difetti nella struttura che permettono la permeazione dell'elettrolita attraverso il film elettrodico, portando alla corrosione del substrato. La scelta del substrato in questi termini si deve orientare verso metalli il cui ossido è più denso del metallo puro, ovvero il cui coefficienti di espansione termica diminuiscono dal metallo al suo ossido corrispondente ³⁷]. I materiali che soddisfano questo requisito sono il Si e il Ta, il silicio, testato in diversi studi, ha riportato però una elevata fragilità oltre che ad una bassa conduttività elettrica, dall'altro lato il tantalio è un materiale alquanto costoso. Il Ni, W e Ti sono stati utilizzati in test elettrochimici e nonostante le buone prestazioni, hanno comunque riportato problemi di delaminazione per i motivi sopracitati. Silicio, tantalio, niobio e tungsteno hanno inoltre la grande limitazione di non essere materiali appropriati per impieghi su scala industriale [³⁸].

Complessivamente il titanio risulta essere il miglior compromesso nella scelta del substrato data la sua buona conduttività, resistenza meccanica e alla corrosione e il suo costo basso; è quindi proprio su questo substrato che gli studi stanno procedendo maggiormente ed in alcuni di questi si è ulteriormente proposta l'inclusione di Si oltre al Ti [³⁹].

Gli elettrodi BDD sono stati e sono attualmente impiegati negli studi per la disinfezione di inquinanti nelle acque di scarico e superficiali; questi anodi sono inoltre stati confrontati con le prestazioni degli altri anodi EAOP, quali SnO₂, PbO₂, RuO₂ e IrO₂. In tutti gli esperimenti è risultato che il BDD avesse prestazioni migliori sia in termini di velocità di ossidazione che di efficienza di corrente elettrica.

Tali ottime prestazioni vennero inizialmente spiegate da Comninellis et Al. [⁴⁰] tramite la presenza di un 'gabbia' di reazione, ovvero una zona in prossimità della superficie dell'anodo, e quindi non solo limitata alla superficie stessa, in cui si ha la presenza e l'azione dei radicali OH. Questi risultano infatti solo debolmente adsorbiti sulla superficie inerte del BDD e quindi più propensi ad agire verso l'ossidazione di componenti organici.

L'efficacia dei radicali OH· prodotti da elettrodi BDD ha portato ad approfondire gli studi sui meccanismi di formazione dei radicali su queste superfici anodiche. In particolare, è stato dimostrato che il trasferimento di carica sulla superficie dell'anodo è fortemente influenzata dalla presenza di determinati gruppi funzionali superficiali.

Analisi con spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) hanno confermato che tali gruppi hanno inizialmente tutti terminali ad idrogeno (=CH2, =C-H), successivamente, in seguito alla polarizzazione anodica risultano essere tutti gruppi ossigenati: -COOH, =C-OH, =C=O, come schematizzato in Figura 3.5.1. Tali gruppi si possono generare lungo il piano cristallino o in corrispondenza dei bordi o dei difetti della struttura cristallina. Durante l'impiego dell'elettrodo, i gruppi funzionali ossigenati possono ulteriormente essere ossidati, producendo radicali di carbonio (=C·) e siti di radicali idrossilici deprotonati (=C-O·) i quali presentano radicali che sono considerati essere attivi durante l'ossidazione di sostanze. In aggiunta, risultati sperimentali, confermati anche da calcoli DFT (density functional theory), hanno evidenziato che il potenziale richiesto per l'ossidazione senza attivazione dell'acqua per formare radicali OH· diminuisce da 2,74 V (vs SHE) a 2,29 V in presenza di gruppi funzionali ossigenati (=C=O e =C-O·) [⁴¹, ⁴²].

Figura 3.5.1 Principali gruppi funzionali superficiali presenti su elettrodi BDD. A sinistra idrogenati e a destra ossidati



Nel complesso gli elettrodi BDD sono considerati i migliori anodi EAOP, in quanto in grado di degradare un vasto numero di contaminanti richiedendo un consumo energetico relativamente basso. I materiali e metodi per la costruzione di questi elettrodi portano però lo svantaggio di essere costosi e non adatti alla realizzazione di scale-up per impianti in larga scala. Commercialmente si può citare l'azienda tedesca CONDIAS®, attualmente una delle poche e più diffuse aziende fornitrici di questo materiale, che con il loro DIACHEM®, elettrodo BDD, a base di Nb (Ta, Si, grafite, ceramica conduttiva), realizza impianti di trattamento dell'acqua che arrivano fino a 15 m³/h di portata trattabile.

3.6. Anodi TiO₂ drogato e TiO₂ sub-stechiometrico

Il titanio si trova in natura come biossido di titanio (TiO₂) ed è un materiale molto poco conduttivo ($10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$); se la struttura cristallina dell'ossido di titanio viene modificata tramite drogaggio di determinati componenti o tramite formazione di lacune di ossigeno, il materiale che si ottiene può modificare drasticamente la sua conducibilità elettrica. Materiali di questo tipo sono stati scoperti recentemente, infatti gli studi in merito all'impiego di questi

materiali, specialmente in ambito di elettro-disinfezione, sono ancora poco abbondanti e tuttora in corso.

Il titanio può raggiungere diverse fasi stabili di ossidazione substechiometrica, tali fasi sono note come fasi Magnéli di TiO₂ e possono avere la seguente composizione: Ti_nO2_{n-1} (3<n<10). Alcuni studi hanno dimostrato che la conduttività di queste fasi può variare molto, raggiungendo il massimo valore di conduttività con la fase Ti₄O₇ (fino a 416 Ω^{-1} cm⁻¹) e una buona conduttività anche con Ti₅O₉. L'ottenimento di queste fasi non è semplice e richiede di sottoporre il TiO₂ a temperature maggiori di 1000°C e comporta spesso la produzione di fasi non pure: ad esempio, l'ottenimento della fase Ti₄O₇ significa produrre la fase di TiO₂ più conduttiva, ma spesso tale fase presenta impurità date dalla presenza di altre fasi che ne diminuiscono, a volte esponenzialmente, la conduttività.

Il Ti₄O₇ è commercialmente registrato e noto come Ebonex \mathbb{R} ed è stato finora impiegato solo su scala di laboratorio, soprattutto come protezione catodica. Tale materiale ceramico presenta infatti un'elevata resistenza alla corrosione ed ha trovato interesse anche in tecnologie come celle a combustibile, catalizzatori e batterie.

Il Ti₄O₇ è stato recentemente testato per processi elettrochimici di ossidazione avanzata ed ha mostrato l'abilità di produrre radicali idrossilici, quindi è stato ulteriormente testato per confrontarne le prestazioni con gli elettrodi EAOP esistenti e in alcuni casi si è riscontrata un'efficienza di disinfezione maggiore di quella di BDD.

Alcuni studi hanno riportato il problema della passivazione della superficie degli elettrodi Ti_4O_7 ; essendo i subossidi di titanio carenti di ossigeno, possono infatti reincorporare l'ossigeno nella struttura in seguito alla polarizzazione anodica creando un rivestimento passivante di TiO_2 , ostacolo per i processi di elettro-ossidazione. Le esperienze al riguardo sono contrastanti tra i diversi studi effettuati, alcuni di essi riportano risultati di analisi di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) che dimostrano la formazione dello strato passivante per potenziali relativamente bassi di polarizzazione anodica (1.6 V vs SHE); altri studi confermano la reversibilità dello strato passivante alla polarizzazione catodica; mentre ulteriori analisi ne confermano invece l'irreversibilità. Tale problema richiede in ogni caso studi più approfonditi, attualmente in corso, poiché generalmente il TiO_2 , che impedirebbe lo svolgimento delle reazioni di ossidazione delle sostanze presenti in acqua, è in grado di essere ridotto solo a temperature molto elevate.

Anche il drogaggio del biossido di titanio con determinate specie può portare ad un incremento del livello di conduttività. In particolare, il metallo di transizione Nb è noto come componente di drogaggio dell'ossido di titanio, che insieme portano all'ottenimento di un materiale altamente conducibile.

Drogando con niobio il biossido di titanio rutilo si ottiene il materiale noto come NDR, studiato in ambito elettrochimico per applicazioni in tecnologie come celle a combustibile, celle fotovoltaiche, batterie e water splitting. Gli ossidi NDR ($Ti_{1-x}Nb_xO_2$, 0 < x < 0,8) hanno conducibilità elettrica paragonabile a quella del Ti_4O_7 , ma rispetto a questi portano il vantaggio di essere meno suscettibili all'usura in quanto le loro trascurabili deficienze anioniche li rende più resistenti all'ossidazione. Nonostante l'NDR appaia un potenziale materiale per processi elettrochimici di ossidazione avanzata, non esistono test recenti in merito alle prestazioni di questo materiale come anodo nel trattamento di acque inquinate.

3.7. Confronto delle prestazioni

Per una comprensione più approfondita delle prestazioni effettive che i materiali appena descritti possono avere e per un'analisi delle variabili in gioco nei processi elettrochimici di ossidazione avanzata, sono stati presi in considerazione recenti studi effettuati sulla disinfezione di contaminanti comunemente ritrovabili nelle acque di scarico o superficiale utilizzando specifici anodi per la reazione elettrochimica. Tali documenti sono stati analizzati, ne sono stati riportati i principali e significativi risultati e ne sono state dedotte osservazioni a livello generale.

Procedendo in tale maniera, il presente lavoro di Tesi aspira, in questo capitolo, a fornire un quadro efficace dei processi elettrochimici di ossidazione avanzata e degli anodi EAOP analizzando diversi aspetti e parametri coinvolti in essi.

I materiali presi in considerazione tra gli studi qui confrontati sono il Boron Doped Diamond, il Ti₄O₇ e lo stagno drogato con antimonio.

3.7.1. Natura e concentrazione della specie contaminante

Nell'operazione di confronto delle prestazioni risultanti dalle prove effettuate presenti in letteratura, è importante sottolineare l'importanza della natura e della concentrazione iniziale del contaminante che viene trattato.

Per tutti gli esperimenti EAOP, è intuitivo pensare che le soluzioni contenenti una maggiore concentrazione iniziale di sostanze contaminanti necessiteranno tempi di trattamento più lunghi per raggiungere un determinato livello di degradazione. Questo aspetto determina conseguentemente, nei risultati presenti in letteratura, un raggiungimento di percentuali o efficienze di rimozione inferiori quando le concentrazioni iniziali del contaminante sono maggiori.

Inoltre, dall'altro lato si potranno ottenere risultati di maggiore rimozione di quantità di inquinanti per unità di tempo, ovvero maggiori velocità della reazione di degradazione, quando la concentrazione iniziale del contaminante è più elevata. Questo fenomeno può essere attribuito ad una più rapida ossidazione delle sostanze inquinanti mediante radicali OH·, per cui una maggiore concentrazione iniziale della specie organica permetterà l'inibizione delle reazioni parassitarie parallele quali la ricombinazione dei radicali ad ossigeno. Allo stesso tempo la concentrazione iniziale potrebbe avere influenza sulle cinetiche di reazione. Nonostante sia previsto che i valori delle costanti cinetiche delle reazioni siano indipendenti dalla concentrazione iniziale del substrato, si è comunque osservato in alcuni casi una variazione di questa al variare della concentrazione iniziale del substrato.

Anche la natura della specie contaminante presa in considerazione nelle prove sperimentali può avere un'influenza sulla deduzione delle prestazioni di un certo tipo di elettrodo. Generalmente, sono presenti numerose prove effettuate su numerosi tipi di contaminanti. Si possono distinguere test di anodi per scopi di trattamento delle acque di scarico quando i contaminanti sono specie chimiche come pesticidi, residui farmaceutici o sostanze di rilascio tipiche da

ambienti domestici, mentre un altro gruppo di test riguarda la disinfezione di acque superficiali quando la degradazione viene effettuata su soluzioni batteriche.

In ambito di disinfezione dell'acqua i test maggiormente utili e più vicini allo scopo che questa tecnologia si pone sono quelli effettuati in presenza di cariche batteriche.

In prima analisi è possibile notare che non sono riportate prestazioni di Ti₄O₇ eseguite su microorganismi, questo perché la letteratura ne è ancora priva. Questo fatto permette quindi di intuire che per avere una migliore panoramica di questo materiale nell'ottica del suo utilizzo nella potabilizzazione dell'acqua sarà necessario testarlo con componenti più simili a quelle presenti nelle acque superficiali, come batteri. Le prove effettuate con questo materiale sono state fatte su acque contaminate con sostanze nocive tipicamente presenti in acque di scarico. Tra questi troviamo l'acido perfluoroottanoico (PFOA), l'acido perfluoroottansolfonico (PFOS) e il fenolo.

3.7.2. Temperatura

Visti gli scopi previsti dalle operazioni di trattamento delle acque di scarico o superficiali, la temperatura non è un parametro preso in considerazione. Infatti, nonostante una maggiore temperatura può portare ad una positiva influenza sul trasferimento di massa da e verso gli elettrodi e ad un incremento delle costanti cinetiche (tramite la legge di Arrhenius), pensare ad uno scambio di calore su portate esigue quali quelle trattate industrialmente, non porterebbe ad un vantaggio netto nella disinfezione dell'acqua né in termini di efficienze né in termini economici. Per tale motivo la temperatura a cui vengono effettuati i test è sempre a quella ambientale.

3.7.3. Influenza del pH

Un discorso simile a quello per la temperatura può essere effettuato per l'effetto della variazione del pH in quanto le esigue quantità di acqua da trattare potrebbero non permettere marcate variazioni del pH. Il discorso però può essere utile nel momento in cui la sorgente da cui viene prelevata l'acqua presenta una lieve acidità o basicità.

Il pH può avere effetti contrastanti sull'efficienza di degradazione. Dallo studio effettuato da Ghasemian et Al. [⁵⁰] si è dedotta una maggiore efficienza alla disinfezione in condizioni di pH neutre o acide. In particolare, questo gruppo di ricerca ha condotto un confronto delle prove su anodi di stagno drogato con antimonio a pH= 5, 7,1, e 9 e a parità delle altre condizioni di lavoro e in presenza di cloro in soluzione. I risultati hanno dimostrato un leggero aumento della produzione di cloro attivo a pH acidi, con un conseguente aumento della degradazione, mentre il cloro attivo diminuiva a valori di pH più basici. Dall'altro lato però, la diminuzione della produzione di cloro a valori di pH più basici viene spiegata con l'adsorbimento preferenziale dei radicali OH sulla superficie dell'anodo in condizioni basiche, questo risultato risulta importante specialmente in condizioni di lavoro in cui non si opera con specie ossidanti ausiliarie.

3.7.4. Densità di corrente

La densità di corrente è un parametro importante nell'analisi delle prestazioni di una cella di elettro-disinfezione. Generalmente ad una cella viene fornita una densità di corrente J (in A m² o mA cm⁻²) o una corrente I (A o mA) costante quando essa funziona in modalità galvanostatica, mentre è fornita una tensione E (V) costante all'anodo o al catodo rispetto all'elettrodo di riferimento quando la modalità di lavoro è potenziostatica. Alternativamente può anche essere fornito direttamente un potenziale costante all'intera cella, applicando una tensione E_{cell} .

Solitamente, i processi elettrochimici di ossidazione avanzata operano in modalità galvanostatica e quindi la densità di corrente rappresenta un parametro chiave dal momento che è direttamente responsabile della quantità di specie ossidanti prodotte. Come infatti già spiegato nei capitoli precedenti la superficie dell'anodo è in grado di generare specie ossidanti adsorbite su essa e la quantità di queste specie è funzione della densità di corrente passante all'elettrodo.

In linea di massima, una maggiore densità di corrente porta a:

- maggiore produzione istantanea di specie ossidanti
- aumento della velocità di disinfezione
- minor tempo richiesto per la degradazione dei contaminanti

I punti appena esposti sono efficacemente riassunti dalle seguenti figure Figure 3.7.4 (A e B) provenienti dallo studio effettuato da Li et Al. [⁴³] in cui si può notare una maggiore produzione dei radicali idrossilici all'aumentare della densità di corrente e la contemporanea e più rapida maggiore degradazione del contaminante preso in considerazione.

Figure 3.7.4 (A e B). (A) Concentrazione dei radicali idrossilici prodotti a diverse densità di corrente (■ 5mAcm-2; • 10mAcm-2; • 20mAcm-2; • 40mAcm-2). (B) disattivazione di E. coli in 0,2M Na2SO4 a diverse densità di corrente (■ 5mAcm-2; • 10mAcm-2; ▲ 20mAcm-2; ▼ 40mAcm-2). Tratti da [⁴³]



Tuttavia, la densità di corrente non può essere aumentata indefinitamente dal momento che si favorirebbero reazioni parassitarie parallele, portando alla diminuzione dell'efficienza di degradazione e alla rimozione di una quantità di inquinanti simili o addirittura inferiori rispetto

a alle quantità rimosse a valori di J inferiori. Tale osservazione è confermata da studi quali quello svolto da Ghasemian et Al. [⁵⁰] secondo cui, durante le prove di degradazione di *Escherichia Coli*, un aumento della densità di corrente da pochi mA/cm² a 6 mA/cm² aumentava esponenzialmente la velocità di degradazione del batterio, mentre l'aumento da 6 a 10 mA/cm² non portava ad ulteriore incremento nella velocità di degradazione (Figura 3.7.5). È stato quindi dedotto un comportamento per cui aumentando la densità di corrente, questa raggiungerà un valore di soglia, oltre il quale l'energia verrà utilizzata principalmente per produrre ossigeno e specie non ossidanti.

Figura 3.7.5 Influenza della densità di corrente sull'inattivazione batterica durante il trattamento elettrochimico di soluzioni contenenti una concentrazione iniziale di ~ 10^7 CFU / mL E. coli. Tratto da [50]



Le reazioni parassitarie possono comportare:

 la dimerizzazione dei radicali adsorbiti sulla superficie M dell'anodo a H₂O₂ mediante l'equazione 3.6

$$2M(OH \cdot) \rightarrow 2MO + H_2O_2 (3.6)$$

- l'ossidazione anodica dei radicali idrossilici adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo a ossigeno attraverso l'equazione 3.7

$$2M(OH \cdot) \rightarrow 2M + O_2 + 2H^+ + 2e^- (3.7)$$

- la dimerizzazione dei radicali a perossido di idrogeno tramite l'equazione 3.8

$$20H \cdot \rightarrow H_2O_2 (3.8)$$

- la riduzione elettrochimica del perossido di idrogeno (in una cella divisa) tramite l'equazione 3.9

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$
 (3.9)

- l'ossidazione elettrochimica del perossido di idrogeno (in una cella indivisa) tramite le reazioni consecutive 3.10 e 3.11

$$H_2 O_2 \rightarrow H^+ + e^- + HO \cdot_2 (3.10)$$

 $HO \cdot_2 \rightarrow H^+ + e^- + O_2 (3.11)$

Al fine di avere una visione più pratica dei test effettuati in ambito di trattamento dell'acqua tramite processi elettrochimici, nel seguito vengono raccolti i risultati ottenuti da recenti studi e le rispettive condizioni di lavoro.

Tabella 3.7.4 Confronto tra densità di corrente (mA cm⁻¹), efficienza di rimozione (%) del rispettivo contaminante, tempo di permanenza o portata e concentrazione iniziale del contaminante per diversi elettrodi al BDD, Ti4O7 e SnO2.

Fonte	Tipo di anodo	Inquinante	Concentrazio ne	Densità di corrente (mA/cm ²)	Efficienz a di rimozion e	Tempo di permanenza / portata
1 [43]	BDD	Escherichia Coli	10 ⁷ CFU/mL	20-40	~100%	35-90 min
2 [44]	BDD	Microcystis Aeruginosa	10 ⁶ CFU/mL	1-6	80%	1,6-6 h
3 [45]	Ti ₄ O ₇ membrana	PFOA	4,14 mg/L	3,3 V	>99,9%	240 Lm ⁻² h ⁻¹
		PFOS	5 mg/L	3,6 V	>99,9%	240 Lm ⁻² h ⁻¹
4 [⁴⁶]	Ti ₄ O ₇	PFOA	207 mg/L	5	>99,9%	2 h
		PFOS	50 mg/L	5	93,1%	3 h
5 [⁴⁷]	Ti ₄ O ₇	fenolo	100 mg/L	2,5	95,3%	3 h
6 [⁴⁸]	BDD	coliformi, Pseudomonas aeruginosa, altri	~10 ⁷ CFU/mL	133,3	>99,9%	300 Lh ⁻¹
7 [⁴⁹]	BDD	Escherichia coli	10 ⁷ -10 ⁸ CFU/mL	42-333	~100%	4 L/min
8 [⁵⁰]	SnO2- Sb/W	Escherichia coli	10 ⁷ CFU/mL	6	~100%	1 min
9 [⁵¹]	BDD	Violetto di genziana	69–548 mg/L	33,3-150	100%	5 h
10 [⁵²]	SnO2- Sb ₂ O ₃ /Ti	Metilisotiazol inone	200 mg/L	20	96,7%	2 h

11 [⁵³]	Ti ₄ O ₇	PFOS	2 µM	10	98,6%	20 min
12 [54]	BDD	2,4- diclorofenolo	250 mg/L	30	100%	5 h

Di tutti gli anodi testati si può notare generalmente un buon grado di rimozione, come suggeriscono le efficienze di rimozione. Tale osservazione induce in prima analisi a ritenere le EAOP funzionali tecniche da poter applicare a livello industriale. Si può osservare una rimozione molto più bassa delle altre nel caso '2' dove la rimozione di *Microcystis Aeruginosa* da parte del BDD raggiunge solo 1'80%, questo dato potrebbe far pensare, più che a un'inefficienza da parte del sistema, il quale nella maggior parte dei casi risulta invece efficace, ad un'elevata resistenza di questo batterio.

Focalizzando l'attenzione sulla densità di corrente, è possibile osservare che generalmente il diamante drogato con boro è in grado di sostenere elevate densità di corrente per unità di superficie dell'elettrodo, arrivando fino all'ordine di 10². Questo non avviene per gli elettrodi al subossido di titanio e stagno, in cui si possono notare tendenzialmente densità di corrente di un ordine di grandezza inferiori. Tale osservazione è in linea con quanto prima affermato riguardo al sovrapotenziale di formazione dell'ossigeno dell'elettrodo. Anodi come BDD, che riportano un maggiore sovrapotenziale di evoluzione ad ossigeno saranno in grado di sostenere maggiori valori di densità di corrente, che permetteranno una maggiore produzione di specie disinfettanti per unità di area, senza incorrere in consumi di corrente relativi a reazioni parassite parallele (produzione di ossigeno, ecc.). Anodi allo stagno, e ancora di più quelli al subossido di titanio, potranno sostenere una minore densità di corrente, quindi una minore produzione di specie ossidanti, poiché un eccessivo aumento di J provocherà il consumo della corrente in eccesso da parte di reazioni indesiderate.

In particolare, collocando i tre elettrodi in ordine da quello in grado di sostenere maggiore densità di corrente a quello che può sostenerne una quantità inferiore, si ha:

$$J_{BDD} > J_{SnO_2} > J_{Ti_4O_7}$$

Tale conclusione risulta importante nella scelta del giusto materiale elettrodico in quanto si potrà prevedere una maggiore efficienza nel caso di BDD, ma un maggiore consumo energetico da parte dello stesso.

3.7.5. Efficienza energetica

Per avere un'idea più completa dei consumi energetici degli studi presi in considerazione, è stato anche effettuato un confronto tra i valori di energia richiesta dal sistema per unità di volume trattato. Nei casi in cui non venivano forniti dati diretti dell'energia specifica impiegata, il consumo energetico (EC) è stato calcolato come riportato nella seguente equazione 3.7.5:

$$EC = \frac{I t E_{cell}}{V} (3.7.5)$$

Dove:

EC è espresso in $\frac{kWh}{m^3}$

I è la corrente (A)

t è il tempo di durata del funzionamento della cella (h)

Ecell è il potenziale di cella (V)

V è il volume trattato (m³)

Questo parametro di energia specifica può essere anche inteso come parametro di efficienza energetica in quanto indica il valore di energia richiesta per ogni volume di acqua trattata, quindi un dato volume di acqua trattata ed efficacemente disinfettata avrà un'efficienza energetica maggiore quando l'energia richiesta per la completa disinfezione è minore rispetto all'energia richiesta da uno stesso volume e per lo stesso livello di disinfezione.

Nella Tabella 3.7.5 sono riportati valori di EC calcolati o raccolti dalla letteratura. Dalla stessa tabella si possono notare valori di consumo energetico variabili, generalmente si nota un consumo energetico alquanto alto per tutti i tipi di elettrodi. Questo rappresenta infatti un punto dolente per le tecnologie EAOP che dovranno affrontare il problema di una grande richiesta energetica.

Fonte	Tipo di anodo	Inquinante	Consumo energetico (kWh/m ³)
1 [⁴³]	BDD	Escherichia Coli	19,8-22,75
2 [44]	BDD	Microcystis Aeruginosa	26,2-53,7
3 [⁴⁵]	Ti ₄ O ₇ membrana	PFOA	5,1
		PFOS	6,7
4 [⁴⁶]	Ti ₄ O ₇ PFOA		5
		PFOS	32
6 [⁴⁸]	BDD	coliformi, Pseudomonas aeruginosa, altri	0,21
7 [⁴⁹]	BDD	Escherichia coli	0,25-15,7
8 [⁵⁰]	SnO2-Sb-W	Escherichia coli	0,048

Tabella 3.7.5 Valori di consumo energetico dichiarato dalle fonti o calcolato.

Per quanto riguarda il consumo a seconda del tipo di anodo utilizzato si può notare un più contenuto dispendio energetico nel caso di utilizzo di elettrodi in subossido di titanio e stagno, mentre EC risulta più basso operando invece con anodi BDD.

Nonostante il consumo energetico sia influenzato direttamente ed indirettamente da diversi fattori, i risultati appena riassunti sono comunque in linea con quanto affermato finora. Infatti, come si è precedentemente spiegato, solitamente i BDD vengono fatti lavorare a valori di densità di corrente più elevati in quanto produrranno una maggiore quantità di specie disinfettanti senza incorrere in reazioni parassite parallele. Ti₄O₇ e SnO₂ possono invece sopportare livelli di densità di corrente ben più bassi, il che, se da un lato porterà ad una minor produzione di specie ossidanti, dall'altro richiederà un minor consumo energetico.

È quindi possibile effettuare un'osservazione su tali materiali: il BDD, che richiede alti costi di investimento dovuti ai preziosi materiali impiegati, richiederà anche alti costi operativi dovuti alle spese energetiche. Anodi costituiti da biossido di stagno e specialmente subossido di titanio, risultano essere meno costosi in fase di costruzione, quindi richiederanno un minor costo di investimento, inoltre saranno in grado di lavorare a minori livelli energetici.

3.7.6. Elettrolita di supporto

Un elettrolita di supporto viene solitamente addizionato alla soluzione in esame per assicurarne una sufficiente conduttività elettrica, esso non viene aggiunto con l'intenzione di farlo partecipare alle reazioni redox, ma per assicurare una sufficiente conduttività e garantire che il trasporto della specie studiata avvenga per diffusione. In alcuni casi però gli elettroliti vengono aggiunti anche per provocare l'elettro-generazione di agenti ossidanti forti come ad esempio il cloro attivo e quindi migliorare l'efficienza del trattamento.

Gli elettroliti maggiormente impiegati nei processi EAOP sono il solfato di sodio (Na₂SO₄), il cloruro di sodio (NaCl), il cloruro di potassio (KCl), il perclorato di sodio (NaClO₄), nitrato di sodio (NaNO₃), il carbonato di sodio (Na₂CO₃) e il fosfato di potassio (K₃PO₄).

La natura dell'elettrolita di supporto può inoltre influenzare fortemente la cinetica di degradazione dei contaminanti in quanto la presenza di specifici ioni nella soluzione può provocare diversi fenomeni tra cui:

- La formazione di forti ossidanti come le specie di cloro attivo prodotte dall'ossidazione diretta del cloruro dall'anodo secondo le seguenti equazioni 3.12 e 3.13:

$$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-} (3.12)$$
$$Cl_2 + H_20 \iff HCl0 + Cl^{-} + H^{+} (3.13)$$

- La cattura indesiderata dei radicali idrossilici in presenza di solfato e cloruro rispettivamente tramite le equazioni 3.14 e 3.15:

$$SO_4^{2-} + OH \cdot \rightarrow SO \cdot_4^- + OH^- (3.14)$$
$$Cl^- + OH \cdot \rightarrow (ClOH) \cdot^- (3.15)$$

- la produzione di sottoprodotti recalcitranti e tossici tra cui i cloro-derivati che riescono ad essere degradati solo tramite una lenta reazione con radicali idrossilici e cloro attivo

il consumo indesiderato di potenziali specie ossidative come il perossido di idrogeno H₂O₂ che avviene in presenza di SO ·₄ (equazioni 3.16 e 3.17) e HClO a pH compreso tra 3 e 8 equazione (3.18)

$$SO \cdot_{4}^{-} + H_{2}O_{2} \rightarrow SO_{4}^{2-} + H^{+} + HO \cdot_{2} (3.16)$$
$$SO \cdot_{4}^{-} + HO \cdot_{2} \rightarrow SO_{4}^{2-} + H^{+} + O_{2} (3.17)$$
$$HClO + H_{2}O_{2} \rightarrow Cl^{-} + H_{2}O + H^{+} + O_{2} (3.18)$$

Gli esperimenti considerati sono sempre stati effettuati in presenza di un elettrolita di supporto, nella maggior parte dei casi un sale, per cui si è deciso di analizzare il contributo di questo nella variazione della conduttività della soluzione, in modo da capire se questi avessero un peso nell'efficienza di rimozione in termini di agevolamento della migrazione dei contaminanti verso l'elettrodo [⁵⁵].

Fonte	onte Tipo di anodo E		Conducibilità (mS/cm)	Efficienza di rimozione
1 [43]	BDD	Na ₂ SO ₄	84,04	~10%
		NaH ₂ PO ₄	21,42	~1%
		NaNO ₃	24,312	~1%
2 [44]	BDD	NaCl	4	80%
3 [45]	Ti ₄ O ₇ membrana	K ₂ HPO ₄	27,9	>99,9%
4 [⁴⁶]	Ti4O7	NaClO ₄	24	>99,9%
5 [⁴⁷]	Ti4O7	Na ₂ SO ₄	42,02	95,3%
6 [⁴⁸]	BDD	Cl⁻, altri	0,502	>99,9%
7 [⁴⁹]	BDD	NaCl, KBr, NaNO3, Na2SO4	0,582	~100%
8 [⁵⁰]	SnO ₂ -Sb-W	K ₃ PO ₄ , NaCl	96,795	~100%

Tabella 3.7.6 Valori forniti e ricavati di conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica al variare dell'elettrolita utilizzato.

Dove non fornite, le conduttività in soluzione sono state calcolate solo sulla base dell'elettrolita presente in acqua, senza quindi considerare la variazione di conduttività della soluzione data dalla presenza dei contaminanti. Essa è stata calcolata, secondo la legge di Kohlrausch come segue (equazione 3.19):

$$\Lambda^0 = \sum_i \lambda_i \nu_i \quad (3.19)$$

Dove λ_i è la conducibilità equivalente a diluizione infinita della specie *i* di ione di sale dissociato in acqua e v_i è il grado di dissociazione della stessa specie.

I valori delle conducibilità delle soluzioni adottate per ogni studio sono riportati nella Tabella 3.7.6.

Dai dati raccolti si nota che generalmente, se non in alcuni casi, le conducibilità sono simili e rimangono all'incirca sullo stesso ordine di grandezza. L'efficacia dell'aumento di conducibilità è difficile da dedurre se si pensa che in alcuni casi il sale presente può intervenire della reazione di disinfezione dei contaminanti. Ne sono un esempio lo ione Cl⁻ e lo ione solfato $SO_4^{2^-}$. È noto infatti che questi componenti sono in grado agire nelle reazioni di disinfezione o di ricombinarsi in specie attive in tale processo.

Dalla Tabella 3.7.6 risulta interessante analizzare il caso '1', in cui viene proposta un'analisi delle prestazioni al variare del tipo di elettrolita di supporto utilizzato e partendo da concentrazioni fisse di essi e di contaminante. Nel tempo di analisi (30 min) si può osservare, anche dalla Figura 3.7.6 (tratta dalla stessa fonte del caso in analisi) che solo il solfato di sodio Na₂SO₄ è in grado di produrre una disattivazione dell'inquinante considerato (*E. coli*). I test effettuati in presenza di NaH₂PO₄ e NaNO₃ risultano invece più lenti.

Dalla Tabella 3.7.6 si può osservare che in termini di conducibilità elettrica in soluzione, il solfato di sodio è sicuramente in grado di fornire la più alta conducibilità. Dall'altro lato però è necessario ricordare che lo ione solfato prodotto dalla dissociazione di Na₂SO₄ è anche chimicamente attivo nel processo di disinfezione. Si potrebbe quindi ipotizzare che le prestazioni migliori osservate in questo caso, potrebbero essere date dalla combinazione di entrambi questi aspetti.



Figura 3.7.6 Disattivazione di E. coli in diversi elettroliti (■ Na₂SO₄; • NaH₂PO₄; ▲ NaNO₃) alla medesima concentrazione iniziale di elettrolita e contaminante e alla stessa densità di corrente su BDD. Tratto da [⁴³]
3.7.7. Aspetti cinetici

I meccanismi di trasporto chimico o di massa possono rappresentare in alcuni casi una limitazione dal punto di vista della velocità di ossidazione dei contaminanti. Dei meccanismi chimici fanno parte l'adsorbimento, il trasferimento di elettroni, la rottura o formazione di nuovi legami e la riorganizzazione strutturale della molecola. I processi di trasporto di massa includono invece la diffusione, la migrazione o convezione della specie da degradare verso la superficie dell'elettrodo. Il processo di trasferimento degli elettroni risulta essere estremamente veloce, dell'ordine di 10⁻¹⁶ s. Il rapido passaggio degli elettroni è però sbilanciato da una più lenta riorganizzazione della struttura dei reagenti e dei prodotti, infatti questi richiedono un tempo maggiore fino a cinque ordini di grandezza (da 10⁻¹¹ a 10⁻¹⁴ s) che complessivamente portano ad avere le effettive costanti di velocità misurate.

Le costanti di velocità sono spesso considerate in questo contesto normalizzate rispetto superficie specifica dell'elettrodo: k_a (m/s). Valori ottimali presenti in letteratura si aggirano attorno a 0,1 m/s.

Molte reazioni sono più complicate e comportano un significativo riarrangiamento molecolare al trasferimento di elettroni, e quindi sono stati riportati valori di ka molto più bassi. Ad esempio, è stato riportato un valore di k_a di 2,36 10⁻⁴ m/s per l'ossidazione del sottoprodotto di disinfezione N-nitrosodimetilammina sugli elettrodi BDD. Le reazioni che coinvolgono l'ossidazione di substrati chimici mediante radicali idrossilici sono spesso dimostrate essere del secondo ordine di reazione rispetto alla concentrazione del substrato, con costanti cinetiche dell'ordine di 10⁹ s⁻¹M⁻¹. Per quanto riguarda i substrati batteriologici, come già precedentemente spiegato, sembrano seguire sempre un andamento di degradazione del primo ordine rispetto alla concentrazione della carica batterica.

Delle cinetiche prese in considerazione dagli studi effettuati per testare l'efficacia della disinfezione tramite radicali OH·, spesso non viene considerato l'effetto della reazione di trasferimento diretto degli elettroni. Tale processo è poco studiato, ma in alcuni casi si riportano risultati positivi dovuti al meccanismo DET. Un esempio è quello riportato da Weiss et Al. [⁵⁶], che sostengono un'efficacia maggiore nel percorso DET rispetto all'ossidazione tramite radicali idrossilici nella degradazione dell'acido ossalico e di alcuni altri acidi carbossilici a catena corta solitamente generati come intermedi di composti organici.

3.7.8. Considerazioni sul trasporto di massa

In alcuni casi, come il '3', '6' e '7' della Tabella 8.1, è stata testata una configurazione reattoristica in continuo o in batch ricircolato anziché batch semplice, come in tutti gli altri casi. Per i test in continuo sono riportate le portate volumiche, mentre per la configurazione batch si possono osservare i tempi di permanenza necessari a raggiungere la rispettiva efficienza di rimozione. I tempi di permanenza per ottenere una rimozione completa sono molto variabili e possono essere influenzati da diversi fattori.

Le configurazioni in continuo risultano sempre in ottime efficienze di rimozione, il che potrebbe far intuire che, come 'variabile' reattoristica, la configurazione in continuo aumenti la prestazione del sistema. Questa osservazione è possibile se si pensa che in termini di trasferimento di materia tale configurazione garantisce un maggior apporto dell'inquinante verso la superficie dell'elettrodo. Quanto appena affermato può essere meglio verificato tramite l'analisi delle costanti di trasferimento di massa del sistema.

Il parametro utile a verificare le considerazioni appena fatte è la costante di trasferimento di massa (k_m) definito in m/s come segue (equazione 3.20) [⁵⁷]:

$$k_m = \frac{i_L}{zFC_b} \quad (3.20)$$

Dove:

 $i_{\rm L}$ = corrente limite

z = numero di elettroni coinvolti nel processo elettrochimico

F = costante di Faraday (96500 C/eq)

C_b = concentrazione della specie coinvolta nel bulk

 k_m rappresenta il rapporto tra il coefficiente di diffusività e lo spessore dello strato di diffusione, quindi di non facile individuazione. Un metodo per la sua individuazione in questo contesto sta nell'interpolare i dati del modello Harriet Chick (paragrafo 2.5) linearizzando i dati raccolti nel diagramma del $ln(C/C_0)$ in funzione del tempo. La pendenza della retta approssimante i dati fornirà il valore, cambiato di segno, del coefficiente di trasferimento di massa normalizzato rispetto alla superficie specifica dell'elettrodo. Per trovare il valore del coefficiente di trasferimento di massa basterà dividere questo per la superficie specifica dell'elettrodo.

Un esempio, tratto dai test effettuati sul caso '3' e riportato in Figura 3.7.7 mostrano quanto appena spiegato. Come detto, dalla pendenza delle rette di linearizzazione è possibile ricavare il valore di k_m , che nel presente caso era $k_m = 1,3 \cdot 10^{-4}$ per PFOA e $k_m = 4,4 \cdot 10^{-5}$ per PFOS. Tali valori, confrontati con i coefficienti di trasferimento di massa dei casi batch che ne fornivano il valore, risultavano di un ordine di grandezza superiori.



Figura 3.7.7 Esempio di interpolazione dei dati relativi al grado di degradazione del contaminante in funzione del tempo per ricavare il valore del coefficiente di trasferimento di massa. Tratto da [45]

Alcuni dati relativi alle costanti di trasferimento di massa degli studi effettuati analizzati in questo capitolo sono riportati nella seguente Tabella 3.7.8.

Caratteristiche del reattore	k _m (m/s)
Membrana Ti4O7 modalità in continuo	4,4 10 ⁻⁵ - 1,3 10 ⁻⁴
Elettrodo Ti4O7 modalità batch	6,4 10 ⁻⁶ - 1,41 10 ⁻⁵
Membrane BDD modalità in continuo	1,53 10 ⁻⁵ - 4,6 10 ⁻⁵

Tabella 2.7.8 Valori del coefficiente di trasferimento di massa per alcuni degli studi citati nel presente paragrafo

Studi sperimentali e di modellazione hanno infatti dimostrato che, a causa dell'elevata reattività del radicale OH \cdot , queste specie attive sono in grado di esistere solo in una ristretta zona adiacente alla superficie dell'elettrodo, solitamente ad una distanza minore di 1 µm dall'anodo. I processi cinetici molto veloci e i piccoli volumi disponibili alla reazione portano come risultato ad un funzionamento delle tecnologie elettrochimiche di ossidazione avanzata limitato dal trasporto di massa quando le densità di corrente applicate sono relativamente basse. Pertanto, la ricerca è attualmente focalizzata sullo sviluppo di elettrodi ad elevata superficie attiva che utilizzano strategie per massimizzare le velocità di trasporto di massa.

I reattori tradizionali per le tecnologie EAOP utilizzano reattori a piastre parallele funzionanti in modalità di flusso. Questi reattori contengono anodi e catodi separati da stretti canali di flusso (nell'intervallo da mm a cm) e la soluzione da trattare viene pompata attraverso questi stretti canali in modalità a singolo passaggio o a ricircolo (Figura 3.7.8 A). secondo questa configurazione, le velocità di reazione sono regolate dalla diffusione dei contaminanti attraverso uno strato di diffusione, ovvero un sottile strato limite stagnante che si sviluppa sulla superficie. Questo strato limite è influenzato dalla velocità del flusso trasversale e dalla turbolenza del flusso. Una configurazione comune è quella a elettrodi a piastre parallele, questa permette l'ottenimento di costanti di trasferimento di massa km nell'ordine di 10⁻⁵ m/s.



Figura 3.7.8 (A) Operazione con passaggio del flusso tra gli elettrodi (B) operazione di passaggio del flusso attraverso elettrodi porosi.

Al fine di superare i limiti di diffusione nei sistemi di elettrodi, la ricerca si sta concentrando sull'utilizzo di configurazioni a flusso passante attraverso elettrodi porosi (Figura 3.7.8 B). Questo tipo di reattore ricorre all'uso di elettrodi porosi che facciano da filtro o da membrana, in particolare l'acqua viene fatta passare attraverso i pori di queste membrane che sono dell'ordine di 0,1-1,0 µm di larghezza. Come si può immaginare saranno richiesti consumi per il pompaggio dell'acqua, ma il vantaggio di questa tecnica è sufficiente a bilanciare questo svantaggio: infatti si ha che la zona disponibile per le reazioni elettrochimiche è molto elevata dato che la superficiale specifica degli elettrodi è molto alta, inoltre i diametri dei pori estremamente piccoli diminuiscono gli effetti limitativi dati dalla diffusione radiale.

Recenti studi sono stati effettuati su questo tipo di membrane per la disinfezione dell'acqua, ad esempio in alcuni studi si è tentata la costruzione di un elettrodo EAOP attraverso la deposizione di catalizzatori drogati con SnO2 su nanotubi di carbonio. Un altro studio effettuato con elettrodi Ti4O7 ha visto un incremento di un ordine di grandezza della k_m operando con questo tipo di configurazione rispetto alla configurazione con passaggio del flusso attraverso elettrodi paralleli. Attualmente, lo sviluppo degli elettrodi a flusso passante attraverso elettrodi a membrana porosa è oggetto di studi approfonditi, viste le potenzialità che è in grado di portare ai processi di disinfezione.

3.8. Subossido di Titanio: caratteristiche e metodi di produzione

Come dedotto dai paragrafi precedenti il subossido di titanio Ti₄O₇ risulta essere un potenziale candidato tra i materiali utilizzabili come anodo nella disinfezione elettrochimica dell'acqua su larga scala. Il basso costo dei materiali che lo compongono oltre che alle buone prestazioni riportate in letteratura rendono il Ti₄O₇ un materiale promettente, ma gli studi effettuati per confermarne le prestazioni sono carenti, di conseguenza è richiesta un'analisi approfondita prima di poterlo presupporre in processi industriali.

Esso fa parte degli ossidi non stechiometrici del titanio noti come fase Magnéli, scoperti dal chimico Arne Magnéli nel 1957, caratterizzati dalla generica formula Ti_nO_{2n-1} (con 4< n <10) e la cui struttura conferisce a questi subossidi una elevata conducibilità elettrica, comparabile a quella dei metalli, ed una significativa resistenza alla corrosione anche in ambienti molto sfavorevoli [⁵⁸]. Queste rilevanti proprietà, aggiunte al fatto che il materiale da cui questi vengono prodotti, ovvero il biossido di titanio TiO₂, è abbondantemente disponibile sul pianeta, hanno fatto sì che le fasi Magnéli venissero sottoposte a maggiori studi per applicazioni elettrochimiche negli ultimi anni. Da questi è risultato che, tra i diversi subossidi di titanio, quello che riporta la conducibilità elettrica più elevata è il Ti₄O₇, inoltre è stato osservato che questa elevata conducibilità è estremamente suscettibile alla presenza di impurità in questo subossido e diminuisce drasticamente al diminuire della purezza di Ti₄O₇. Per questo motivo risulta fondamentale sintetizzare una fase Ti₄O₇ che sia più pura possibile [⁵⁹].

I metodi di produzione di Ti₄O₇ sono stati studiati già da diversi anni e, come precedentemente accennato, tale materiale è già stato registrato commercialmente come Ebonex®, ma le analisi per la sintesi di Ti₄O₇ sono ancora attualmente in corso. Da queste analisi è noto che tale subossido può essere ottenuto tramite riduzione del biossido di titanio (TiO₂), presente in natura allo stato solido ed in cinque possibili forme cristalline diverse, di cui il Rutilo e l'Anatasio rappresentano le forme maggiormente utilizzate per lo scopo in questione.

A causa di limitazioni termodinamiche, il biossido di titanio non può essere ridotto direttamente tramite riducenti quali l'idrogeno, l'ammoniaca, il carbonio ed il monossido di carbonio. Tale operazione è tuttavia realizzabile operando a temperature sufficientemente alte. I primi esperimenti vennero condotti utilizzando l'idrogeno come riducente ed operando a temperature attorno ai 1100-1300°C [⁵⁹].

Negli ultimi due decenni sono però state effettuate ricerche che puntassero a individuare un'alternativa all'impiego di idrogeno nella produzione del subossido, questo a causa di diversi motivi: la quantità di idrogeno necessaria durante la sintesi è ponderosa, il che implica alti costi economici, soprattutto nell'eventualità in cui tale processo dovesse essere immaginato in scala industriale; inoltre gestire tali quantità di idrogeno comporta comunque un alto rischio incidentale, dovuto all'elevata infiammabilità di questo gas.

3.8.1. Reazione di riduzione carbotermica

Il metodo attualmente più diffuso per la sintesi dei subossidi di titanio è la reazione di riduzione carbotermica, CRR (carbothermal reduction reaction). La CRR permette la riduzione del TiO₂ ai suoi subossidi Ti_nO_{2n-1} mediante l'uso di carbonio (C) e di biossido di titanio stesso come agenti riducenti, materiali poco costosi, abbondanti ed ecocompatibili. [59]

L'ottenimento della fase Magéli Ti_4O_7 pura tramite CRR non è semplice e richiede la giusta scelta tra le variabili in gioco, elencate di seguito:

- Quantità e qualità dei reagenti
- Atmosfera durante la reazione
- Tempo
- Temperatura

Per quanto riguarda il primo punto, la scelta della forma cristallina del biossido di titanio può variare tra rutilo o anatasio. Oltre ciò, anche il rapporto tra i reagenti può variare, solitamente però il biossido di titanio è presente in eccesso: $TiO_2:C > 1$.

Operando in condizioni riducenti, l'atmosfera di lavoro dovrà essere priva della presenza di ossigeno, quindi la scelta più idonea è di operare in atmosfera inerte. Dalla letteratura emerge che il gas più utilizzato per questa operazione è l'argon, ma in alcuni casi si riscontra anche l'utilizzo di azoto.

Per quanto concerne la termodinamica del sistema, dalla letteratura emerge che le temperature di esercizio devono essere alquanto elevate, nel range da 1000 a 1200°C circa. Il raggiungimento di un'elevata temperatura non garantisce comunque l'ottenimento di Ti₄O₇ pura, infatti la sintesi di questo subossido prevede il susseguirsi della formazione di altri subossidi (Ti₇O₁₃, Ti₆O₁₁, Ti₅O₉, Ti₄O₇, Ti₃O₅, etc.) a temperature reciprocamente molto vicine. Questo fenomeno è stato analizzato nel dettaglio da Wang et al. [⁶⁰], tramite l'individuazione delle energie libere di formazione del subossido Ti₄O₇ e dei suoi subossidi 'vicini' Ti₃O₅ e Ti₅O₉, mostrate in Figura 3.8.1 in funzione della temperatura.

Figura 3.8.1 Diagramma dell'energia libera di formazione standard di Gibbs in funzione della temperatura per le diverse fasi parziali di Ti_nO_{2n-1} ^[60]



Dalla Figura 3.8.1 si può osservare come la formazione di questi subossidi sia spontanea ad alte temperature, ma anche quanto essi siano prossimi l'uno all'altro in termini di temperatura alla quale si formano. L'intervallo di temperatura risulta essere di 50 K, per questo motivo la sintesi di Ti₄O₇ risulta essere molto sensibile alla temperatura.

Date le diverse variabili influenzanti la reazione di riduzione carbotermica, risulta interessante indagarne più nel dettaglio il suo meccanismo anche in vista della successiva sintesi di campioni in laboratorio. Li et al. [⁶¹] spiegarono efficacemente il fenomeno descrivendolo come dominato dalla sequenza di crescita delle particelle di Ti₄O₇. In particolare, risultano intervenire due fasi in questa reazione:

 In un primo momento dominano le reazioni tra le particelle di ossido di titanio e quelle di carbonio che ricoprono la superficie del primo, come riportato nell'equazione (3.21) che portano prevalentemente la crescita delle particelle di Ti4O7 e alla produzione di molecole di CO.

$$nTiO_2(s) + C(s) \rightarrow Ti_nO_{2n-1}(s) + CO(g)$$
 (3.21)

- In una seconda fase, si ha che la crescita di Ti4O7 innescata precedentemente a partire dalla superficie delle iniziali particelle di TiO2, ne riducono l'area disponibile per il proseguimento della reazione (9.1). Di conseguenza, il subossido formatosi impedisce il contatto tra il nucleo ancora 'fresco' di TiO2 e le particelle di carbonio, agenti riducenti. Ciononostante, le molecole gassose di monossido di carbonio generate nella prima fase riescono a diffondere dalla superficie penetrando verso il nucleo, operazione che invece il carbonio solido non è in grado di effettuare. In questo modo gli strati più interni delle particelle di TiO2 vengono ridotti, non più dal carbonio, ma dal CO, come descritto nella reazione (3.22), il quale reagisce con il titanio portando alla formazione di CO2.

$$4TiO_2(s) + CO(g) \rightarrow Ti_4O_7(s) + CO_2(g) (3.22)$$

Gli step appena descritti sono efficacemente riassunti dalla Figura 3.8.2



Figura 3.8.2 Schema raffigurante gli step di sintesi del Ti4O7 durante la reazione di riduzione carbotermica. [60]

Nella Tabella 3.8.1 seguente sono raccolti i risultati di alcuni studi recenti che impiegano la reazione di riduzione carbotermica nel tentativo di produrre Ti₄O₇ puro.

Fonte	Miscela di partenza	Atmosfera	Tempo impiegato (h)	Temperatura (°C)	Purezza Ti4O7
1 [61]	Anatasio:C (5:1 molare)	Ar	2,5	1100°C	98,5%
2 [62]	Anatasio:C (4:1 molare) +NaCl	Ar	2	1000°C	96,8%
3 [58]	Anatasio:C (4:1 molare)	Ar	2	1150°C	100%
4 [⁶³]	Rutilo:polivinilpirrolidone (1:4,6 massa)	Ar	0,5	950°C	100%

Tabella 3.8.1 Esempi di sintesi di polveri di Ti4O7 a partire da differenti quantità di reagenti, temperature di reazione e tempo di residenza in forno.

Dalla Tabella 3.8.1 si può notare che le quantità di titanio utilizzato come reagente sono di solito in quantità stechiometriche o in eccesso. Dal caso '2' si può osservare invece l'impiego di cloruro di sodio durante la CRR, questa tecnica è stata scoperta recentemente ed è nota come sintesi di Sali fusi (MSS, molten salt synthesis). Tale metodologia fa uso di sali per sintetizzare determinati ossidi e carburi complessi e consente di operare in condizioni moderate, senza la necessità di adottare materie prime costose e recipienti di reazione complessi.

Il caso '4' risulta diverso dagli altri non solo in termini di reagenti impiegati, ma anche di condizioni operative. In questo studio viene infatti impiegato un forno a microonde anziché un classico, come viene fatto invece negli altri test. Da questo studio è emerso che l'efficienza di produzione del materiale di interesse risulta molto elevata: il Ti₄O₇ viene prodotto puro in un quarto del tempo richiesto nei metodi classici.

4. Reattore di disinfezione elettrochimica

Una cella elettrochimica è caratterizzata da un determinato comportamento I-V (correntetensione), che rappresenta la corrente che passa attraverso la cella quando ad essa è applicata una certa tensione. La relazione I-V dipende da vari fenomeni fisici ed è essenziale nell'ottenimento di una conversione elettrochimica efficiente. L'ottenimento di tale relazione necessita l'individuazione e l'ottenimento di determinati parametri tipici per una cella elettrochimica.

4.1. Parametri tipici di una cella elettrolitica

Il voltaggio di una cella elettrolitica segue l'andamento della curva riportata in Figura 4.1.1 e può essere espresso dalla relazione (4.1):

$$E_{CELL} = E_e^C - E_e^A - |\eta_c| - |\eta_A| - AIR_{CELL} (4.1)$$

La tensione da applicare ad un elettrolizzatore risulta quindi essere dipendente dai potenziali di equilibrio $E_e^{\ C}$ ed $E_e^{\ A}$ rispettivamente del catodo e dell'anodo, misurati rispetto ad un elettrodo di riferimento. La tensione dovrà inoltre compensare alle perdite dovute ai sovrapotenziali catodico (η_c) ed anodico (η_A) che rappresentano la deviazione dei potenziali sperimentali da quelli di equilibrio e sono il risultato di diversi fenomeni fisici e chimici che si verificano nella cella. Un'altra perdita si ha a causa delle cadute ohmiche che interessano gli elettrodi e la soluzione tra essi.

Figura 4.1.1 Schema tipico della relazione I-V di una cella elettrolitica [64]



I sovrapotenziali dell'anodo e del catodo possono essere ricavati in relazione alla densità di corrente elettrica tramite l'equazione di Butler-Volmer (equazione 4.2).

$$J = J_0 \left[e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right] (4.2)$$

Tale relazione (4.2) rappresenta l'equazione fondamentale della cinetica degli elettrodi e mostra come la densità di corrente J (rapporto tra la corrente passante e la superficie dell'elettrodo) varia con la densità di corrente di scambio J_0 , con il sovrapotenziale di cella, con il coefficiente di trasferimento di carica α , il numero *n* di elettroni scambiati nella semi-reazione, con la costante dei gas R e T la temperatura di lavoro. Si può notare quindi che in tale relazione non vengono presi in considerazione gli effetti della concentrazione delle specie interessate alle reazioni redox e quindi nemmeno gli effetti del trasporto di massa. In tali condizioni, il sovrapotenziale in esubero è perciò una rappresentazione dell'energia di attivazione richiesta per indurre il passaggio di corrente.

La corrente 'netta' che attraversa la cella è data dalla somma della corrente anodica e catodica $(J = J_A + J_C)$, la densità di corrente di scambio J_0 rappresenta quindi la corrente in assenza di reazioni elettrolitiche e a sovrapotenziale nullo (η =0) ovvero in uno stato di equilibrio dinamico dell'elettrodo, corrente tale per cui in condizioni di equilibrio presenta una velocità diretta e inversa uguali e opposte.

Il coefficiente di trasferimento di carica α è una misura della velocità con cui avviene il trasferimento degli elettroni attraverso l'interfase elettrodo-elettrolita (rappresentata dal doppio strato elettrico). Processi di trasferimento di carica più veloci (ad esempio processi elettrocatalitici) sono caratterizzati da valori più bassi del coefficiente di trasferimento di carica, mentre processi di trasferimento di carica più lenti sono caratterizzati da valori più alti di α . I coefficienti di trasferimento di carica sono adimensionali e in particolare, si parla di coefficiente di trasferimento di carica anodico α_A e coefficiente di trasferimento di carica catodico α_B rispettivamente in caso di trasferimento di elettroni dall'elettrolita all'anodo (che provoca un desorbimento della specie elettro-attiva dalla superficie dell'anodo) e in caso di trasferimento dal catodo all'elettrolita (che provoca un adsorbimento della specie elettro-attiva sulla superficie del catodo).

Questi due parametri ($J_0 \in \alpha$) non possono essere ricavati se non sperimentalmente e tramite modellazione specifica dei dati sperimentali. Un metodo consiste nell'utilizzare la semplificazione di Tafel dell'equazione di Butler-Volmer, utile proprio alla valutazione dei parametri cinetici. L'equazione di Tafel è valida per alti valori di sovrapotenziale ($|\eta| > 0.05V$), tale per cui uno dei due termini esponenziali dell'equazione di Butler-Volmer può essere trascurato e il sovrapotenziale diventa funzione lineare del logaritmo della densità di corrente, come mostrato nell'equazione 4.3 per il caso anodico e 4.4 per il caso catodico.

$$\ln J = \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)\eta + \ln J_0 \quad (4.3)$$
$$-\ln |J| = \left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\right)\eta - \ln [J_0] \quad (4.4)$$

La valutazione dei parametri cinetici avviene per rappresentazione dell'andamento del sovrapotenziale anodico o catodico in funzione del logaritmo della densità di corrente, il grafico di ln J vs η , è proprio noto come grafico di Tafel.

I grafici Tafel per una cella elettrochimica sono costituiti da due rami: uno con una pendenza positiva (anodica) e uno con una pendenza negativa (catodica) come rappresentato in Figura

4.1.2. Entrambi i segmenti lineari consentono l'estrapolazione a sovrapotenziale nullo di un'intercetta comune che corrisponde al $\ln J_0$. La pendenza della retta di Tafel è quindi rappresentativa del rapporto $\frac{\alpha nF}{RT}$ per l'anodo e $\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$ per il catodo.

Da questo tipo di rappresentazione sono quindi facilmente ricavabili i valori della densità di corrente di scambio J_0 e del coefficiente di trasferimento α . L'andamento delle rette di Tafel si discosta dal comportamento lineare quando η si avvicina a zero, questo perché a bassi sovrapotenziali la reazione inversa non può più essere trascurata; inoltre si può osservare come per valori elevati di densità di corrente, si ha che, una piccola variazione in del sovrapotenziale si traduce in una grande variazione della densità di corrente.

Figura 4.1.2 Grafici di Tafel del sovrapotenziale in funzione del logaritmo della densità di corrente (i) anodica (a sinistra) e catodica (a destra) con rappresentazione della pendenza, utile all'estrapolazione del coefficiente di trasferimento di carica, e dell'intercetta a potenziale nullo, utile all'estrapolazione della densità di corrente di scambio [⁶⁴]



Come visto nell'equazione 4.1, il voltaggio da applicare all'elettrolizzatore per garantire lo svolgimento delle reazioni, è anche influenzato dalle perdite che occorrono della soluzione elettrolitica della cella. La corrente effettivamente ottenibile è infatti limitata da quanto il reagente di interesse è disponibile sull'elettrodo rispetto alla concentrazione dello stesso nella soluzione.

Il trasporto di una specie dalla soluzione all'elettrodo avviene in seguito a tre differenti meccanismi:

- Diffusione: spostamento dovuto al gradiente di potenziale chimico che si crea per gradiente di concentrazione di quella stessa specie tra la soluzione e la superficie dell'elettrodo
- Migrazione elettrica: le specie si muovono perché attratte o respinte dal potenziale elettrico ϕ_s che si instaura nella soluzione della cella
- Convezione: movimento delle specie ottenuto per gradienti di temperatura, densità o per agitazione della soluzione.

Il risultato di questi tre processi porta all'ottenimento di una densità di corrente che è proprio la somma di questi tre effetti e che per una specie *i* a concentrazione C_i in movimento in una soluzione verso la superficie dell'elettrodo è data dalla seguente equazione 4.5.

$$J = Z_i F \left(-D_i \operatorname{grad} C_i - Z_i F u_i C_i \operatorname{grad} \varphi_s + C_i v\right) (4.5)$$

Dove:

F è la costante di Faraday (96500 C/mol)

 Z_i è la valenza da specie *i*

 u_i è la mobilità dello ione *i* in (m²s⁻¹V⁻¹)

 C_i è la concentrazione della specie *i* in soluzione (M)

 D_i è il coefficiente di diffusione della specie *i* (m²/s)

v è la velocità dell'unità di volume di soluzione (m/s)

Solitamente per processi di scala ridotta si trascura l'ultimo termine convettivo in quanto si lavora con soluzioni sostanzialmente statiche o in moto laminare. Il primo termine rappresenta invece la corrente per moto diffusivo ottenuto per derivazione della legge di Fick, mentre il secondo termine, ottenuto per derivazione dell'equazione di Nernst-Plank, rappresenta la densità di corrente dovuta alla migrazione della specie *i*.

4.2. Modellazione della relazione corrente-voltaggio mediante l'utilizzo di

Matlab

Per una determinata cella elettrochimica è possibile misurare monitorare e controllare i diversi parametri, tra cui i valori di corrente e voltaggio. In vista di un possibile ridimensionamento di una cella di laboratorio su scala più larga, sarebbe però utile l'adozione di un modello matematico che possa prevedere e dare una prima approssimazione di come varierebbero i parametri ottenuti in laboratorio.

A tal proposito si è deciso di simulare un modello semplificato di approssimazione dell'andamento del potenziale di una cella in funzione della corrente. Tale modello si basa sulle semplificazioni ottenute da Mukherjee et Al. [65] che approssimano l'equazione di Nernst-Planck per la determinazione della perdita di potenziale dovuto al trasporto di specie elettroattive nel bulk della soluzione. In particolare, tali semplificazioni prevedono il trascurare il termine convettivo dell'equazione 4.5 in quanto fenomeni di agitazione o gradienti di temperatura sono assenti. Inoltre, l'equazione 4.5 viene ulteriormente semplificata dal termine diffusivo, infatti secondo le analisi effettuate da Mukherjee et Al., risulta che il contributo di densità di corrente dato dalla diffusione della specie *i* sia almeno due ordini di grandezza inferiore al contributo per migrazione.

Per una data cella contenente due elettrodi distanti L, il gradiente del potenziale nella soluzione φ_s viene ulteriormente approssimato come rapporto tra potenziale stesso e distanza tra gli elettrodi (come riportato nell'equazione 4.6).

grad
$$(\varphi_s) = \frac{\varphi_s}{L}$$
 (4.6)

Tale approssimazione consente perciò di calcolare la perdita di potenziale nella soluzione in funzione della corrente della cella I, come (equazione 4.7):

$$\varphi_s = \frac{IL}{AF^2 Z_i^2 u_i C_i} (4.7)$$

Dove:

I è la corrente in (A);

L è la distanza tra anodo e catodo (m);

A è la superficie dell'elettrodo (m^2) ;

Il potenziale dovuto alla perdita per trasferimento nella soluzione va ad addizionarsi ad altri potenziali e sovrapotenziali che sommati insieme forniscono il valore del potenziale della cella, come precedentemente mostrato nella equazione (4.1).

L'insieme delle equazioni e semplificazioni presentate in questo capitolo sono state impiegate in un modello di Matlab. Tale modello è stato in un primo momento utilizzato per verificare l'efficacia del programma e delle semplificazioni assunte ad approssimare effettivamente dati sperimentali. A tal proposito, lo studio preso in esame [⁶⁵] fa riferimento ad una cella di elettro clorazione in cui avviene la semi-reazione di trasformazione dello ione cloro Cl⁻ alla molecola Cl₂, attiva nella disinfezione di contaminanti presenti in acqua. La cella presa in considerazione è costituita da una soluzione acquosa di NaCl in cui sono immersi due elettrodi delle stesse dimensioni superficiali (2·10⁻⁴ m) e distanti tra loro 0,01 m. Al catodo avviene l'elettrolisi dell'acqua con produzione di idrogeno e i potenziali di equilibrio anodico e catodico sono rispettivamente E_e^{A} = 1,36 V e E_e^{B} = -0.83 V, tutti riferiti ad un elettrodo standard a idrogeno (SHE). Inoltre, le densità di corrente di scambio anodico e catodico e i coefficienti di trasferimento di carica anodico e catodico sono stati ricavati sperimentalmente e per interpolazione dei dati provenienti da voltammetria a scansione lineare.

Per la simulazione con Matlab sono state considerate le stesse condizioni operative e informazioni date dallo studio preso in considerazione. Il voltaggio della cella è stato calcolato come somma dei potenziali di equilibrio anodico e catodico, dei sovrapotenziali anodico e catodico (rispettivamente stimati dalle equazioni 4.3 e 4.4 di Tafel) e del potenziale φ_s calcolato con l'equazione 4.7.

L'andamento della relazione corrente-voltaggio della cella sottoposta a modellazione è rappresentato in Figura 4.2.1, dal confronto di questa con i risultati ottenuti dallo stesso riferimento preso in esame, è possibile affermare che il modello proposto è in grado di approssimare efficacemente l'andamento I-V dei dati sperimentali forniti dallo studio.

Figura 4.2.1 andamento del potenziale in funzione della corrente approssimato con Matlab e relativo allo studio



Il modello ottenuto come appena descritto può essere riproposto per altre celle in cui si hanno condizioni operative e reazioni differenti. I dati necessari da fornire al modello sono principalmente le dimensioni della cella (area degli elettrodi, volume trattato, distanza tra elettrodi), i potenziali di equilibrio anodico e catodico e le caratteristiche fisico-chimiche delle specie elettro-attive. Gli unici dati di non immediato reperimento, che richiedono un'analisi sperimentale del sistema in esame sono la densità di corrente di scambio J_0 e il coefficiente di trasferimento di carica α anodici e catodici.

Nell'ipotesi di voler analizzare relazione I-V di una cella che realizza disinfezione tramite meccanismo di elettroossidazione, si è optato per l'impiego degli stessi dati forniti dal caso sopra preso in esame a cui si ipotizza di sostituire un elettrodo delle stesse dimensioni per la produzione di radicali idrossilici OH. A tale ipotesi si aggiunge quella di assumere una soluzione elettrolitica 'neutra' che non concorre alla realizzazione di reazioni redox.

Operando in termini teorici e non sperimentali, è stato necessario ricorrere alla ricerca di dati sperimentali che analizzassero il comportamento di sistemi elettrolitici come quello appena descritto tramite tecniche come l'LSV, voltammetria a scansione lineare, che permettessero di ricavare la densità di corrente anodica e il coefficiente di trasferimento di carica anodico per un anodo che media la produzione di radicali OH·. Un metodo più rigoroso prevedrebbe di ricavare densità di corrente e coefficienti di trasferimento di carica sia anodico che catodico da una stessa cella che simuli l'intero sistema preso in considerazione.

Nel seguito vengono ricavate la densità di corrente anodica e il coefficiente di trasferimento di carica anodico a partire dall'interpolazione di dati presi da letteratura. Per quanto concerne i

radicali idrossilici prodotti da elettrodi inattivi utili alla disinfezione dell'acqua, i dati sperimentali sono carenti. È stato comunque possibile ricavare dati relativi alla produzione anodica di radicali idrossilici dalle prove riportate in letteratura che vengono effettuate tramite analisi con scavengers (di cui si è parlato al paragrafo 2).

Chaplin et Al. [⁴¹] hanno ricavato efficacemente il comportamento dei radicali idrossilici prodotti da anodi BDD tramite l'utilizzo di acido tereftalico come componente di intercettazione dei radicali. I dati presentati sono raffigurati in Figura 4.2.2 e rappresentano l'andamento della corrente anodica al variare del potenziale ottenuti in seguito ad una prova di voltammetria a scansione lineare. I dati sperimentali sono stati effettuati in condizioni ambiente, stesse condizioni in cui si sta sviluppando il modello. Tali dati sono stati utilizzati nel presente lavoro allo scopo di ricavare la densità di corrente di scambio e il coefficiente di trasferimento di carica anodici da impiegare nel modello Matlab.



Figura 4.2.2 Voltammetria a scansione lineare su elettrodo BDD con produzione di radicali OH.

I metodi di estrapolazione dei valori di J_{0A} e α_A precedentemente descritti sono stati impiegati per questo caso. In particolare, per quanto riguarda gli anodi di produzione di radicali OH·, generalmente si ha che l'interpolazione dei dati cinetici delle curve LSV avvenga ad un potenziale maggiore di quello in cui avviene la produzione dell'ossigeno (1,23 V vs SHE) e sia considerato in un range non superiore a 300 mV.

Procedendo nel mondo appena descritto è quindi stato considerato un range di potenziale tra 2,15 e 2,31 V (vs SHE) della curva LSV riportata in figura 9. In tale intervallo di potenziale è stata effettuata la linearizzazione della curva e quest'operazione ha portato all'ottenimento della retta raffigurata in figura 4.2.3. I dati della pendenza e dell'intercetta della retta ottenuta sono stati utilizzati per ricavare rispettivamente J_{0A} e α_A dalla legge di Tafel.

Figura 4.2.3 Linearizzazione dell'intervallo puramente cinetico del diagramma LSV di Figura 4.2.2.



Il valore di densità di corrente di scambio è stato in seguito normalizzato rispetto all'area considerata nel modello Matlab. I valori finali ottenuti sono stati: $J_{0A}=7,6$ A/m² e $\alpha_A=0.24$. Il valore della concentrazione dei radicali che appare nell'equazione 4.7 è stato calcolato tramite la legge di Faraday come segue:

$$C_{OH} = \frac{It}{nFV} (4.8)$$

Per la reazione che porta alla produzione di radicali idrossilici si ha che il numero di elettroni scambiati durante la reazione sono n=1. Il volume V, espresso in litri, è quello trattato dalla cella che si sta modellando. Per quanto riguarda la corrente è stato preso un intervallo arbitrario di scansione e il tempo t, rappresenterebbe il tempo complessivo in cui si effettua la prova.

Figura 4.2.4 Andamento tensione-corrente nella produzione di radicali OH con elettrodi BDD ottenuto con Matlab.



Infine, nel modello è stata considerata una mobilità ionica u_i per il radicale idrossilico approssimato a quello dello ione OH⁻, cioè $u_{OH} = 5,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

La Figura 4.2.4 riporta l'andamento della tensione in funzione della corrente ottenuta dal modello realizzato su Matlab attraverso i passaggi finora descritti. Il modello simula la relazione I-V di una cella costituita da elettrodi della stessa dimensione superficiale e al cui anodo si realizza la produzione dei radicali OH·.

4.3. Modellazione di un reattore per il trattamento dell'acqua contaminata con

fenolo

Nel presente lavoro di Tesi sono stati analizzati perlopiù gli aspetti relativi alla disinfezione tramite processi elettrochimici in assenza di ossidanti ausiliari quali il cloro. Tali componenti, come mostrato in precedenza, sono potenzialmente dannosi per la salute umana nel caso in cui reagissero formando determinati sottoprodotti, ma portano anche il grande vantaggio di assicurare la disinfezione di una gran varietà di contaminanti in breve tempo. Per coerenza, si è quindi deciso di effettuare il calcolo teorico delle dimensioni che dovrebbe avere un reattore elettrochimico che lavora con portate tipiche di un impianto pilota.

Per simulare il reattore sono stati impiegati in parallelo un foglio di calcolo Excel ed il software Aspen Plus. In particolare, il primo è stato utile al calcolo delle portate di disinfettante in gioco, legate alla corrente elettrica imposta al sistema, il secondo software è stato invece impiegato per il calcolo delle dimensioni del reattore in maniera più ottimale, attraverso strumenti messi a disposizione, quali l'analisi di sensitività e la 'Design Specification'.

Come inquinante è stato scelto il fenolo, componente tipicamente studiato nei test elettrochimici di ossidazione e più semplice da gestire a livello di software.

4.3.1. Reagenti e cinetiche

Come appena accennato, per le prove di simulazione è stata considerata la degradazione del fenolo. Il fenolo è un composto aromatico derivato del benzene che presenta un gruppo idrossile nell'anello aromatico. Il fenolo presenta un'elevata pericolosità, può provocare danni all'ambiente e tossicità acuta sugli esseri umani. Generalmente è raro trovare del fenolo in acque superficiali destinate alla potabilizzazione, è più frequente ritrovare tale composto in acque di scarico. I composti fenolici possono far parte di molte specie vegetali, acquatiche o terrestri. Le acque superficiali possono in alcuni casi presentare basse quantità di composti fenolici dovuta alla decomposizione di piante e animali morti presenti nelle stesse sorgenti oppure come risultato di versamento accidentale. Le concentrazioni rimangono comunque esigue rispetto a quelle contenute nelle acque di scarico, senza considerare che queste possono ulteriormente diminuire se si pensa che tale componente può subire attacchi, e quindi degradazione, da parte dei batteri presenti in acqua.

Da alcuni studi sono state riportate concentrazioni del fenolo in acque superficiali dell'ordine delle unità di mg/L, in particolare da uno di questi [⁶⁶] è stato utilizzato come riferimento per le simulazioni una concentrazione di contaminante di 3,2 mg/L. per ogni simulazione è stata poi considerata la necessità di raggiungere un valore al di sotto della concentrazione imposta dai limite di legge, che secondo l'EPA, non deve superare il valore di 0,001 mg/L.

Per quanto riguarda il reagente disinfettante, come già accennato, si è deciso di valutare gli effetti derivanti dalla disinfezione effettuata unicamente tramite radicali idrossilici.

La quantità di radicali idrossilici è legata alla quantità di acqua convertita da un certo livello di corrente elettrica, quindi la portata di radicali $OH \cdot \dot{e}$ stata di volta in volta stimata mediante la legge di Faraday come segue:

$$\dot{m}_{OH} = \frac{17 \cdot I}{F n} \left[\frac{g}{s} \right] (4.9)$$

In cui il numero riportato a numeratore non è altro che il peso molecolare del radicale, F la cosante di Faraday, n è il numero di elettroni scambiato nella reazione di produzione di radicali (ovvero 1) e I è la corrente applicata al sistema.

La portata di radicali è stata calcolata per ogni caso di corrente elettrica considerata e successivamente sottratta alla portata d'acqua entrante nel sistema.

La reazione di degradazione del fenolo può portare a diversi prodotti di reazione che a loro volta possono ulteriormente reagire formando prodotti più stabili. La reazione qui presa in considerazione è quella che porta alla formazione dell'idrochinone, composto stabile ottenuto per sostituzione para del fenolo e innocuo per la salute umana. La reazione richiede la partecipazione di due specie idrossiliche come riportato in Figura 4.3.1.

Figura 4.3.1 Rappresentazione della reazione tra fenolo e radicali con produzione di p-idrochinone e acqua.



Per la corretta simulazione del sistema è stato molto importante avere informazioni precise riguardo all'ordine di reazione ed alla cinetica associata. Come già accennato precedentemente, le reazioni che coinvolgono substrati organici e radicali idrossilici sono generalmente del secondo ordine, per questo caso è stato investigato nel dettaglio l'ordine di reazione con il fenolo. Lo studio di Zazo et Al. [⁶⁷] ha permesso di individuare la cinetica del sistema che si sta considerando. In particolare, è stato dimostrato che l'ordine di reazione è del pseudo-secondo ordine rispetto al componente fenolo quando le quantità di radicali sono superiori a quest'ultimo in quanto durante la reazione la concentrazione di radicali risulta rimanere costante. Quanto appena detto è riassunto nella seguente equazione 4.10:

$$-r_P = kC_P^2 C_{OH} \cong k'C_P^2$$
 (4.10)

Dove $-r_P$ rappresenta la velocità di degradazione del componente fenolo indicato con il pedice P. È stata quindi utilizzata la costante cinetica del secondo ordine riportata in letteratura del valore di $k'= 6,6\cdot 10^9$ s⁻¹M⁻¹. Tale valore è stato di volta in volta moltiplicato per la concentrazione dei radicali OH· in modo da inserire un valore in unità coerenti a quelle richieste dal software Aspen (s⁻¹).

Infine, le portate considerate sono quelle riportate dalle aziende che attualmente stanno iniziando ad investire per la realizzazione di impianti pilota EAOP. Le portate di acqua vanno da 0,5 a 5 L/s. Nelle simulazioni sono state perlopiù considerate portate di 0,5 e 1 L/s.

4.3.2. Simulazione del reattore mediante Aspen Plus

Per le simulazioni con il software Aspen è stato innanzitutto necessario fornire i componenti coinvolti nel sistema. Questi sono stati principalmente l'acqua, il fenolo, l'idrochinone (o chinolo) e il radicale idrossilico, come riportato in Figura 4.3.2.

	iiponents /						
Ø	Selection Petroleum Nonconventional Enterprise Database		Comments				
ماء	ect compon	entc					
CIG	eet compon	ents					
Component ID			Туре	2	Component name	Alias	
	H2O		Con	ventional		WATER	H2O
	PHENOL		Con	ventional		PHENOL	C6H6O
	H2O2		Con	ventional		HYDROGEN-PEROXIDE	H2O2
	QUINOL		Con	ventional		P-HYDROQUINONE	C6H6O2

Figura 4.3.2 Elenco dei componenti inseriti nel software.

Dalla Figura 4.3.2 si può notare l'assenza del radicale idrossilico e la presenza del perossido di idrogeno, tale componente è stato infatti utilizzato in sostituzione ai radicali in quanto le simulazioni effettuate in presenza di radicali portavano all'erroneo bilanciamento dei reagenti e dei prodotti. Questo è dovuto al fatto che il software non era in grado di effettuare il bilancio agli elettroni, ma solo quello atomico.

Un altro input richiesto dal programma è l'inserimento del metodo termodinamico idoneo al sistema considerato. Per questo caso la termodinamica del sistema è un fattore ininfluente, in quanto non è richiesta energia per l'attivazione delle reazioni e le reazioni avvengono tutte a temperatura ambiente. Di conseguenza, è stato scelto il metodo NRTL (Non-random two-liquid model) che, se impiegato in presenza di un elettrolita (cosa frequente per sistemi elettrochimici), riesce a prevedere l'equilibrio di dissociazione dei sali in acqua ed è in grado di gestire soluzioni molto diluite.

Tra i diversi tipi di reattore che il software mette a disposizione, si è deciso di impiegare un reattore CSTR, continuo perfettamente miscelato.



Figura 4.3.3 Reattore CSTR impiegato nelle simulazioni con Aspen Plus e relative correnti

Un'alternativa all'utilizzo del reattore CSTR è l'impiego di un reattore RPLUG (Reattore con flusso a pistone) che potrebbe dare direttamente un'idea delle dimensioni che avrebbe un reattore quasi reale dato che questa sarebbe la configurazione che si sceglierebbe nella pratica. Per immediatezza nell'ottenimento di risultati corretti dal software e per una maggiore gestione delle dimensioni si è comunque scelto di utilizzare il CSTR.

Nell'inserimento dei dati relativi alla portata in ingresso si sono scelti valori delle condizioni al contorno che fossero quelle tipiche delle condizioni ambientali, quindi si è sempre operato ad 1 bar e 25°C. La componente fenolica della corrente in ingresso è stata inserita sulla base della concentrazione fornita al paragrafo precedente. La componente idrossilica è stata fatta di volta in volta variare in base alla corrente impostata.

Nella definizione della reazione è stata inserita la stechiometria riportata precedentemente, ma adattata alla presenza del perossido di idrogeno anziché a quella dei radicali. L'ordine di reazione è stato impostato del secondo ordine rispetto alla concentrazione del fenolo quando si lavorava in eccesso di radicali rispetto alla portata di fenolo; sono comunque state effettuate simulazioni con portate di radicali inferiori allo stechiometrico, in questi casi l'ordine di reazione è stato impostato del terzo ordine (secondo ordine rispetto alla concentrazione di fenolo, primo ordine rispetto alla concentrazione di radicali OH·). Come già spiegato, la costante cinetica è stata inserita con le unità di misura richieste dal software, 1/s, ciò ha richiesto di moltiplicare la costante del secondo ordine per la concentrazione iniziale dei radicali. I parametri termodinamici richiesti dalla cinetica del software, ovvero il coefficiente esponenziale della temperatura e l'energia di attivazione sono stati tutti azzerati, rendendo il sistema indipendente dalla termodinamica.

Al blocco che simula il reattore sono stati forniti in input la pressione di 1 bar e lo scambio nullo di calore oltre che ad un iniziale valore del volume, che successivamente è stato previsto tramite le analisi di sensitività, infine è stata data in input la reazione definita.

4.3.3. Definizione delle caratteristiche elettrochimiche

Le simulazioni sono sempre state affiancate ad un foglio di lavoro Excel in cui veniva iterativamente fatta variare la corrente e che calcolasse il numero degli anodi necessari fissata una certa densità di corrente e diametro del reattore elettrochimico. Il reattore è infatti stato sempre considerato come un reattore tubolare in continuo con elettrodi messi in parallelo, con una sequenza di anodi e catodi disposti alternati e ipotizzati della stessa superficie della sezione del passaggio del tubo, come riportato in Figura 4.3.4.

Per ciascun elettrodo è stata impostata una densità di corrente che si avvicinasse a quelle impiegate per gli anodi in subossido di titanio, che fosse abbastanza alta da permettere un'efficace ossidazione e abbastanza bassa in modo da evitare il consumo di corrente in reazioni parassite di produzione dell'ossigeno. La superficie complessiva utile alla produzione di una certa quantità di radicali è stata calcolata come rapporto tra corrente elettrica e densità di corrente imposta al singolo elettrodo. Di conseguenza, ipotizzando di volta in volta il diametro del tubo, è stato quindi possibile calcolare il numero degli elettrodi in parallelo come rapporto tra superficie complessiva utile e superficie del singolo elettrodo.

Figura 4.3.4 Raffigurazione schematica del reattore elettrochimico per la disinfezione dell'acqua.



4.3.4. Risultati ottenuti

Le prime simulazioni sono state effettuate lavorando a basse correnti elettriche, dell'ordine dell'unità di A, il che significa avere portate di radicali idrossilici molto basse e in ogni caso più basse della quantità di fenolo alimentata. In questi casi, aumentando anche indefinitamente, il volume del reattore e quindi il tempo di residenza dell'acqua, la concentrazione del fenolo in uscita non raggiungeva valori al di sotto dei limiti di legge, ma uno stazionario, come riportato in Figura 4.3.5.

Figura 4.3.5 Andamento della concentrazione del fenolo in uscita dal reattore al variare del volume dello stesso.



Come si può vedere dal grafico di Figura 4.3.5, la concentrazione in uscita di fenolo diminuisce all'aumentare del volume del reattore, ma non raggiunge mai (o almeno non in volumi plausibili) la concentrazione imposta dai limiti di legge (0,001 mg/L).

Tale risultato impone che nel caso in cui si lavori in presenza di soli radicali come responsabili della disinfezione, la corrente elettrica passante al sistema degli elettrodi deve essere decisamente alta, poiché questo sarà l'unico modo per consentire una produzione di radicali sufficiente a degradare in tempi minori l'inquinante.

Sono state quindi effettuate simulazioni a valori di corrente elettrica maggiori, nella Tabella 4.3.1 sono riportati due esempi di risultati ottenuti lavorando con portate di 0,5 e 1 L/s. Le simulazioni hanno previsto in tutti i casi la stima del volume necessario a garantire che la concentrazione del fenolo a valle del reattore fosse al di sotto dei limiti di legge. Questo è stato possibile mediante l'utilizzo dello strumento 'Design Specification' messo a disposizione dallo strumento. I risultati relativi al numero degli elettrodi sono ovviamente conseguenza del fatto che in tutti i casi la densità di corrente è stata impostata a 10 mA/cm² ed è anche conseguenza del valore di diametro scelto.

Portata (L/s)	Corrente (A)	Volume (m ³)	Diametro (cm)	Numero Elettrodi
0,5	55	41	30	8
0,5	80	28	20	26
1	55	82	30	8
1	80	56	20	26

 Tabella 3.3.1 Risultati dei volumi ottenuti in seguito al dimensionamento del reattore elettrochimico mediante

 Aspen Plus.

I risultati riportati mostrano che l'elettro-ossidazione di un inquinante mediata unicamente dalla presenza di radicali OH^{\cdot} come agente disinfettante ed effettuata in continuo, richiede in ogni caso volumi molto elevati, anche lavorando a livelli di corrente elettrica elevata.

I volumi ottenuti per le portate in gioco dimostrano che questo tipo di operazione non può essere realizzato in configurazione continua per un impianto pilota, in quanto i costi per la costruzione e per i materiali sarebbe eccessivamente onerosa, senza considerare che una disposizione dispersiva degli elettrodi rispetto ad un volume molto maggiore non sarebbe una configurazione efficiente.

Una configurazione efficiente prevedrebbe che il volume del reattore sia non molto diverso dal volume occupato dagli elettrodi. La realizzazione di un reattore elettrochimico pilota può arrivare ad impiegare superfici di elettrodi che vanno dai 50 ai 100 cm². Il volume di un reattore tubolare ideale avrà sezione pari alla superficie realizzabile per elettrodi in impianti pilota, lunghezza pari allo spazio richiesto per la disposizione di tutti gli elettrodi in parallelo. L'operazione di elettro-ossidazione tramite volumi così ridotti ovviamente non potrà essere realizzata in configurazione continua, sarà invece realizzata come reattore tubolare con un certo tempo di permanenza oppure come un reattore tubolare con cicli di ricircolo o infine in continuo come tanti reattori tubolari in cascata.

Le caratteristiche ideale che dovrebbe avere il reattore che operi come pfr sono riportate in Tabella 4.3.2.

Parametro	Valore	Unità
Diametro reattore (D)	8,74	cm
Sezione reattore (S)	60	cm ²
Densità di corrente anodica (J)	10	mA/cm ²
Conversione complessiva (Xtot)	0,9997	-
k _m	10-4	m/s
Distanza tra elettrodi (d)	1	cm
Spessore elettrodo (a)	0,5	cm

Tabella 4.3.2 Parametri ottimali per la realizzazione di un reattore elettrochimico su scala pilota

La conversione complessiva X_{tot} equivale alla conversione che si desidera realizzare partendo da concentrazioni di fenolo di 3,2 mg/L e arrivando al di sotto dei limiti di legge.

La distanza tra gli elettrodi e lo spessore degli elettrodi sono stati ipotizzati sulla base delle informazioni presenti in letteratura. In particolare, lavorando con anodi e catodi collegati in parallelo e disposti in sequenza alternata, si imposta una distanza abbastanza breve tra anodo e catodo che riduca la resistenza del trasferimento di massa, ma abbastanza alta da evitare cortocircuiti.

Il coefficiente di trasferimento di massa k_m è stato scelto sulla base di quanto affermato precedentemente; considerando piastre anodiche con flusso passante attraverso i pori si può scegliere un valore abbastanza alto come quello riportato in tabella.

Il volume (V) può quindi essere stimato come segue (4.11):

$$V = 2 S N_A(a + d)$$
 (4.11)

Dove N_A equivale al numero degli anodi, che per questo caso si ipotizza essere uguale al numero dei catodi e il volume rappresenta lo spazio che accoglie gli elettrodi.

5. Sezione sperimentale

5.1. Obiettivi

In seguito all'analisi dello stato dell'arte dei processi elettrochimici di ossidazione avanzata, si è effettuata una fase sperimentale svolta in laboratorio. Come evidenziato nei capitoli precedenti, la disinfezione tramite processi elettrochimici richiede premura su diversi fronti. Lo studio del funzionamento di una cella elettrolitica per la disinfezione dell'acqua contaminata pensata per un successivo dimensionamento su larga scala richiede innanzitutto la scelta del giusto materiale anodico che rappresenti il giusto compromesso tra gli aspetti descritti nei paragrafi precedenti (costo della materia prima, resistenza alla corrosione, produzione sufficiente di radicali idrossilici...). A tal proposito la scelta si è orientata su anodi di biossido di titanio substechiometrico (Ti₄O₇) visti i bassi costi della materia prima e dei metodi per la sua realizzazione oltre che ai risultati promettenti ottenuti dagli studi passati, quindi la prima parte degli esperimenti è stata dedicata alla realizzazione di questo materiale.

In un secondo momento il lavoro si è incentrato sulla caratterizzazione chimico-fisica dei campioni ottenuti, al fine di rilevare la migliore tecnica di sintesi da impiegare e sull'impiego dei materiali ottenuti in celle elettrochimiche per confermarne l'attività e per rilevare l'effettiva produzione di radicali OH·.

5.2. Sintesi delle polveri di subossido di titanio

La preparazione delle polveri di subossido di titanio è stata eseguita attraverso metodi differenti e per ciascuno di essi sono stati fatti variare specifici parametri in modo da ottenere una panoramica esaustiva che eventualmente permettesse di individuare la tecnica più appropriata.

Come prima operazione sono stati individuati e preparati i reagenti. In tutti i campioni viene utilizzato il biossido di titanio Anatasio (TiO₂) come fase da ridurre. I campioni sono stati miscelati con una fonte di carbonio, a tal scopo viene utilizzato nerofumo (C) o polivinilpirrolidone (PVP). I rapporti tra i reagenti utilizzati durante le prove sono riportati in Tabella 5.2.1 *Tabella*.

I rapporti utilizzati seguono in alcuni casi quelli suggeriti in letteratura mentre in altri sono stati fatti variare. Ad alcuni campioni è stato aggiunto cloruro di sodio (NaCl) per sottoporli a sintesi con sali fusi e capire se questa tecnica aiuta effettivamente la produzione di polveri di Ti₄O₇ puro. Inoltre, alcuni campioni sono stati diluiti in una soluzione di etanolo (EtOH) al fine di indurli ad una più efficace miscelazione, l'etanolo è stato addizionato in modo da rendere le polveri diluite, quindi operando nel range di 1-2 g di reagenti, l'etanolo addizionato è stato di circa 10 mL.

#campione	TiO2:C (mol/mol)	TiO2:PVP (g/g)	(TiO2+C):NaCl (g/g)	EtOH (mL)	(TiO2+PVP):H2O (g/L)
1	5:1	/	/	/	/
2	4:1	/	1:1	10	/
3	4:1	/	/	10	/
4	/	1:4,62	/	/	85
5	4,5:1	/	/	/	/
6	5:1	/	/	10	/

Tabella 5.2.1 Sintesi dei principali rapporti tra i materiali utilizzati durante la produzione delle polveri di subossido di titanio.

I materiali occorrenti per ciascun campione sono stati radunati in becher. Nel caso del campione 4 contenente PVP, il becher è stato posto su un agitatore magnetico a piastra calda e il contenuto è stato fatto agitare e riscaldare a 80°C fino al suo completo essiccamento.



Figura 5.2.1 A sinistra: mulino a sfere con velocità di rotazione regolabile. A destra: contenitore per mulino contenente un campione da macinare e quattro sfere per macinazione del diametro di 75 mm.

Tutti i campioni hanno poi subito per tempi variabili, riportati in Tabella 5.2.2*Tabella*, macinazione nel mulino a sfere raffigurato in Figura 5.2.1. Il mulino per la macinazione a sfere è costituito da una piattaforma che permette la rotazione di due recipienti a velocità variabili e regolabili, esso consente di accogliere polveri o soluzioni con sospensioni di polveri per garantire la frantumazione in dimensioni più piccole del materiale che si sta macinando. Anche le velocità di rotazione sono state fatte variare nei diversi campioni e sono anch'esse riportate in Tabella 5.2.2. All'interno del mulino, oltre ai reagenti sono inserite sfere, nel nostro caso quattro sfere del diametro di 75 mm (Figura 5.2.1), in grado di agevolare la macinazione del contenuto. Durante le prove è stata osservata una deposizione aderente alla superficie del recipiente nel caso di frantumazione di sole polveri (es. campione 1), ciò ha richiesto la rimiscelazione manuale del contenuto; tale fatto non è osservato invece nel caso delle sospensioni in etanolo delle polveri, che hanno consentito una macinazione in continuo.

#campione	Tempo di macinazione (h)	Velocità del mulino (RPM)
1	4	198
2	6	252
3	8	252
4	3,5	252
5	4	310
6	4	310

Tabella 5.2.2 Tempi di macinazione e velocità di rotazione della piattaforma del mulino per i diversi campioni.

In seguito alla macinazione, i campioni contenenti etanolo (2,3,6) sono stati fatti essiccare su agitatori magnetici a piastra riscaldata alla temperatura di 65°C fino ad essiccamento completo del contenuto.

Dopo i procedimenti appena descritti è stato possibile inviare i campioni al forno. Il forno utilizzato è il forno orizzontale in tubo di allumina Nabertherm® in grado di raggiungere 1500°C (Figura 5.2.2).





Il forno permette di operare in atmosfera di gas inerte e per il presente scopo è stato inviato un flusso laminare costante di argon. Tutti i campioni mandati in cottura sono stati sottoposti ad una temperatura costante di 1150°C, raggiunta con una velocità di riscaldamento di 4,69 °C/min. I primi tre campioni sono stati mantenuti a 1150°C per due ore, mentre gli altri tre per un'ora. È stata poi impiegata la stessa velocità di 4,69 °C/min per il raffreddamento.

I campioni prelevati in seguito alla cottura hanno mostrato un cambiamento della colorazione rispetto alla colorazione delle polveri di partenza; in particolare tutti i campioni realizzati utilizzando nerofumo come fonte di carbonio hanno reagito in forno portando alla formazione di polveri dal colore blu-nero.

Il campione realizzato con polivinilpirrolidone è stato l'unico ad avere una colorazione diversa. Una raffigurazione di queste osservazioni è riportata in Figura 5.2.3. Tali osservazioni sono utili a capire, in prima analisi, se le operazioni effettuate a monte siano state o meno efficaci nella sintesi di titanio sub-stechiometrico. Dalla letteratura emerge infatti che le fasi substechiometriche conferiscano alle polveri una colorazione blu scura. Si intuisce quindi che un probabile successo si potrebbe avere nei cinque casi di cui si è appena parlato, successo che potrà essere confermato solo dall'analisi XRD.

Figura 5.2.3 Polveri di subossido di titanio dopo essere stati in forno a 1150°C per 2 h (tre campioni a sinistra) e per 1 h (tre campioni a destra).



Prima di procedere con le analisi successive è stato effettuato il lavaggio del campione 2 contenente cloruro di sodio, in modo da rimuovere ogni eventuale traccia di sale presente. Il lavaggio è stato effettuato per più cicli con acqua ultrapura ed infine il campione è stato fatto essiccare in forno a 70°C per quattro ore.

5.3. Caratterizzazione chimico-fisica delle polveri

5.3.1. XRD (X-ray powder diffraction)

L'analisi di diffrazione a raggi X viene generalmente utilizzata nello studio dei materiali in fase cristallina, è una tecnica non distruttiva impiegata per l'individuazione delle fasi cristalline presenti del sistema in esame, solitamente una polvere.

Tale tecnica si svolge mediante l'impiego di raggi X, i quali presentano lunghezze d'onda confrontabili con la distanza tra atomi. Il basso coefficiente di assorbimento della materia permette ai raggi in questione di penetrare attraverso essa provocando effetti di diffrazione che sono in grado di fornire informazioni riguardanti la posizione e la natura degli atomi presenti nel campione in esame. La diffrazione avviene tramite generazione dei raggi X da un tubo catodico, monocromatura dei raggi mediante un filtro, collimazione e indirizzamento dei raggi verso il campione in esame. Tale fascio di raggi X, caratterizzato da lunghezze d'onda che vanno dai 0,5 ai 2 Å, viene riflesso dai piani cristallini equivalenti e adiacenti del campione e genera interferenza tradotto in picchi di intensità, che rappresenta il pattern della diffrazione. La legge di Bragg definisce l'interferenza costruttiva tra due piani cristallini distanti d, con incidenza dei raggi sotto un angolo θ aventi lunghezza d'onda λ come segue:

$$N\lambda = 2dsin\theta$$
 (5.1)

Dove N è un numero intero [⁶⁸].

A livello pratico, le analisi vengono effettuate tramite il diffratometro, il quale è composto da una sorgente di raggi X monocromatici, dal campione, disposto in modo da poter essere ruotato e dal rilevatore, come mostrato in Figura 5.3.1.

Lo strumento utilizzato è il Philips PANalytical X'Pert PRO modello PW3040, con radiazioni Cu K α e per il caso in esame è utile lavorare a valori di 2 θ nel range da 10° a 80°.



Figura 5.3.1 rappesentazione schematica del difrattometro a raggi X

5.4. Caratterizzazione elettrochimica delle polveri

I campioni di subossido di titanio sono stati in seguito sottoposti a prove elettrochimiche per verificarne l'effettiva attività, la stabilità e per analizzare l'effettiva produzione di radicali idrossilici anche in presenza di fasi non pure del titanio, in modo da capire anche quali metodi di produzione del Ti₄O₇ fossero più efficaci.

Per fare tutto questo è stata impiegata una cella elettrochimica a tre elettrodi di cui quello di lavoro costituito da un disco rotante (elettrodo RDE). I campioni sono stati testati sotto forma di inchiostri depositati sul disco dell'elettrodo. Le prove effettuate sono state di voltammetria a scansione lineare (LSV) e a scansione ciclica (CV).

5.4.1. Preparazione dell'inchiostro

L'utilizzo del RDE ha richiesto che le polveri di subossido di titanio venissero depositate sul disco dell'elettrodo sottoforma di inchiostro. Perciò per ogni campione è stata prelevata una quantità di circa 20 mg di polvere, per questa quantità sono stati richiesti 67 μ L di soluzione di Nafion al 5% (in massa), 700 μ L di 2-propanolo e 100 μ L di acqua. Tale soluzione garantisce una dispersione della polvere.

Prima della deposizione di questo contenuto sul disco, è stato necessario sottoporre le sospensioni descritte ad una sonicazione ad ultrasuoni. Le polveri ceramiche di Ti4O7 non sono infatti facili da disperdere ed omogeneizzare, perciò si è ricorso ad una punta ad ultrasuoni (Figura 5.4.1). La punta è stata direttamente immersa nella soluzione contenete le polveri testate ed è stata mantenuta per un tempo minimo di 10 minuti ad una frequenza corrispondente al 50% della massima fornita dal sonicatore.

In alcuni casi si è notata, come soprattutto per il campione sintetizzato a partire da PVP, una difficoltà maggiore nell'omogeneizzare la polvere ed una persistenza della suddivisione tra le due fasi. Un tempo di permanenza della punta ad ultrasuoni ha comunque garantito la corretta miscelazione.



Figura 5.4.1 Punta ad ultrasuoni vibra-cell Sonics®

Alla realizzazione degli inchiostri dei campioni è seguita la deposizione di questi sul disco RDE, in particolare sono stati prelevati 3 μ L di inchiostro per ciascun campione e sono stati fatti colare sulla superficie del disco ricoprendola per intero. Prima di procedere con l'immersione dell'elettrodo è stato fatto asciugare all'aria l'inchiostro mediante semplice rotazione del disco per qualche minuto.

5.4.2. Cella elettrochimica a tre elettrodi

La cella impiegata per i test elettrochimici è una tipica cella a tre elettrodi costituita da un elettrodo di lavoro, un controelettrodo ed un elettrodo di riferimento. L'elettrodo di lavoro è proprio il disco rotante, questo è realizzato in carbonio vetroso, che per la sua elevata conduttività, consente il passaggio degli elettroni senza realizzare reazioni elettrochimiche. Tale elettrodo può eventualmente essere fatto ruotare durante le prove e le rotazioni al minuto possono essere impostate manualmente. Durante le prove l'RDE è stato fatto ruotare a 300 RPM. Su tale elettrodo di lavoro viene quindi depositato il materiale che si vuole testare e che può ricoprire fino a 0,126 cm² di superficie. L'elettrodo di riferimento è in Ag/AgCl saturo in KCl e consente di stabilire il potenziale a cui si riferiscono gli altri elettrodi; i valori di potenziale ottenuti nelle successive prove elettrochimiche sono state in tutti i casi riportate rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE).



Figura 5.4.2 Raffigurazione della cella a tre elettrodi utilizzata durante i test elettrochimici sui campioni di subossido di titanio

La cella in sé è rappresentata da un becher in cui è stata posta una soluzione elettrolitica. Per tutti i test la soluzione elettrolitica è una soluzione acquosa di NaClO₄ 0,1M. Al fine di rimuovere ogni residuo di ossigeno disciolto nella soluzione, che potrebbe causare picchi di potenziale, è stato fatto gorgogliare azoto all'interno della soluzione per qualche minuto prima delle prove e durante le prove in modo da saturarla di N₂.

La preparazione della cella è quindi avvenuta tramite l'immersione degli elettrodi (di cui quello di lavoro riportante l'inchiostro) nella soluzione elettrolitica e collegamento di questi tramite un circuito esterno connesso ad un potenziometro. Il sistema descritto è rappresentato in Figura 5.4.2.

5.4.3. Voltammetria a scansione lineare (LSV)

Il primo set di prove ha previsto di effettuare sui campioni voltammetrie a scansione lineare. Tale tecnica prevede la scansione del potenziale in un intervallo fisso, in particolare la tensione viene scansionata nel tempo da un limite inferiore a un limite superiore come mostrato nella Figura 5.4.3 A. La velocità della scansione della tensione è perciò rappresentata dalla pendenza della linea del diagramma tensione-tempo V(t). Di conseguenza, variando il tempo impiegato per spazzare tutto l'intervallo di tensione, si altera la velocità di scansione.

Le caratteristiche del voltammogramma a scansione lineare che viene registrato dipendono da una serie di fattori, tra cui la velocità delle reazioni di trasferimento degli elettroni, la reattività chimica delle specie elettro-attive e la velocità di scansione della tensione.

Effettuando la scansione si possono ottenere curve di forma differente, di cui un esempio è riportato in Figura 5.4.3 B. La scansione del potenziale inizia dal lato sinistro del grafico corrente-tensione dove si ha assenza di flusso di corrente. Se una specie elettro-attiva che si trova in soluzione è capace di ridursi o di ossidarsi nell'intervallo del potenziale applicato, essa sarà in grado di scambiare elettroni con l'elettrodo di lavoro generando una corrente elettrica, che è proprio il segnale di interesse. Quando la tensione viene scansionata più verso destra (a valori più riduttivi), la corrente inizia a fluire e dopo un certo tempo raggiunge un picco prima di decrescere. Tale picco indica a quale potenziale inizia il trasferimento di elettroni e quando questo processo cessa a causa dell'esaurimento della sostanza coinvolta.





5.4.4. Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica destinata allo studio del comportamento teorico delle coppie redox e che consiste in una scansione lineare del potenziale di un elettrodo di lavoro. L'analisi consiste nella misura della corrente che fluisce attraverso l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo come conseguenza del potenziale applicato. Questo varia

linearmente nel tempo ed è determinato dalla velocità di scansione. L'analisi viene fatta a partire da un certo valore di tensione iniziale fino ad un valore finale mantenendo una velocità di scansione costante, in corrispondenza del quale avviene un'inversione del verso di scansione. Dopo tale inversione, il potenziale viene quindi riportato al valore iniziale. Il numero di cicli viene impostato a seconda di quali informazioni si vogliono estrapolare dall'analisi, tra queste la stabilità delle specie generate dalle reazioni elettrochimiche, la loro reversibilità e la formazione di nuovi composti elettroattivi.

Figura 5.4.4 Andamento del potenziale nel tempo durante una scansione ciclica.



La riproduzione dei valori ottenuti ha come risultato il voltammogramma ciclico, che è una funzione complicata e dipendente da un gran numero di parametri fisici e chimici. Comunemente, in un voltammogramma ciclico, ci sono diversi picchi e osservando come questi appaiono e scompaiono al variare dei limiti di potenziale e della velocità di scansione è possibile determinare come i processi rappresentati dai picchi sono correlati, tali picchi sono infatti sintomo della realizzazione di fenomeni elettrochimici nel sistema. Allo stesso tempo, dalla dipendenza dalla velocità di scansione delle ampiezze dei picchi, è possibile identificare il ruolo dell'adsorbimento, della diffusione e delle reazioni chimiche omogenee accoppiate. Inoltre, al crescere della velocità di scansione aumenta la corrente circolante nella cella e quindi il grafico si espande verticalmente.

Figura 5.4.5 Andamento tipico del voltammogramma ottenuto in seguito a CV.



5.5.Risultati e discussione

5.5.1. Identificazione delle fasi presenti

Per l'identificazione delle fasi presenti nei sei campioni sintetizzati, sono stati analizzati i patterns ottenuti in seguito alle prove XRD. In particolare, sono stati diagrammati i picchi in funzione della posizione angolare di diffrazione (2θ) .

Per le analisi XRD ottenute, è stato effettuato il confronto della posizione dei picchi con i picchi tipici dei subossidi del titanio. Un esempio di pattern usato come riferimento per l'individuazione delle fasi presenti, ottenuto dalle banche dati cristallografiche quali ICSD e ICDD (Inorganic Crystal Structure Database e International Centre for Diffraction Data rispettivamente) è riportato in Figura 5.5.1, che rappresenta proprio i picchi tipici del Ti₄O₇. Di questo si può osservare che alcuni picchi tipici si ritrovano a 2θ = 20,78, 26,34, 29,54, 31,77, 53,25 gradi, e la terna in 63,74, 65,41 e 66,76 gradi.



Figura 5.5.1 Pattern XRD per il materiale Ti₄O₇

Le stesse considerazioni sono state fatte per i pattern degli altri subossidi di titanio, specialmete per le fasi 'adiacenti' al Ti_4O_7 che si puntava ad ottenere. Sono stati quindi osservati i picchi tipici di Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_5O_9 e Ti_6O_{11} e confrontati con i picchi ottenuti dalle analisi XRD dei campioni. È stato inoltre utilizzato come supporto il software relativo al diffrattometro, ovvero X'Pert HighScore Plus al fine di individuare con precisione i picchi e distinguerli dal rumore provocato dal diffrattometro e sono stati analizzate le fasi che il software suggeriva come presenti nel sistema in esame.

Di seguito sono raccolti in ordine crescente i diagrammi XRD dei sei campioni sintetizzati con le relative fasi presenti individuate in seguito all'analisi mediante confronto della posizione dei picchi.
Figura 5.5.2 Analisi XRD per il campione nr. 1.



Il primo campione risulta avere come fasi dominanti il Ti₄O₇, si possono infatti notare le corrispondenze con i picchi tipici in posizione 2θ = 26,34, 53,25 gradi, e la terna in 63,74, 65,41 e 66,76 gradi di cui si è parlato poco prima.

Alcuni picchi, di intensità minore, sono i tipici picchi ritrovabili nel pattern del Ti₅O₉, il principale è in posizione $2\theta = 22$ gradi.





Il secondo campione presenta in gran maggioranza la presenza della fase di interesse Ti_4O_7 . Alcuni picchi che ne confermano la presenza sono i già citati 20,78, 26,34 e 31,77 gradi. Il picco di 22 gradi già ritrovato al caso precedente, tipico del Ti_5O_9 , si ritrova anche in questo caso.





Il terzo campione riporta alcuni picchi tipici delle fasi Ti_2O_3 e Ti_3O_5 , oltre che al Ti_4O_7 . In 2 θ =26,68 gradi si può ritrovare il picco tipicamente ritrovabile nel pattern di Ti_3O_5 , mentre in posizione 33 gradi si ha una probabile individuazione di Ti_2O_3 .

Figura 5.5.5 Analisi XRD per il campione nr. 4.



Il quarto campione riporta picchi tipici del Ti₄O₇ solo ad intensità basse, quindi sarà probabile la predominanza della fase Ti₃O₅.

Figura 5.5.6 Analisi XRD per il campione nr. 5.



Il quinto campione presenta picchi tipici sia per la fase Ti₄O₇ che per la fase Ti₅O₉. Si può osservare la presenza di un picco che è in posizione intermedia tra il picco tipico riportato da Ti₄O₇ (26,34 gradi) e quello di Ti₅O₉ (26,4 gradi).

Figura 5.5.7 Analisi XRD per il campione nr. 6.



Il sesto campione riporta, come nel caso precedente, la concomitante presenza di Ti₄O₇ e T₅O₉.

In linea di massima è possibile osservare in tutti i casi la presenza di Ti_4O_7 , negli ultimi tre casi si nota una maggiore presenza di picchi non appartenenti al pattern di Ti_4O_7 , questo può essere dovuto alla comune tecnica utilizzata che prevedeva il dimezzamento del tempo di residenza in forno.

Tra tutti i campioni, quello che sembra riportare un maggior contenuto di Ti_4O_7 sembra essere il secondo campione, questo, sintetizzato mediante la tecnica del Molten Salt Synthesis, da la conferma al fatto che l'impiego del sale durante la sintesi del subossido migliora la produzione verso una maggior sintesi di Ti_4O_7 .

5.5.2. Voltammetrie lineari

Nel presente utilizzo della LSV è interessante ricordare le considerazioni effettuare riguardo al potenziale di evoluzione ad ossigeno. Questo avviene tipicamente a partire da valori da 1,23 V vs SHE, a questo potenziale si può osservare, nella curva LSV l'inizio delle reazioni chimiche e quindi del punto in cui la corrente inizia a salire.

Per le prove effettuate con i campioni di subossido di titanio sono state applicate in tutti i casi velocità di scansione di 10 mV/s. La finestra di potenziale utile alla scansione è stata tra 0,28 e 1,83 V vs SHE.

Figura 5.5.8 Diagrammi di voltammetria a scansione lineare per i sei campioni (campione 1 in alto a sinistra, campione 2 in alto a destra, campione 3 in basso a sinistra, campione 4 in basso a destra, campione 5 pagina seguente a sinistra, campione 6, pagina seguente a destra).





Di seguito una rappresentazione riassuntiva dei grafici LSV per tutti i campioni. Figura 5.5.9 Rappresentazione cumulativa dei test LSV per tutti e sei i campioni.



I test di voltammetria a scansione lineare hanno mostrato in tutti i casi la realizzazione di un'attività elettrochimica dei materiali. È possibile osservare che i grafici LSV per i sei campioni sono risultati estremamente simili tra loro, indicando quindi una bassa influenza in questi termini della tecnica adottata per la sintesi dei campioni.

In tutti i casi si può osservare che il valore di potenziale a cui la corrente inizia a scorrere ed aumentare nel circuito supera il potenziale di formazione dell'ossigeno, ovvero 1,23 V vs SHE;

ciò significa che i materiali sintetizzati sono a tutti gli effetti appartenenti alla classe degli anodi ad elevato potenziale di evoluzione dell'ossigeno e quindi più performanti nella produzione di radicali idrossilici.

Il potenziale a cui si inizia ad osservare un netto flusso di corrente nel sistema sta nell'intervallo tra 1,4 e 1,5 V vs SHE, quest'informazione è utile a prevedere il consumo energetico che sarà richiesto al sistema. A tal proposito si può infatti notare che i campioni (3) e (6) abbiano delle curve LSV traslate a destra rispetto a quelle degli altri campioni, ciò fa intuire che per questi due campioni sarà necessario applicare una maggiore differenza di potenziale per garantire il flusso di corrente e quindi una maggiore spesa energetica.

5.5.3. Voltammetrie cicliche

Per i test effettuati sui campioni di subossido di titanio operanti in una soluzione elettrolitica a pH= 7, è stata scelta una finestra di scansione di potenziale che evitasse il raggiungimento di potenziali a cui avviene l'elettrolisi dell'acqua a ossigeno, quindi arrivando a valori maggiori di 1,23 V vs SHE. In particolare, per l'elettrodo di riferimento utilizzato nei test (Ag/AgCl) i potenziali per la voltammetria ciclica sono stati calcolati come:

$$E = E_i - 0,059 \, pH - 0,199 \, (5.2)$$

Dove Ei è il potenziale dell'ossigeno per il potenziale anodico e dell'idrogeno per il potenziale catodico e l'ultimo termine rappresenta la conversione da riferimento vs SHE a vs Ag/AgCl. Così facendo il range di potenziale è stato tra -0,612 e 0,618 V vs Ag/AgCl.

I voltammogrammi ottenuti per la scansione ciclica dei campioni di subossido sono stati effettuati a velocità di 20 e 50 mV/s. Di seguito sono riportati i risultati.









Figura 5.5.12 Voltammogramma a scansione ciclica del campione nr. 3



Figura 5.5.13 Voltammogramma a scansione ciclica del campione nr. 4



Figura 5.5.14 Voltammogramma a scansione ciclica del campione nr. 5



Figura 5.5.15 Voltammogramma a scansione ciclica del campione nr. 6



Le forme delle curve derivanti dalla voltammetria ciclica sono in linea di massima simili tra tutti i campioni. Per tutti i campioni si nota una simmetria nella forma delle curve, il che indica la reversibilità del sistema elettrochimico in atto.

Alcuni campioni hanno mostrato una lieve instabilità elettrochimica con progressivo declino dell'attività elettrochimica dopo pochi cicli, questo fenomeno si può osservare nei voltammogrammi effettuati a 20 mV/s ed è più accentuato nei campioni 2, 4, 6.

Una particolarità che accomuna i voltammogrammi dei sei campioni è un andamento privo di picchi netti tra gli estremi, ciò sta ad indicare l'assenza di reazioni elettrochimiche estranee. In alcuni casi è possibile notare un andamento smorzato, a plateau orizzontale, tra gli estremi della scansione ed una forma generalmente più squadrata. Questo è l'andamento tipicamente assunto da sistemi capacitivi, in questo caso si è quindi in presenza di un anodo che permette al sistema di comportarsi come un condensatore. In particolare, la capacità dell'elettrodo aumenta all'aumentare dell'altezza del plateau, e quindi della corrente, inoltre un range più ristretto della corrente di plateau sta ad indicare una maggiore resistenza. Sistemi di questo tipo risultano essere ideali per applicazioni elettrochimiche di disinfezione

6. Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di Tesi si pone nel generico contesto, micro e macro, del passaggio da una classica e ben consolidata tecnologia di disinfezione dell'acqua mediante processi chimici ad una tecnologia meno sviluppata e non ancora industrializzata che è quella elettrochimica. Il lavoro svolto si è ramificato in più aspetti al fine di fornire una panoramica più ampia per tutto ciò che concerne la disinfezione dell'acqua tramite processi elettrochimici di ossidazione avanzata, in completa assenza di specie chimiche ausiliarie e che potesse essere il punto di partenza per un successivo sviluppo più pratico di ogni aspetto qui analizzato.

Una buona parte del lavoro è stata dedicata all'individuazione dei principali anodi impiegabili in questi processi, che sono i principali responsabili dell'operazione di disinfezione. Di questi sono stati presi in considerazione diversi studi e ne è stato effettuato un completo confronto. Da tale confronto emerge principalmente che il materiale ottimale per l'elettro-ossidazione risulta essere il Ti₄O₇, meno efficiente del BDD, ma, rispetto a questo, meno oneroso sia dal punto di vista dei costi capitali che di quelli operativi, di efficienza simile al SnO₂, ma, rispetto a questo, con rischio quasi nullo di provocare contaminazioni tossiche dell'acqua e meno suscettibile alla corrosione. Il sovrapotenziale rispetto alla formazione di ossigeno di questo materiale permette di lavorare con densità di corrente abbastanza alte da permettere la degradazione dei contaminanti, ma abbastanza basse da evitare un consumo energetico eccessivo. In particolare, la configurazione ottimale per un reattore elettrochimico risulta essere quello che prevede l'impiego di flusso dell'acqua attraverso membrane porose di Ti₄O₇. La scelta dell'elettrolita assume parziale importanza, in quanto l'utilizzo di sali potenzialmente elettro-attivabili nel reattore elettrochimico potrebbe portare ad un incremento dell'efficienza delle prestazioni; dall'altro lato possono incorrere gli stessi problemi derivanti dall'utilizzo di specie chimiche per la disinfezione dell'acqua.

La scelta del materiale anodico ottimale tra quelli presentati ha portato ad entrare in merito a quanto riguarda la realizzazione del subossido di titanio mediante tecniche poco costose. In seguito alla realizzazione di campioni mediante tecniche e quantità differenti, le analisi XRD hanno dimostrato che la temperatura ed il tempo da mantenere durante la residenza in forno deve essere di circa due ore e 1150°C rispettivamente, inoltre ha dimostrato che l'impiego della tecnica di sintesi mediante molten salt synthesis conduce effettivamente ad una maggior produzione della fase di interesse.

Le prove elettrochimiche effettuate nella semplice soluzione elettrolitica hanno dimostrato in tutti i casi l'effettiva elettro-attività dei campioni sintetizzati, anche nei casi in cui la fase di subossido di titanio non era pura. In particolare, per tutti i campioni si è ottenuto l'andamento tipico dei condensatori e un sovrapotenziale di formazione dell'ossigeno nel range 1,4-1,5 V vs SHE, abbastanza alto da consentire la formazione dei radicali idrossilici e abbastanza basso da evitare elevati consumi energetici.

Un'ulteriore parte del lavoro si è focalizzata sulla simulazione di un reattore per la disinfezione del fenolo come contaminante. Tale processo è stato effettuato al fine di valutare le dimensioni necessarie al raggiungimento di una completa disinfezione senza l'utilizzo di sostanze chimiche ausiliarie, ma attraverso la sola produzione di radicali idrossilici. Le prove hanno dimostrato che i volumi richiesti per la realizzazione di un processo, dalle portate tipiche di un impianto pilota, risultano eccessive e comportano l'impiego di un'elevata quantità di materiale.

Al dimensionamento del reattore di disinfezione si è accoppiata la realizzazione di un modello per la previsione del comportamento corrente-voltaggio, utile all'individuazione immediata del parametro mancante al fine di procedere con il calcolo delle potenze coinvolte nel reattore elettrochimico. Il modello in questione consente l'ottenimento della corrente o del potenziale da applicare inserendo direttamente i dati caratteristici della configurazione reattoristica, ma richiede l'inserimento della corrente di scambio e del coefficiente di trasferimento di carica del sistema di materiali elettrodici utilizzati.

Il lavoro effettuato rappresenta, in ogni sua ramificazione, l'incipit per la pratica realizzazione di un reattore elettrochimico di disinfezione dell'acqua. Lo step successivo alla sintesi del subossido di titanio è rappresentato dalla realizzazione di piastre elettrodiche per la realizzazione della configurazione reattoristica descritta poco sopra. Per quanto concerne la realizzazione del reattore sarà utile, prima di realizzare un effettivo scale up, effettuare un'analisi della riduzione delle dimensioni del reattore in caso di presenza di piccole quantità di specie chimiche attive nella disinfezione dell'acqua.

Bibliografia

¹ Ufficio dell'Alto commissariato delle Nazioni Unite per i diritti umani (<u>https://www.righttowater.info</u>)

² Climate-resilient water safety plans: managing health risks associated with climate variability and change, World Health Organization 2017.

³ Rosario-Ortiz F., Rose J., Speight V., von Gunten U., Schnoor J., 2016 How do you like your tap water?Safe drinking water may not need to contain a residual disinfectant. *Science*, 351, 912-914

⁴ S. Parsons, B. Jefferson, 2006 Introduction to Potable Water Treatment Processes. *Wiley-Blackwell*, 1-52.

⁵ <u>https://www.trovanorme.salute.gov.it/norme/dettaglioAtto?id=51112&completo=true</u>

⁶ Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. *et al.* 1999 Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 29, 859–866.

⁷ Gusmão I., Moraes P. and Bidoia E. D., 2010 Studies on the Electrochemical Disinfection of Water Containing Escherichia coli using a Dimensionally Stable Anode. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 53(5), 1235-1244.

⁸ Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., 1999 Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 5, 51-59.

⁹ Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J. E., Hübner U., 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118-131.

¹⁰ Moradi M., Vasseghian Y., Khataee A., Kobya M., Arabzade H., Dragoi E., 2020 Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 87, 18-39.

¹¹ Kraft A., 2007 Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science* 2(5), 355-385.

¹² Chen G.,2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

¹³ Bard A. J., Faulkner L. R.,2001, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons*, 1-850.

¹⁴ Pryor W.A., 1986 Oxy-radicals and related species: Their formation, lifetimes, and reactions. *Annual Review of Physiology*, 48, 657-667.

¹⁵ Xiang Q., Yu J., Wong P. K., 2011 Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. Journal of Colloid and Interface Science, 357(1), 163-167.

¹⁶ Bhattacharjee S., Khan M.N., Chandra H., Symons M. C. R., 1996 Radical cations from nitrone spin-traps: Reaction with water to give OH adducts. *Journal of the Chemical Society* 2(12), 2631-2634.

¹⁷ Leinisch F., Jiang J., DeRose E. F., Khramtsov V. V., Mason R.P., 2013 Investigation of spintrapping artifacts formed by the Forrester-Hepburn mechanism, *Free Radical Biology and Medicine*, 65, 1497-1505.

¹⁸ Aguilera-Venegas B., Speisky, H., 2014 Identification of the transition state for fast reactions: The trapping of hydroxyl and methyl radicals by DMPO—A DFT approach. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 52, 57-70.

¹⁹ McIntire G. L., Blount H. N., Stronks H. J., Shetty R. V., Janzen E. G., 1980 Spin trapping in electrochemistry. 2. Aqueous and nonaqueous electrochemical characterizations of spin traps. *The Journal of Physical Chemistry*, 84 (8), 916-921.

²⁰ Kim J. & Korshin G. V., 2008 Examination of *in situ* Generation of Hydroxyl Radicals and Ozone in a Flow-through Electrochemical Reactor, Ozone. *Science & Engineering*, 30(2), 113-119

²¹ Jing Y. and Chaplin B. P., 2017, Mechanistic Study of the Validity of Using Hydroxyl Radical Probes to Characterize Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science* & *Technology* 51 (4), 2355-2365.

²² Log removal values in wastewater treatment, Water Research Australia, 2016.

[23] Martinez-Huitle C. A., Ferro S., 2006 Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Royal Society of Chemistry*, 1324-1340.

²⁴ Tahar N. B., SavalI A., 1998 Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/Pb02 Anode *Journal of The Electrochemical Society* 145(10), 3427-3434.

²⁵ Andrade L., Rocha-Filho R., Bocchi N., Biaggio S. R., Iniesta J., Garcia-Garcia V., Montiel V., 2008 Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO2 anodes in electrochemical filter-press cells *Journal of Hazardous Materials* 153, 252–260.

²⁶ Zhao G., Zhang Y., Lei Y., Lv B., Gao J., Zhang V., and Li D., 2010 Fabrication and Electrochemical Treatment Application of A Novel Lead Dioxide Anode with Superhydrophobic Surfaces, High Oxygen Evolution Potential, and Oxidation Capability. *Environmental Science & Technology* 44(5), 1754–1759.

²⁷ Martìnez-Huitle C. A., Quiroz M. A., Comninellis C., Ferro S., De Battisti A., 2004 Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO2, Pb/PbO2 and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta 50*, 949–956.

²⁸ Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo F., Malacarne M., Lodi G., De Battisti A., 1999 Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate I. Role of the Electrode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (6), 2175-2179.

²⁹ Cossu R., Polcaro A., Lavagnolo M., Mascia M., Palmas S., Renoldi F., 1998 Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO2 and Ti/SnO2 Anodes. *Environmental Science & Technology* 32(22), 3570-3573.

³⁰ F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, and J. L. Vázquez, 2004, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization *The Journal of Physical Chemistry B 108* (16), 5036-5043.

³¹ Kötz, R., Stucki, S. & Carcer, B. 1991 Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 14–20.

³² Brian Adams, Min Tian, Aicheng Chen, 2009 Design and electrochemical study of SnO2based mixed oxide electrodes, *Electrochimica Acta*, 54(5), 1491-1498.

³³L. Lipp, D. Pletcher, 1997, The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes, *Electrochimica Acta*, Volume 42 (7), 1091-1099

³⁴Z. M. Jarzebski and J. P. Marton Physical Properties of SnO2 Materials: Preparation and Defect Structure © 1976. *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (7) 199c-205c.

³⁵Gandini, D., Michaud, P.-A., Duo, I., Perret, A., Comninellis, C., 1999, Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 9(5), 303-316.

³⁶ Martínez-Huitle, C.A., Andrade, L.S., 2011, Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances. *Quimica Nova* 34(5), 850-858

³⁷Azizi, O., Hubler, D., Schrader, G., Farrell, J., Chaplin, B.P., 2011, Mechanism of perchlorate formation on boron-doped diamond film anodes. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10582-10590.

³⁸ Shihua Wang, Vernon M. Swope, James E. Butler, T. Feygelson, Greg M. Swain, 2009, The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H2-rich source gases, *Diamond and Related Materials*, 18(4), 669-677.

³⁹ Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Boukherroub, R., Szunerits, S. 2009, Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes. *Electrochimica Acta* 54(24), 5818-5824

⁴⁰ L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatistas, 2001 Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (phgr). *Journal of The Electrochemical Society*, 148(6), 78-82.

⁴¹ Chaplin, B.P., Hubler, D.K., Farrell, J., 2013, Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochimica Acta*, 89, 122-131.

⁴² Martinez-Huitle C. A., Rodrigo M. A., Scialdone O., 2018, Electrochemical Water and Wastewater Treatment. *Elsevier Inc.*, 1-649.

⁴³ Li H., Zhu X., Ni J., 2010 Inactivation of Escherichia coli in Na2SO4 electrolyte using borondoped diamond anode, *Electrochimica Acta*, 56 (1), 448-453.

⁴⁴ Mascia M., Monasterio S., Vacca A., Palmas S., 2016 Electrochemical treatment of water containing Microcystis aeruginosa in a fixed bed reactor with three-dimensional conductive diamond anodes, *Journal of Hazardous Materials*, 319, 111-120.

⁴⁵ Le T. X. H., Haflich H, Shah A. D., Chaplin B. C., 2019 Energy-Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluoroalkyl Substances Using a Ti4O7 Reactive Electrochemical Membrane Anode. *Environmental Science & Technology Letters 6* (8), 504-510.

⁴⁶ Lin H., Niu J., Liang S., Wang C., Wang Y., Jin F., Luo Q., Huang Q., 2018 Development of macroporous Magnéli phase Ti4O7 ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances, *Chemical Engineering Journal*, 354, 1058-1067.

⁴⁷ Geng P., Su J., Miles C., Comninellis C., Chen G., 2015 Highly-Ordered Magnéli Ti4O7 Nanotube Arrays as Effective Anodic Material for Electro-oxidation, Electrochimica Acta, 153,316-324.

⁴⁸ Isidro J., Brackemeyer D., Sáez C., Llanos J., Lobato J., Cañizares P., Matthee T., Rodrigo M.A.,2019 Operating the CabECO® membrane electrolytic technology in continuous mode for the direct disinfection of highly fecal-polluted water, Separation and Purification Technology, 208, 110-115

⁴⁹ Heim, C., Ureña de Vivanco, M., Rajab, M. *et al.* 2015 Rapid inactivation of waterborne bacteria using boron-doped diamond electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12, 3061–3070.

⁵⁰ Ghasemian S., Asadishad B., Omanovic S., Tufenkji N., 2017 Electrochemical disinfection of bacteria-laden water using antimony-doped tin-tungsten-oxide electrodes, Water Research, Volume 126, 299-307

⁵¹ Hamza M., Abdelhedi R., Brillas E., Sirés I., 2009, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 627(1–2), 41-50.

⁵² Wang Y., Chen M., Wang C., Meng X., Zhang W., Chen Z., Crittenden J., 2019, Electrochemical degradation of methylisothiazolinone by using Ti/SnO2-Sb2O3/α, β-PbO2 electrode: Kinetics, energy efficiency, oxidation mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 374, 626-636.

⁵³ Wang L., Lu J., Li L., Wang Y., Huang Q., 2020, Effects of chloride on electrochemical degradation of perfluorooctanesulfonate by Magnéli phase Ti4O7 and boron doped diamond anodes, *Water Research*, 170, 1-9.

⁵⁴ Chen L., Lei C., Li Z., Yang B., Zhang X., Lei L., 2018, Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants. *Chemosphere*, 210, 516-523.

⁵⁵ Brillas E., 2021 Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. Journal of Cleaner Production, 290, 218-261.

⁵⁶ Weiss, E., Groenen-Serrano, K., Savall, A. *et al.* 2007, A kinetic study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron doped diamond. *J Appl Electrochem* 37, 41–47.

⁵⁷ Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia, M. *et al.* 2009 Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. *Journal of Applied Electrochemistry* 39, 2083-2092

⁵⁸ Wang G., Liu Y., Ye J., Qiu W., 2017 Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod-like Ti4O7 powders. *Journal of Alloys and Compounds* 704, 18-25.

⁵⁹ Hayfield P. C. S., 2007, Development of a New Material: Monolithic Ti4O7 Ebonex Ceramic. *Royal Society of Chemistry*, 1-113.

⁶⁰ Wang G., Liu Y., Ye J., Yang X., Lin Z., 2020, Formation mechanism of Ti4O7 phase prepared by carbothermal reduction reaction. *Journal of American Ceramic Society* 103(6), 3871-3879

⁶¹ X. Li, Y. Liu, J. Ye, 2016 Investigation of fabrication of Ti4O7 by carbothermal reduction in argon atmosphere and vacuum. *Mater. Sci. Mater. El 27*, 3683-3692.

⁶² Wang G., Liu Y., Ye J., Qiu W., Ma S., An X., 2017, Fabrication of rod-like Ti4O7 with high conductivity by molten salt synthesis. *Materials Letters*, 186, 361–363.

⁶³ Takeuchi T, Fukushima J., Hayashi Y., Takizawa H., 2017, Synthesis of Ti4O7 Nanoparticles by Carbothermal Reduction Using Microwave Rapid Heating. *Catalysts* 7(65), 1-8.

⁶⁴ Lezioni del corso *Reattori Elettrochimici* della prof.ssa Stefania Specchia (Politecnico di Torino, 2019)

⁶⁵ Mukherjee A., J. Raut, R. Venkataraghavan 2010 A simplified model to predict the current–voltage relationship of an electro-chlorination cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1659–1663.

⁶⁶ Baker E.L., Landrigan P.J., Bertozzi P.E., Field P.H., Basteyns B.J., Skinner H.G., 1978, Phenol poisoning due to contaminated drinking water. *Archives of Environmental Health*, 33(2), 89-94.

⁶⁷ J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, and J. J. Rodríguez, 2005, Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent *Environmental Science & Technology*, 39 (23), 9295-9302.

⁶⁸ Speakman S. A. *Basics of X-Ray Powder Diffraction*. (Online) 2011. <u>http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20XRay%20Powder%20Diffraction.pdf</u>.

Ringraziamenti

Vorrei iniziare ringraziando il relatore della mia tesi, Alessandro Monteverde, per avermi dato la possibilità di essere coinvolta nello sviluppo di un argomento tanto interessante, per la sua disponibilità e pazienza e per tutti i consigli ricevuti durante i mesi di sviluppo della tesi.

Ringrazio i miei genitori per avermi permesso e supportata in tutto ciò che ho potuto fare in questi anni da universitaria. Ringrazio mio papà per avermi fatto vedere sempre tutto in modo più leggero, per avermi fatto vedere i problemi come qualcosa di insignificante, nulla di impossibile da superare. Ringrazio mia mamma per la forza di volontà che mi ha impresso a forza tutti questi anni, anche quando mi sentivo di voler solo lasciar perdere tutto. Vi ringrazio, perché quel poco di me di cui posso andar fiera è tutto merito vostro. Ringrazio la mia dolce sorellina Aurora per tutte le 'energie' che mi ha trasmesso e tutti i momenti di spensieratezza che mi ha dato.

Ringrazio tantissimo tutte le persone che ho incontrato in questi anni di università, le persone più speciali che abbia incontrato in tutta la mia vita e che mi hanno ridato fiducia nell'amicizia. Ringrazio Lele, due parole non bastano a descrivere quanto sia grata di averti incontrata, ma ti voglio ringraziare perché mi hai davvero aiutata a ritrovare me stessa anche nei momenti più bui. Ringrazio Erica V. per essere stata una gran compagna di avventure sia in giro nella natura sia sedute a lezione, grazie, perché ogni chiacchierata aveva il potere di rendermi sempre più meno sbagliata. Ringrazio Martina, ogni momento passato insieme è sempre stato ciò per cui ero felice di fare la vita da universitaria, sei stata una bolla colorata durante anni di università grigi. Ringrazio Valentina, per quanto mi sentivo più serena dopo ogni volta che parlavamo dei nostri problemi. Ringrazio Erica M. per avermi fatto vedere tutto 'da un altro punto di vista', per aver sempre creduto così tanto in me che vedere che sembrava una cosa tanto scontata che io potessi farcela mi riempiva il cuore di fiducia senza il bisogno che dicessi una parola, grazie per essere stata mia complice. Ringrazio Miriam, quel poco che abbiamo vissuto insieme è ciò che ricordo come 'bei tempi', hai sempre avuto una bella parola per me ed è sempre stata fondamentale. Ringrazio tantissimo tutte le persone che, nonostante il politecnico, mi hanno davvero permesso di vivere forse i migliori anni della mia vita, mi hanno permesso tanti momenti di gioia e spensieratezza e confronti di ogni tipo, facendomi sentire ogni volta sempre più grata e felice, ringrazio Chiara S., Baba, Tommaso, Thomas, Chiara C., Andrea, Carola, Claudia,...

Voglio ringraziare Giovanni, per aver davvero completato tutto nella mia vita, ti ringrazio per essere apparso proprio nel periodo più bello della mia vita ed averla comunque migliorata, per essere stato il mio migliore amico di giochi, di chiacchiere, di avventure, di riflessioni profonde e molto meno profonde ed avermi fatto vivere la felicità anche in questi ultimi anni di stress e pandemia, invadi il mio cuore.

Ringrazio anche un po' me stessa, in questi anni di università penso di averne vissute davvero tante, per qualcuno possono essere tutte cose da niente, per qualcuno possono essere cose comprensibili, in ogni caso, parlando davvero solo a me stessa, brava Marcy. Per tutti i momenti di sconforto, per tutte le lezioni imparate dai mille errori fatti, per tutti i momenti in cui mi sono sentita la più stupida del mondo, per tutti i momenti in cui non mi sentivo poi così stupida, per tutti i momenti in cui la mente viaggiava così tanto per conto suo facendo solo danni, per tutti i momenti in cui l'ansia era logorante, per tutta la pazienza che eri costretta ad avere certe volte, per tutte le volte che la pazienza l'hai persa, ti voglio bene e va bene così.

Grazie.