

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

**Studio di reattività e quantificazione di radicali  
liberi applicata ai trattamenti di acque**



**Relatore**

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

**Candidato**

Mattio Davide

Marzo 2022



*“Vivo ora, qui, con la sensazione che l’universo è straordinario,  
che niente, mai ci succede per caso e che la vita è una continua scoperta.  
E io sono particolarmente fortunato perché, ora più che mai,  
ogni giorno è davvero un altro giro di giostra.”*  
*Tiziano Terzani*



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>xi</b>
<b>1 Stato dell'arte</b>	<b>1</b>
1.1 Inquinanti . . . . .	1
1.2 Processi convenzionali . . . . .	3
1.2.1 Cloro . . . . .	3
1.2.2 Biossido di cloro . . . . .	4
1.2.3 Filtrazione . . . . .	4
1.3 Processi di ossidazione avanzata . . . . .	5
1.3.1 Processo Fenton . . . . .	5
1.3.2 Ozono . . . . .	7
1.3.3 Cavitazione . . . . .	10
1.3.4 Fotocatalisi . . . . .	11
1.3.5 Peracidi . . . . .	12
1.4 Trattamenti elettrochimici per le acque . . . . .	13
1.4.1 Elettrocoagulazione . . . . .	13
1.4.2 Elettrodialisi . . . . .	15
1.5 Processi elettrochimici di ossidazione avanzata . . . . .	15
1.5.1 Ossidazione elettrochimica . . . . .	15
1.5.2 Elettro-Fenton . . . . .	18
<b>2 Determinazione dei radicali ossidrilici</b>	<b>21</b>
2.1 Risonanza paramagnetica elettronica . . . . .	21
2.1.1 Concetti teorici di base . . . . .	21
2.1.2 EPR per i radicali OH <sup>•</sup> . . . . .	23
2.2 Analisi con metodi cromatografici . . . . .	23
2.2.1 Analisi con DMSO . . . . .	24
2.2.2 Analisi con composti aromatici . . . . .	24
2.3 Analisi con metodi spettrofotometrici . . . . .	25
2.3.1 Spettroscopia di fluorescenza . . . . .	25
2.3.2 Spettrofotometria UV-vis . . . . .	26
2.4 Altri metodi . . . . .	27
<b>3 Sezione sperimentale</b>	<b>31</b>
3.1 Obiettivi . . . . .	31
3.2 Test scavenger . . . . .	31
3.3 Test con elettrodi 3D . . . . .	32
3.3.1 Preparazione e condizioni di reazione . . . . .	32
3.3.2 Cinetica . . . . .	36
3.4 Test con cella Micro Flow . . . . .	37
3.4.1 Cinetica di degradazione dell'acido salicilico . . . . .	37

3.4.2	Degradazione del fenolo . . . . .	38
3.4.3	Analisi con HPLC . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Risultati e dimensionamento del reattore</b>	<b>47</b>
4.1	Confronto della produttività di radicali OH con altre tecniche AOPs . . . . .	47
4.2	Calcolo dei coefficienti di scambio di materia . . . . .	49
4.3	Dimensionamento del reattore elettrochimico . . . . .	49
	<b>Conclusioni</b>	<b>53</b>
<b>A</b>	<b>Codice MATLAB per determinare i profili di concentrazione</b>	<b>55</b>
<b>B</b>	<b>Calcolo del numero di Reynolds nella cella</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>59</b>

# Elenco delle figure

1.1	Formule di struttura di alcuni POP sopra citati . . . . .	3
1.2	Struttura della monoclorammina e della diclorammina, molto utilizzate nella disinfezione di piscine. Vengono prodotte a partire da ammoniaca e ipoclorito di sodio . . . . .	4
1.3	Meccanismo di funzionamento di una membrana con geometria cross-flow . . . . .	5
1.4	Le due forme di chiralità assiale del ferriossalato [12] . . . . .	7
1.5	Schema di un impianto di trattamento con processo Fenton [13] . . . . .	7
1.6	Stabilità dell'ozono in acqua naturale (a) e in reflui da trattare (b) [10] . . . . .	8
1.7	Profilo di concertazione in un film liquido e schema di un reattore semibatch gas-liquido [10] . . . . .	9
1.8	Schema di un impianto di trattamento con ozono [16] . . . . .	9
1.9	Reattore per la cavitazione idrodinamica. La cavitazione si va a formare tra i denti dei due rotori che girano nel senso opposto. L'acqua entra e esce perpendicolarmente rispetto ai rotori [17] . . . . .	10
1.10	Schema del modello di band-gap per la $\text{TiO}_2$ [18] . . . . .	11
1.11	Spettro di assorbimento della $\text{TiO}_2$ comparato con lo spettro della luce solare [18] . . . . .	12
1.12	Formula di struttura dell'acido peracetico. Il legame tratteggiato rappresenta un ponte idrogeno che spiega la minore acidità del PAA ( $pK_a = 8.2$ ) rispetto all'acido acetico ( $pK_a = 4.8$ ) [19]. . . . .	12
1.13	Sulla sinistra la rappresentazione del doppio strado elettrico (EDL). A destra il bilancio tra forze di attrazione di Van der Waals e repulsione elettrostatica secondo la teoria DLVO [20] . . . . .	14
1.14	Schema di una cella per EC [21] . . . . .	14
1.15	Schema di funzionamento di una cella per ED . . . . .	15
1.16	Meccanismo di funzionamento dell'EO diretta e indiretta [23] . . . . .	16
1.17	Processo elettro-Fenton. A sinistra il meccanismo catodico, mentre a destra quello anodico [26] . . . . .	19
2.1	$E_a$ vs potenziale all'elettrodo per alcuni scavengers [30] . . . . .	22
2.2	Rappresentazione dell'energia per un elettrone spaiato in funzione del campo magnetico applicato . . . . .	22
2.3	Reazione tra il DMPO e il radicale ossidrilico per dare l'adotto che verrà analizzato . . . . .	23
2.4	Spettri EPR del radicale ossidrilico e del radicale solfato con DMPO come trappola [32] . . . . .	23
2.5	Reazione tra il 4-HBA e il radicale ossidrilico per dare l'adotto che verrà analizzato. . . . .	25
2.6	Reazione tra la cumarina e il radicale ossidrilico per dare la 7-idrossicumarina. . . . .	25
2.7	Diagramma di Jablonski che illustra come avviene il fenomeno della fluorescenza dal punto di vista quantistico [36] . . . . .	25
2.8	Meccanismo di funzionamento della trappola con TA . . . . .	26
2.9	Reazione del SA con $\text{OH}^\bullet$ . . . . .	26
2.10	Spettro di assorbimento di SA, 2,3-DHBA e 2,5-DHBA [39] . . . . .	27

3.1	LSV in presenza di acqua e di acido salicilico, si può notare un leggero picco a 2 V/SHE, dove avviene l'ossidazione per azione dei radicali liberi . . . . .	32
3.2	Disegno dell'elettrodo utilizzato che era immerso nella soluzione fino all'altezza di 25 mm . . . . .	33
3.3	Cella costituita da due piastre utilizzata nelle prime prove di degradazione . . . . .	33
3.4	Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del SA con elettrodi di Pt/Ti . . . . .	34
3.5	Rette di calibrazione per l'acido salicilico . . . . .	34
3.6	Profili di concentrazione per i tre composti in esame durante la prova di degradazione . . . . .	35
3.7	Cinetica di primo ordine per la cella batch nel cristallizzatore . . . . .	36
3.8	Cella Micro Flow utilizzata per queste prove . . . . .	37
3.9	Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del SA con elettrodi di Pt/Ti . . . . .	38
3.10	Cinetica di prim'ordine per la degradazione dell'acido salicilico. Dalle rette di interpolazione si può ricavare il valore della costante $k$ . . . . .	39
3.11	Profili di concentrazione dell'acido salicilico a diverse concentrazioni iniziali . . . . .	40
3.12	Profili di concentrazione del 2,3-DHBA a diverse concentrazioni iniziali . . . . .	40
3.13	Profili di concentrazione del 2,5-DHBA a diverse concentrazioni iniziali . . . . .	41
3.14	Reazione tra il fenolo e il radicale ossidrilico. . . . .	41
3.15	Meccanismo di degradazione del para-benzochinone [43] . . . . .	41
3.16	Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del Fenolo con elettrodi di Pt/Ti . . . . .	42
3.17	Spettro UV del <i>p</i> -benzochinone [45] . . . . .	42
3.18	Tempi di ritenzione per le condizioni operative dello studio di Massa et al. [46] . . . . .	43
3.19	Cromatogrammi di campioni su cui è stata effettuata l'analisi HPLC . . . . .	44
B.1	Particolare di un canale della cella microflow . . . . .	57

# Elenco delle tabelle

1.1	Parametri di legge sugli inquinanti per le acque destinate al consumo umano [1] . . .	1
1.2	Potenziali standard di riduzione di alcuni degli ossidanti più comuni [7] . . . . .	4
1.3	Classificazione dei processi di ossidazione avanzata più comuni [7] . . . . .	6
1.4	Range di pH e potenziale di riduzione delle specie elettrogenerate a base cloro	18
2.1	Panoramica di tutte le possibili trappole per la determinazione dei radicali OH <sup>•</sup> con le relative tecniche analitiche [42] . . . . .	28
3.1	Diluizioni per il test in laboratorio . . . . .	31
3.2	Assorbività specifiche alle diverse lunghezze d'onda per i 3 composti presi in esame	35
3.3	Dati dei profili di concentrazione e relativi calcoli per trovare il numero di radicali effettivi generati . . . . .	36
3.4	Condizioni operative della prova cronoamperometrica e caratteristiche della cella. *si veda l'appendice B . . . . .	37
3.5	Dati ricavati con il metodo in appendice A e da cui si è ricavata la cinetica . . . . .	39
3.6	Condizioni operative dell'analisi HPLC . . . . .	43
3.7	Elenco dei picchi per ogni cromatogramma di fig. 3.19 . . . . .	45
4.1	Tabella di confronto della produzione dei radicali misurata in durante questo prove di EO e i dati presenti in letteratura riferiti ad altre tecniche AOPs . . . . .	48
4.2	Tabella con il valore dei numeri adimensionali e del coefficiente di scambio di materia per il fenolo in acqua nelle condizioni di reazione . . . . .	50
4.3	Stima della costante cinetica a 100 ppm di fenolo . . . . .	50
4.4	Dati e calcoli relativi al dimensionamento del reattore elettrochimico . . . . .	51
4.5	Tabella di comparazione dei costi estratta dallo studio di Esplugas et al. [53] in cui è stata aggiunta una riga con i risultai ottenuti dalla tecnica di elettro-ossidazione	51
B.1	Dati per il calcolo del numero di Reynolds . . . . .	57



# Sommario

La degradazione di inquinanti persistenti e recalcitranti è diventata sempre di più una sfida complicata per gli impianti di depurazione convenzionali che utilizzano chemicals come agenti ossidanti. Da un lato queste molecole sono sempre più resistenti all'attacco di agenti chimici, dall'altro anche la degradazione microbiologica è inefficace oppure viene limitata dagli inquinanti stessi se si parla, ad esempio, di antibiotici o altri farmaci.

La bassissima concentrazione ne impedisce una corretta eliminazione, e questo porta inevitabilmente ad un accumulo nei corpi idrici provocando danni consistenti, a volte non ancora del tutto compresi, a fauna e flora, soprattutto per quanto riguarda l'esposizione a sostanze stupefacenti e farmaci di nuova generazione.

Come soluzione a questo problema sono stati proposti processi di ossidazione avanzata (AOPs) e di elettro-ossidazione avanzata (EAOPs) che hanno alla base del loro funzionamento quello di produrre delle specie molto reattive, i radicali ossidrilici, in grado di andare a reagire e ossidare tutte le molecole più persistenti e non solo.

In particolare, in questo lavoro di tesi, si è studiata la reattività dei radicali prodotti da elettrodi di Pt su Ti con un meccanismo di elettro-ossidazione anodica, andando a quantificare il numero di radicali generati durante il processo, a determinare la cinetica di degradazione con le molecole target scelte ovvero il fenolo e l'acido salicilico, andando a determinare la composizione qualitativa dei composti generati da questo tipo di ossidazione e infine proponendo un dimensionamento di un possibile reattore industriale calcolando i relativi costi energetici.

Per la determinazione del numero di radicali e lo studio cinetico si è utilizzato l'acido salicilico come scavenger e successivamente è stato analizzato allo spettrofotometro UV, permettendo di mettere a punto una tecnica di quantificazione semplice e soprattutto rapida. Questi dati sono poi stati confrontati con quelli presenti in letteratura per altre tecniche AOPs.

Il fenolo è stato utilizzato in secondo luogo come molecola target da eliminare, e si è proposto un possibile meccanismo di degradazione in modo da spiegare la formazione di composti intermedi frutto di ossidazione parziale dell'anello benzenico.

In ultima analisi si è fatto lo scale-up di un possibile reattore elettrochimico sfruttando la modularità della cella utilizzata, andando a calcolare un numero di moduli adeguato a trattare una portata di acqua contenente una frazione di fenolo. Sono stati valutati i costi energetici di questa operazione e confrontati con altre tecniche AOPs oggi già utilizzate come il processo Fenton, l'ozonazione e l'UV.



# Capitolo 1

## Stato dell'arte

### 1.1 Inquinanti

Nelle acque reflue si possono trovare un grande varietà di composti inquinanti. Vi sono quelli più comuni, le cui concentrazioni vengono regolate dalla legge e devono rispettare i limiti di tab. 1.1, e quello persistenti che devono essere assenti del tutto. Vi sono poi i microinquinanti emergenti che invece si trovano in concentrazioni estremamente basse e non sono ancora regolamentati.

Tabella 1.1: Parametri di legge sugli inquinanti per le acque destinate al consumo umano [1]

Parametro	Limite ( $\mu\text{g/L}$ )	Parametro	Limite ( $\mu\text{g/L}$ )
Acrilammide	0.1	Mercurio	1
Antimonio	5	Nichel	20
Arsenico	10	Nitrati (come $\text{NO}_3^-$ )	$5.0 \cdot 10^4$
Benzene	1	Nitriti (come $\text{NO}_2^-$ )	$5 \cdot 10^2$
Benzo(a)pirene	0.01	Antiparassitari	0.1
Boro	$1 \cdot 10^3$	Antiparassitari-Totale	0.5
Bromato	10	IPA	0.1
Cadmio	5	Selenio	10
Cromo	50	Tetra/tri-cloroetilene	10
Rame	$1 \cdot 10^3$	Triometani-totale	30
Cianuro	50	Cloruro di vinile	0.5
1,2 dicloroetano	3	Clorito	700
Epicioridrina	0.1	Vanadio	140
Fluoruro	$1.5 \cdot 10^3$	Cromo esavalente	10
Piombo	10		

#### Inquinanti comuni

In questa categoria rientrano i composti che sono solitamente presenti nelle acque reflue come il tenore di composti organici, l'azoto, il fosforo e gli agenti patogeni.

Il tenore di composti organici si valuta con due parametri:

- BOD (domanda biochimica di ossigeno) che rappresenta l'ossigeno necessario per ossidare i composti organici presenti in un dato periodo di tempo. Ad esempio si può avere il BOD<sub>5</sub> in cui il processo di ossidazione da parte di organismi aerobi dura 5 giorni;

- COD (domanda chimica di ossigeno) in cui l'ossidazione coinvolge tutti i composti sia organici che inorganici e quindi ha un valore più alto del BOD. Sperimentalmente si usa una soluzione ossidante a base di dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) che si riduce a  $Cr^{3+}$  il tutto in ambiente acido

L'azoto può essere presente sotto forma di tre stati ossidativi:

- *Azoto ammoniacale*, ovvero tutto l'azoto con stato ossidativo -3, è un indice di contaminazione recente in quanto è l'azoto che si libera dalla degradazione di materia organica ad opera di batteri. Il suo valore si esprime in  $NH_4^+$  equivalente.
- *Azoto nitrito*, questo azoto ha numero di ossidazione +3 ed è uno stato intermedio che porterà ad azoto nitrato. Indica una contaminazione a breve termine. Il suo limite è di 0.5 ppm
- *Azoto nitrato*, presenta uno stato ossidativo +5 ovvero il più alto possibile. È un indice di contaminazione lontana nel tempo, ma che va tenuta sotto controllo. Il suo limite è di 50 ppm

### **Inquinati organici persistenti (POP)**

Fanno parte di questa categoria di inquinanti i composti organici, solitamente policlorurati, tossici, resistenti alla decomposizione e con un'elevata lipoaffinità. Nel maggio del 1995 il programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP) ha identificato 12 composti prioritari con l'obiettivo di monitorarli. Alla convenzione di Stoccolma del 22 maggio 2001 è stato definitivamente vietato l'utilizzo di questi composti in tutti i paesi firmatari dell'accordo, che ad oggi sono 179 in modo da tutelare al meglio la salute umana e dell'ambiente [2]. I POP oggetto di questo accordo sono:

1. *Aldrina*, un insetticida estremamente tossico utilizzato per trattare termiti, cavallette e la diabrotica del mais;
2. *Clordano*, un insetticida utilizzato nel controllo delle termiti, con un'emivita nel suolo di un anno. È cancerogeno per gli uccelli e quasi sicuramente anche per l'uomo;
3. *Diclorodifeniltricloroetano* (DDT), probabilmente uno dei più famosi POP, usato nella seconda guerra mondiale per arginare le epidemie di malaria e tifo, e successivamente come insetticida in agricoltura. Molto tossico e con un tempo di persistenza nel suolo da 10 a 15 anni;
4. *Dieldrina*, pesticida che può derivare anche dall'ossidazione dell'aldrina. Ha un'emivita nel terreno di 5 anni ed è cancerogeno per l'uomo e gli animali;
5. *Endrina*, insetticida che veniva spruzzato sulle piante e utilizzato come veleno per i topi. Ha un'emivita di 12 anni;
6. *Eptacloro*, insetticida per le piantagioni di cotone e per controllare la diffusione della malaria;
7. *Mirex*, insetticida per formiche e termiti, ma anche sostanza usata per il trattamento ignifugo di plastiche, gomme e apparecchi elettrici;
8. *Toxafene*, insetticida a largo spettro con emivita nel suolo di 12 anni;
9. *Policlorobifenili* (PCB), usati come fluidi per lo scambio termico in trasformatori elettrici e capacitori, ma anche come additivi in plastiche e vernici. Sono composti estremamente tossici dato che si bioaccumulano nell'organismo e hanno un'emivita di circa 10 anni;
10. *Esaclorobenzene* (HCB), introdotto negli anni '50 per trattare il raccolto e limitare l'insorgenza di funghi. È però un composto molto tossico che provoca gravi malattie e le donne incinte possono trasmetterlo al bambino tramite la placenta e il latte materno;

11. *Policloro-dibenzo-p-diossine* (PCDD), conosciute anche, semplicemente, come diossine. Vengono prodotte durante la combustione ad alte temperature di rifiuti plastici che contengono cloro. È un parametro che nei termovalorizzatori va tenuto sotto controllo e limitato il più possibile;
12. *Policloro-dibenzofurani* (PCFD), composti molto simili alle diossine, vengono prodotti anch'essi durante la combustione incompleta ad alte temperature dei rifiuti.

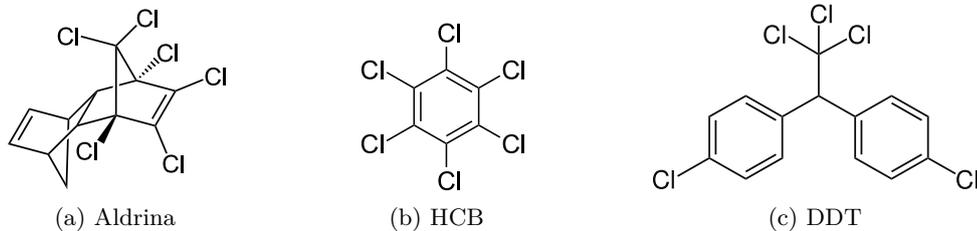


Figura 1.1: Formule di struttura di alcuni POP sopra citati

### Microinquinanti emergenti

I microinquinanti emergenti sono una classe di composti chimici che possono essere rilevanti nelle acque reflue in concentrazioni estremamente basse, nell'ordine dei  $\mu\text{g}/\text{l}$  e  $\text{ng}/\text{L}$ , e per questo motivo molto difficili da rimuovere con le tecniche convenzionali. Fanno parte di questa categoria i residui di prodotti farmaceutici, pesticidi, disinfettanti, droghe, ormoni e prodotti per la cura del corpo [3]. Non sono ancora noti gli effetti che possono provocare questi inquinanti sulla salute anche perché è molto difficile condurre degli studi tossicologici con standard condivisi che abbiano validità scientifica. È però certo che gli impianti tradizionali non sono in grado di rimuoverli e questo porta ad un loro accumulo che non può più essere trascurato. Ad oggi a destare più preoccupazione sono i farmaci come gli antibiotici, gli antinfiammatori, gli antidepressivi, gli ormoni ecc... Questi composti possono derivare da luoghi dove se ne fa un grande uso come gli ospedali [4] o le case di cura, ma anche dalle normali abitazioni dove questi prodotti sono estremamente diffusi. Per questo motivo viene fatto un attento monitoraggio della loro concentrazioni nei fiumi per studiare il fenomeno e capire l'intensità. Ad esempio in questo studio di Riva et al. [5] si è andato a monitorare la quantità di farmaci, stupefacenti e prodotti per la cura della persona nel fiume Lambro a monte e a valle della città di Milano e si è visto come la loro concentrazioni aumenti di molto nonostante il fattore di diluizione importante. Non si può quindi escludere un rischio ambientale per l'area interessata.

## 1.2 Processi convenzionali

I processi attualmente più utilizzati nel trattamento delle acque reflue consistono in processi chimici in cui vi è l'aggiunta di cloro, biossido di cloro o acido peracetico. L'utilizzo di radiazione UV è anche utilizzata da sola come agente disinfettante, ma come si vedrà in seguito, se viene applicata in presenza di  $\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  è alla base dei processi di ossidazione avanzata [6].

### 1.2.1 Cloro

Il cloro è uno degli agenti disinfettanti più utilizzati in assoluto, data la sua grande capacità di inibire la proliferazione di agenti patogeni e microrganismi in generale. Può trovarsi sotto forma di cloro gassoso, di clorammine (fig. 1.2) e soprattutto di ipoclorito di sodio.

Tabella 1.2: Potenziali standard di riduzione di alcuni degli ossidanti più comuni [7]

Ossidante	Potenziale di ossidazione (V)
Fluoro (F <sub>2</sub> )	3.03
Radicale Idrossido (OH <sup>•</sup> )	2.80
Ossigeno atomico (O)	2.42
Ozono (O <sub>3</sub> )	2.07
Acqua ossigenata (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.77
Permanganato di potassio (KMnO <sub>4</sub> )	1.67
Biossido di cloro (ClO <sub>2</sub> )	1.50
Acido ipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1.36
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	1.23
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1.09

Quando il cloro gassoso si solubilizza in acqua avviene rapidamente l'idrolisi a HCl e HClO (eq. (1.1)). Il cloro ha un'azione inibente nei confronti degli enzimi alla base dei meccanismi di nutrizione dei microrganismi, in questo modo vengono scongiurate una contaminazione da patogeni, in particolare quando si trattano acque in impianti di potabilizzazione [6].

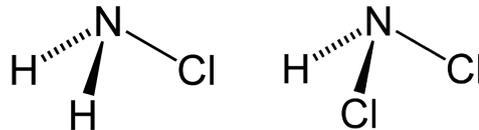
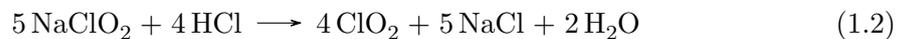


Figura 1.2: Struttura della monoclorammina e della diclorammina, molto utilizzate nella disinfezione di piscine. Vengono prodotte a partire da ammoniaca e ipoclorito di sodio

### 1.2.2 Biossido di cloro

Il biossido di cloro è un potente agente ossidante (tab. 1.2) è il suo potere disinfettante è maggiore rispetto al cloro. Si presenta come un gas giallastro dall'odore pungente, molto solubile in acqua, ma decisamente instabile. Si sintetizza a partire dal clorito di sodio e l'acido cloridrico.



Il meccanismo su cui si basa il suo potere disinfettante è lo stesso del cloro gassoso anche se si pensa che oltre all'inattivazione enzimatica vi sia anche un'interruzione di sintesi proteica da parte dei microrganismi [6]. La peculiarità del biossido di cloro è la capacità di adsorbirsi sulla superficie delle cellule, inattivandole molto più efficacemente rispetto all'ipoclorito di sodio.

### 1.2.3 Filtrazione

La microfiltrazione è una tecnica fisica con cui si possono separare alcuni inquinanti solidi e microrganismi utilizzando mezzi filtranti con pori che vanno da 25 nm a 5 μ. Con pori di dimensione da 5 a 20 nm si parla di ultrafiltrazione (UF) e in questo caso si possono rimuovere macromolecole con peso molecolare da 1000 a 100 000 Da [8]. La microfiltrazione

è un processo che prevede l'applicazione di una differenza di pressione che può variare da 1 a 5 bar in modo da poter vincere le perdite di carico indotte dalla membrana. Le performance delle tecniche di filtrazione si valutano in base al range di peso molecolare separabile, in inglese molecular weight cut-off (MWCO) [9].

Vista la natura dei processi di filtrazione, ovvero che tendono ad accumulare il solido sulla superficie, bisogna valutare membrane che tendono a sporcarsi il meno possibile oppure che siano facilmente pulibili. Le più utilizzate sono quelle ceramiche che presentano ottime proprietà meccaniche e permettono di raggiungere elevate performance. Sebbene soffrano lo sporco possono essere facilmente trattate con prodotti chimici per essere pulite e sanificate. Hanno inoltre una durata da 2 a 5 volte maggiore rispetto a quelle polimeriche [9]. Le membrane polimeriche più utilizzate sono costituite in PVDF, PSF, PTFE o PP e possono essere trattate per limitare lo sporco e l'accumulo eccessivo di solido. La microfiltrazione è usata raramente da sola, ma è abbinata a step di UF, osmosi inversa (RO) e nanofiltrazione (NF) che possono trattare soltanto acque già prive di elementi solidi che potrebbero rovinare le membrane più sofisticate di quest'ultime.

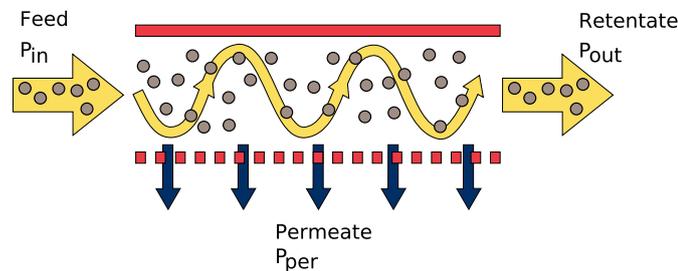


Figura 1.3: Meccanismo di funzionamento di una membrana con geometria cross-flow

### 1.3 Processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata (AOPs) sono la nuova frontiera per quanto riguarda il trattamento di acqua reflua, potabilizzazione e rimozione di microinquinanti. A differenza di altre tecniche come la filtrazione con membrane, l'evaporazione, lo scambio ionico e l'adsorbimento, gli inquinanti vengono degradati e non semplicemente concentrati per poi essere rimossi tramite trasferimento in un'altra fase.

Nei AOPs si è in grado di generare una grande quantità di radicali  $\text{OH}^\bullet$  che agiscono come sostanza fortemente ossidante (tab. 1.2) in grado di mineralizzare completamente tutti i composti organici presenti oltre che a virus, batteri e micro-inquinanti. Nonostante vengano prodotti molti tipi di radicali diversi, quello ossidrilico è sicuramente il più attivo e predominante.

Le reazioni coinvolte sono molto veloci, data l'alta reattività del radicale  $\text{OH}^\bullet$ , questo comporta che la velocità sia a controllo diffusivo [10] e di conseguenza non selettiva. Quest'ultimo aspetto è importante visto che la reazione può portare a composti organici indesiderati, magari più tossici di quelli di partenza. È quindi di fondamentale importanza lo studio di questi processi in reattori pilota per determinare i parametri operativi ottimali.

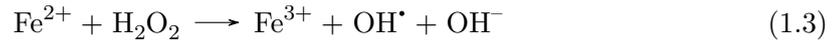
In questo capitolo andremo ad analizzare alcune di queste tecniche (tab. 1.3) per capire i principi di funzionamento e come vengono applicate industrialmente.

#### 1.3.1 Processo Fenton

Il processo Fenton è stato uno dei primi processi di ossidazione avanzata studiati, è si basa sulla produzione di radicali  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{OOH}^\bullet$  dalla reazione tra acqua ossigenata e ioni  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tabella 1.3: Classificazione dei processi di ossidazione avanzata più comuni [7]

Tipo di processo	Esempio	
Omogeneo	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	
	Fenton like: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$	
	Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	
	Photo-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	
	Electro-Fenton	
	Sono-electro-Fenton	
	Photo-electro-Fenton	
	Sono-photo-Fenton	
	$\text{O}_3$	
	$\text{O}_3 + \text{UV}$	
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	
	Eterogeneo	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{n+}$ - solido
		$\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CdS} + \text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeO}/\text{Fe}$ (nanoparticelle di ferro metallico)		
$\text{H}_2\text{O}_2 +$ nanoparticelle di ferro metallico immobilizzate		



Questi radicali sono fortemente ossidanti nei confronti delle molecole organiche e inorganiche permettendo un abbattimento del COD. La reazione (1.3) ha una  $k = 40 - 80$  L/mol · s mentre la reazione (1.4) ha una  $k = 9 \times 10^{-7}$  L/mol · s. Dato che la seconda reazione è estremamente più lenta rispetto alla prima, la fase di rigenerazione del catalizzatore è lo stage che limita di più la velocità di produzione dei radicali portando ad esaurimento il  $\text{Fe}^{2+}$  [11].

La reazione va condotta in condizioni acide (pH= 3 – 4) per evitare che il ferro precipiti come idrossido. Per quanto riguarda la temperatura si è visto che un suo aumento favorisce la produzione di radicali, ma allo stesso tempo favorisce anche la decomposizione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  che è chiaramente indesiderata, quindi si preferisce lavorare a temperatura ambiente [11].

Il dosaggio dei reagenti, soprattutto dell' $\text{H}_2\text{O}_2$ , è fondamentale e dipende dal COD dell'acqua da trattare e quindi da quanto ossigeno serve per mineralizzarla completamente. Anche la quantità di  $\text{Fe}^{2+}$  è importante, ma un suo surplus fa aumentare i solidi totali disciolti e quindi può creare qualche problema nel rispetto dei limiti per lo scarico in superficie o per la successiva potabilizzazione [7].

Generalmente se la reazione avviene in assenza di luce ("dark Fenton") abbiamo che il  $\text{Fe}^{3+}$  si complessa con i carbossilati che derivano dalla degradazione dei composti organici andando quindi a ridurre la velocità di reazione. Si possono però sfruttare le proprietà fotocatalitiche di questi complessi facendo avvenire la reazione in presenza di luce solare con un processo foto-Fenton:



Il fatto di poter utilizzare la luce solare evita l'utilizzo di lampade UV abbastanza costose e dispendiose energeticamente. Il limite principale di questa tecnologia è dovuto alle condizioni acide che impongono un massiccio utilizzo di acidi e basi per mantenere il pH desiderato, incolte l'ambiente acido corrode facilmente l'acciaio degli impianti che quindi deve essere opportunamente protetto. Per questo motivo si è pensato di complessare il ferro con ossalati, citrati mantenendolo solubile anche a pH più alti di 5. Uno dei composti più promettenti in questo ambito è il ferriossalato schematizzato in fig. 1.4 nei suoi due isomeri [11].

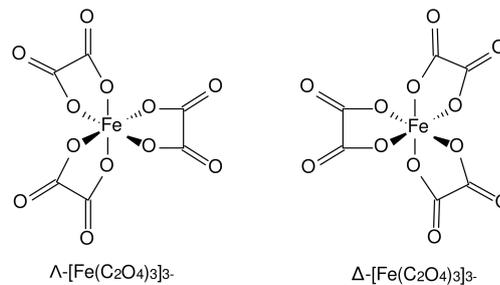


Figura 1.4: Le due forme di chiralità assiale del ferriossalato [12]

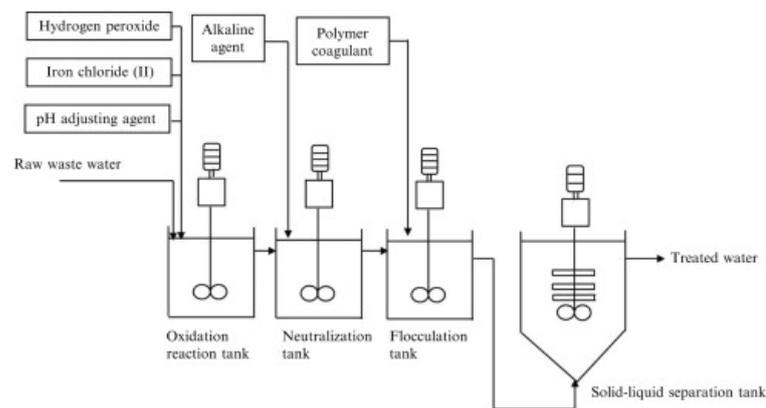


Figura 1.5: Schema di un impianto di trattamento con processo Fenton [13]

### 1.3.2 Ozono

L'ozono è un potente agente ossidante (tab. 1.2) che però non può essere stoccato, dato che si decompone rapidamente a ossigeno. Deve quindi essere generato *in situ* da generatori di ozono che producono una corrente contenente questo gas. Per molto tempo i meccanismi dell'ozonazione sono rimasti incompresi, ma è stato scoperto [14] che i radicali liberi sono sempre coinvolti nelle reazioni di disinfezione e quindi l'ozonazione è una tecnica AOP a tutti gli effetti.

Le reazioni di ossidazioni degli inquinanti da parte dell' $\text{O}_3$  possono seguire due meccanismi differenti:

1. L'ossidazione diretta da parte dell'ozono verso i composti organici (ammine, doppi legami, anelli aromatici, gruppi contenenti zolfo...) e inorganici ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HS}^-$ ...);
2. L'ossidazione da parte di radicali  $\text{OH}^\bullet$  generati a partire dall' $\text{O}_3$ , con velocità di reazione generalmente più alta rispetto al meccanismo 1;

Il contributo dato dai due meccanismi è molto variabile e dipende dal dosaggio di ozono, dal tipo di inquinanti, dal pH e durante il processo di ossidazione può cambiare. Il processo può essere suddiviso in due step, all'inizio si ha una rapida decomposizione dell'ozono e successivamente una decrescita più costante. Si può vedere in figura (fig. 1.6) che il primo step per l'acqua naturale dura circa 20 s

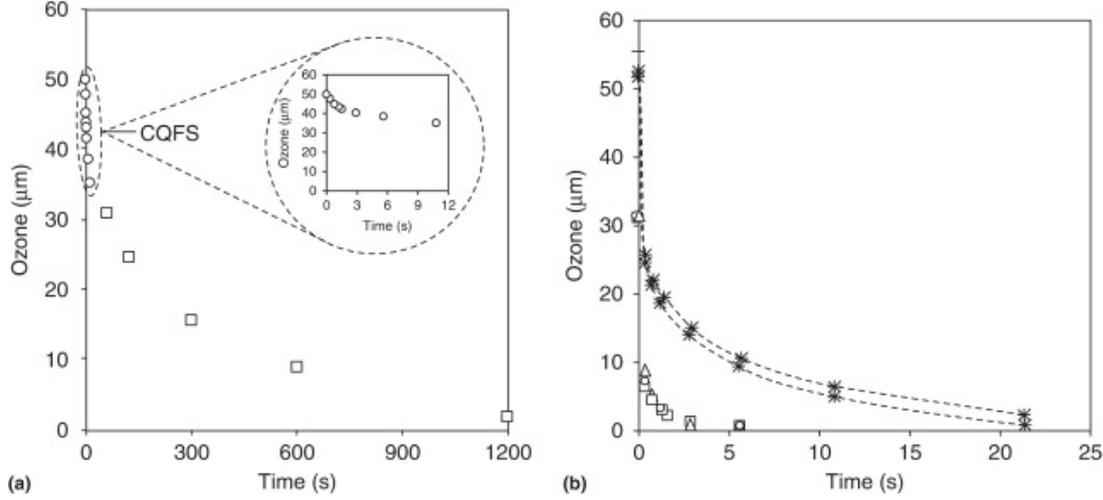


Figura 1.6: Stabilità dell'ozono in acqua naturale (a) e in reflui da trattare (b) [10]

La reazione che da  $O_3$  genera  $OH^\bullet$  ha una resa di circa 50% e dipende da quali composti sono presenti nell'acqua da trattare. Per studiare il meccanismo è stato utilizzato il fenolo come reagente, come si vede in eq. 1.7 mentre i vari step di reazione dell'ozonide per formare i radicali sono riportati nelle equazioni (1.8), (1.9), (1.10), (1.11).



Per l'utilizzo di  $O_3$  nel trattamento di acque reflue è necessario disporre di reattori gas-liquido, quindi diventa molto importante lo studio di efficienza di solubilità dell'ozono in acqua e di eventuali limiti dovuti al mass transfer. Si è studiato [15] come la reazione avveniva a diversi  $Ha$  (numero di Hatta) e altri due parametri  $E$  e  $D$ .

$$Ha = \frac{\sqrt{kC_{B,bulk}D_A}}{k_L} \quad (1.12)$$

$$E = \frac{-D_A \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0}}{k_L(C_A^* - C_{A,bulk})} \quad (1.13)$$

$$D = \frac{-D_A \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{x=L}}{k_L(C_A^* - C_{A,bulk})} \quad (1.14)$$

Con questi tre parametri si possono individuare quattro condizioni operative:

1. Velocità di reazione molto lenta ( $Ha < 0.02$ ) dove la reazione avviene nel bulk ed  $E$  e  $D$  sono pari a 1;
2. Velocità di reazione lenta ( $0.02 < Ha < 0.3$ ) dove la reazione nel film liquido è trascurabile ed  $E$  e  $D$  sono circa pari a 1, questa condizione è utilizzata per determinare il coefficiente di mass transfer;
3. Velocità di reazione intermedia ( $0.3 < Ha < 3$ ), la reazione avviene sia nel bulk che nel film, il mass transfer è accelerato dalla reazione chimica ed  $E$  e  $D$  sono diversi da 1
4. Velocità di reazione veloce ( $Ha \gg 3$ ), la reazione avviene nel film liquido,  $D$  è praticamente 0 e si hanno alti valori di  $E$

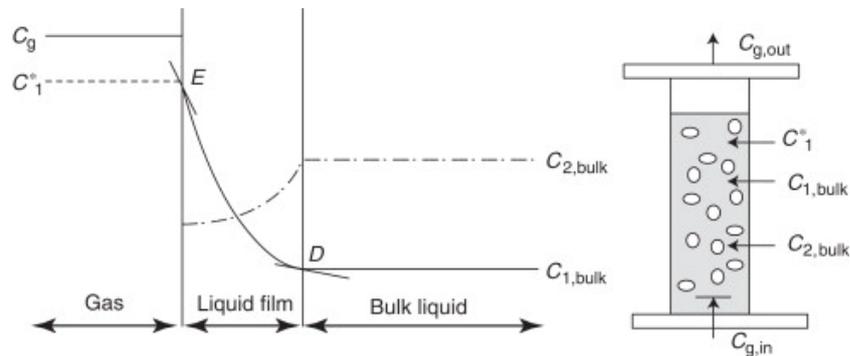


Figura 1.7: Profilo di concentrazione in un film liquido e schema di un reattore semibatch gas-liquido [10]

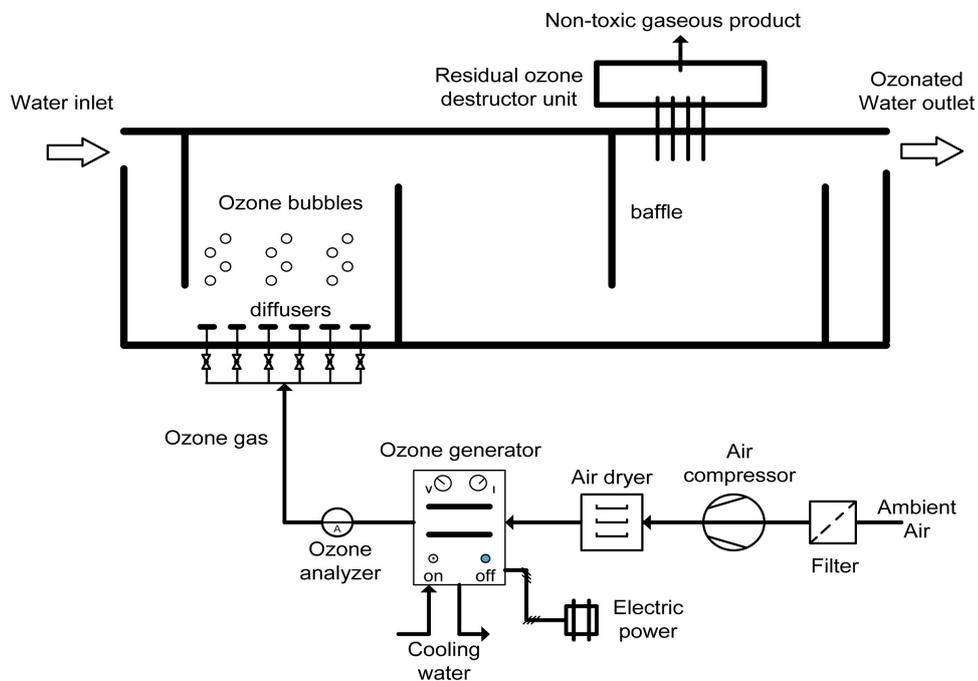
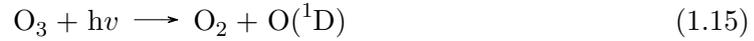


Figura 1.8: Schema di un impianto di trattamento con ozono [16]

**Ozono e radiazione UV** Si può aumentare la produzione di radicali liberi utilizzando la radiazione UV, più in particolare quella UV-C ( $255 < \lambda < 265$  nm), questo perché l'ozono

assorbe molto in questo range di lunghezza d'onda e anche perché è il range ottimale per l'inattivazione di microrganismi [10]. Gli UV sono generalmente generati da lampade speciali che grazie ad un arco elettrico che va ad eccitare dei gas, tipo vapori di mercurio, che quindi emettono fotoni alla  $\lambda$  desiderata. Le reazioni responsabili sono le seguenti:



Sebbene la reazione in presenza di UV-C sia promettente, la resa in radicali è molto bassa ( $<0.1$ ) questo perché i radicali si ricombinano rapidamente per dare  $\text{H}_2\text{O}_2$  ed è quest'ultima la responsabile dell'azione ossidante ed è quindi da considerarsi come il prodotto principale della fotolisi dell'ozono come descritto dalla reazione (1.17)



### 1.3.3 Cavitazione

La cavitazione idrodinamica e acustica sono due tecniche AOPs con cui è possibile produrre radicali liberi utili per la mineralizzazione degli inquinati. La prima prevede frequenze di 20 kHz prodotte per variazione di pressione nel liquido dovuta ad una variazione di velocità, mentre nella seconda le frequenze sono più alte (20 kHz - 1 MHz) e la variazione di pressione che provoca la cavitazione è dovuta ad ultrasuoni. La cavitazione provoca la formazione di bolle che crescono e vanno a collassare quasi istantaneamente. Durante il collasso quasi-adiabatico la temperatura raggiunge qualche migliaia di gradi e la pressione alcune centinaia di bar. Queste condizioni estreme promuovono la dissociazione dell'acqua secondo la reazione (1.18). Le condizioni di cavitazione acustica sono molto più spinte rispetto a quella idrodinamica, dovuto principalmente alle frequenze più alte [10].

Dato che i radicali prodotti sono molto reattivi si ha una ricombinazione che porta alla formazione di  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , i prodotti principali della sonolisi dell'acqua. L'acqua ossigenata diventa quindi il principale agente ossidante, e le reazioni tra  $\text{OH}^\bullet$  e inquinati sono da considerarsi secondarie [10].

Questi sistemi sono abbastanza diffusi, soprattutto la cavitazione idrodinamica, dato che è meno onerosa energeticamente.

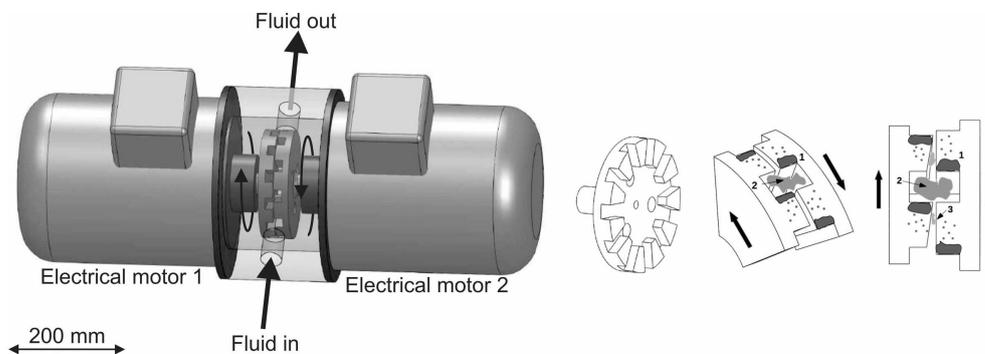


Figura 1.9: Reattore per la cavitazione idrodinamica. La cavitazione si va a formare tra i denti dei due rotori che girano nel senso opposto. L'acqua entra e esce perpendicolarmente rispetto ai rotori [17]

### 1.3.4 Fotocatalisi

L'utilizzo della catalisi eterogenea per il trattamento di acque reflue sta diventando sempre più diffuso, soprattutto l'utilizzo di fotocatalizzatori per promuovere la reazione di Fenton. A questo scopo si può utilizzare la  $\text{TiO}_2$  come fotocatalizzatore e sfruttare la luce solare come attivatore [10].

La fotocatalisi si basa sull'assorbimento di radiazione solare o UV da parte di alcuni materiali ( $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ...) che promuove un salto degli elettroni da una banda di valenza ad una di conduzione (vedi fig. 1.10). Si forma così una coppia elettrone-buca, dove la buca ( $h^+$ ) presenta un elevato potenziale di riduzione in grado di ossidare la maggior parte degli inquinanti. Nel caso della titania la lunghezza d'onda deve essere inferiore a 380 nm e la buca che si forma presenta un potenziale di riduzione pari a 2.9V vs SHE. Nelle equazioni (1.20) (1.21) si può vedere come la buca reagisce con  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$  adsorbiti sulla superficie per dare radicali ossidrilici [10].

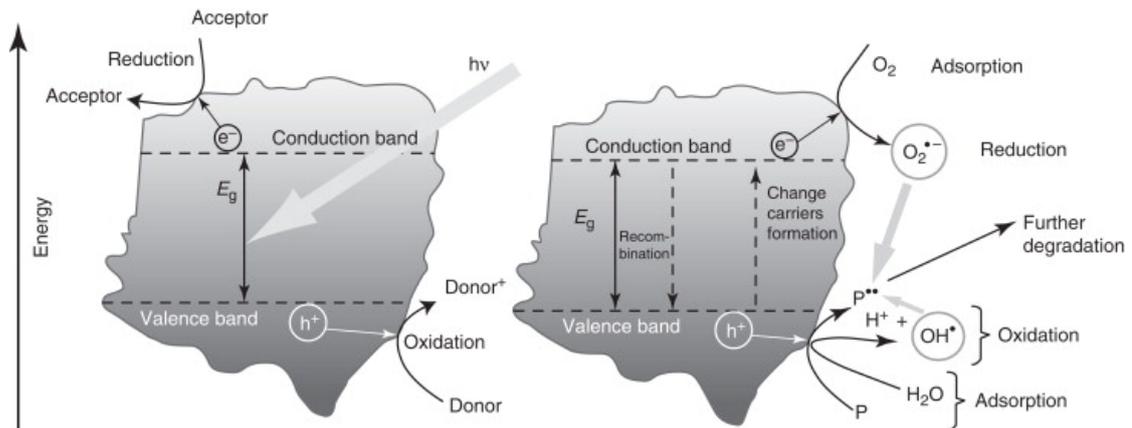
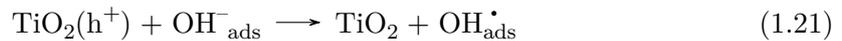
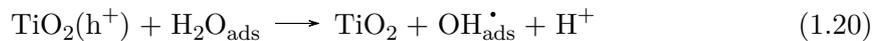
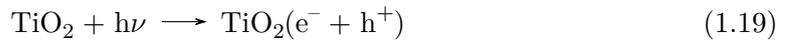


Figura 1.10: Schema del modello di band-gap per la  $\text{TiO}_2$  [18]

L'ossigeno molecolare può agire anche come accettore di elettroni di valenza ( $\text{VBe}^-$ ) rilasciati dalle buche di valenza ( $h^+$ ) e generare così ulteriori radicali (eq. 1.22). Anche l'acqua ossigenata può generare radicali tramite lo splitting della molecola stessa, ma anche accettando un elettrone di valenza secondo la reazione (1.23) [10].



L'attività fotocatalitica della  $\text{TiO}_2$  è molto promettente perché in grado di sfruttare la radiazione UV-A solare (fig. 1.11) e questo può portare ad una riduzione dei consumi energetici di un impianto di depurazione. Nonostante ciò ad oggi questa tecnica AOP non è ancora molto sviluppata e permette di produrre una limitata quantità di radicali rispetto ad altre tecniche qui sopra discusse, soprattutto se la radiazione arriva dal sole praticamente priva di UV-C. Si può pensare di applicarla per la rimozione di inquinanti in tracce, in questo modo i reattori per il trattamento possono essere di dimensioni ridotte e quindi più economici [10].

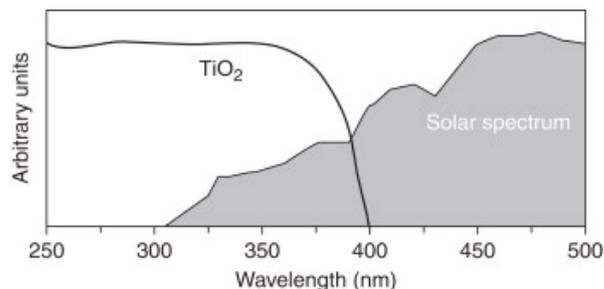


Figura 1.11: Spettro di assorbimento della  $\text{TiO}_2$  comparato con lo spettro della luce solare [18]

### 1.3.5 Peracidi

I peracidi sono composti chimici contenenti il gruppo  $-\text{OOH}$ . In particolare l'acido peracetico (PAA) e i sali peracidi come il perossimonosolfato ( $\text{HSO}_5^-$ ) e il persolfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) sono dei potenti ossidanti e recentemente sono sempre più presi in considerazione circa il loro utilizzo nel trattamento delle acque reflue. IL loro meccanismo di ossidazione si basa sulla produzione di radicali  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [19].

**Acido peracetico** Il PAA viene prodotto industrialmente a partire dall'anidride acetica e l'acqua ossigenata, anche se poi viene venduta come soluzione di acido acetico e acqua ossigenata tra cui si instaura il seguente equilibrio.



La molecola di PAA tende a rilasciare una molecola di ossigeno (eq. (1.25)) e questa reazione è fortemente catalizzata dalla presenza di ioni metallici in soluzione [19].



L'acido peracetico è caratterizzato da un altro potenziale di riduzione, compreso tra 1.06 e 1.96 V soprattutto dovuto a legame  $\text{O}-\text{O}$  che è più debole rispetto ad altri ossidanti, come l' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Per arrivare alla produzione dei radicali è necessario velocizzare la rottura omolitica del legame  $\text{O}-\text{O}$ , e questa attivazione può essere condotta grazie a raggi UV, ioni di metalli di transizione oppure da fibre di carbonio attivato. L'utilizzo di PAA ha come unico inconveniente quello di aumentare il BOD e il COD dell'acqua trattata, in quanto viene prodotto dell'acido acetico che andrà trattato e smaltito [19].

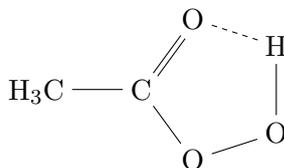
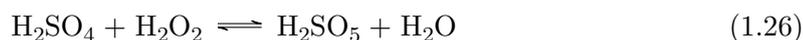
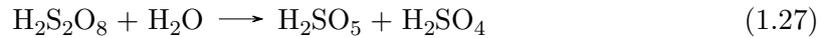


Figura 1.12: Formula di struttura dell'acido peracetico. Il legame tratteggiato rappresenta un ponte idrogeno che spiega la minore acidità del PAA ( $pK_a = 8.2$ ) rispetto all'acido acetico ( $pK_a = 4.8$ ) [19].

**Peracidi inorganici** Il perossimonosolfato (PMS) deriva dall'acido di Caro ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) un acido molto ossidante già utilizzando in molti processi dell'industria mineraria e per la produzione della carta. Il suo potere ossidante può essere sfruttato anche nel trattamento delle acque. Viene sintetizzato a partire da acido solforico e acqua ossigenata.



IL persolfato (PS) deriva dall'acido persolforico, un composto altamente instabile che si decompone ad acido solforico e acido perossisolforico. Per questo motivo si trova sempre sotto forma di sale di potassio ( $K_2S_2O_8$ ) molto stabile ed economico.



Il potere ossidante di questi due composti si basa sulla produzione di radicali solfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) che hanno un potenziale redox di 2.6 V, molto simile a quello del radicale ossidrilico. L'attivazione di questi composti può avvenire per:

- trasferimento di un elettrone catalizzato da Fe, Co(II) oppure ossidi metallici come nelle eq. (1.28), (1.29);
- trasferimento di energia tramite raggi UV o calore (eq. (1.30), (1.31));

Sperimentalmente si è visto che il PMS predilige l'attivazione con trasferimento di un elettrone catalizzata con metalli di transizione, mentre il PS è più suscettibile alla termolisi o alla fotolisi, quindi un'attivazione energetica [19].



## 1.4 Trattamenti elettrochimici per le acque

### 1.4.1 Elettrocoagulazione

L'elettrocoagulazione (EC) è una tecnica elettrochimica che è utilizzata nel trattamento di acque per far coagulare gli inquinanti che si trovano in sospensione, in questo modo possono precipitare ed essere rimossi. Il principio di base è quello di destabilizzare il doppio strato elettrico che crea una repulsione elettrostatica in grado di bilanciare l'attrazione di Van der Waals (fig. 1.13). Per fare ciò convenzionalmente si va ad aggiungere una soluzione contenente  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Al^{3+}$ , tipicamente cloruro ferrico, che in acqua formando idrossidi in grado di complessare gli inquinati, rompendo il doppio strato elettrico [20].

Nell'EC questi ioni vengono generati da elettrodi sacrificali costituiti da Fe o Al, che durante il processo rilasciano i cationi polivalenti necessari secondo le seguenti reazioni:

All'anodo:



Al catodo:



Per valutare la quantità di metallo rilasciato si può utilizzare la legge di Faraday. Il processo è influenzato dalla densità di corrente, dal pH, dalla temperatura e dall'elettrolita di supporto che serve per mantenere una buona conducibilità. Se è presente del  $Cl^-$  in soluzione si possono formare sulla superficie dell'elettrodo delle specie reattive come  $Cl_2$  o  $HClO$  che vanno a contribuire all'ossidazione degli inquinanti e alla disinfezione. Inoltre l'ossigeno prodotto all'anodo può portare alla formazione di  $H_2O_2$  che in presenza di  $Fe^{2+}$  può dare luogo alle reazioni del processo Fenton analizzate nel paragrafo 1.3.1 [21].

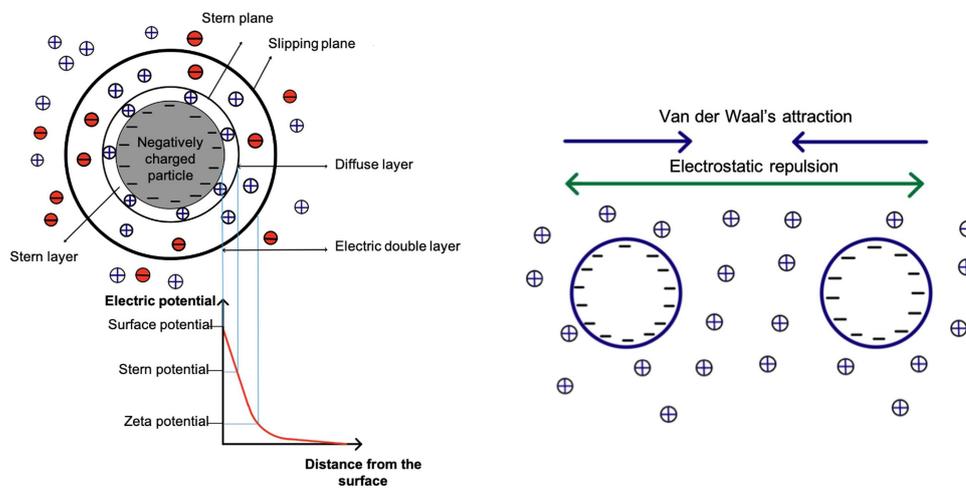


Figura 1.13: Sulla sinistra la rappresentazione del doppio strato elettrico (EDL). A destra il bilancio tra forze di attrazione di Van der Waals e repulsione elettrostatica secondo la teoria DLVO [20]

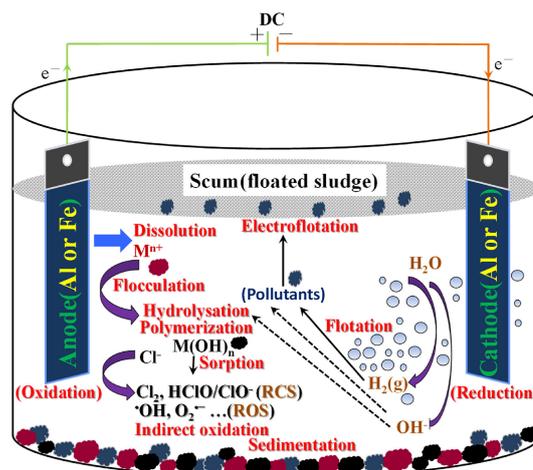


Figura 1.14: Schema di una cella per EC [21]

## 1.4.2 Elettrodialisi

L'elettrodialisi (ED) è un processo che permette la purificazione di acque e desalinizzazione mediate l'utilizzo di membrane a scambio ionico che vengono attraversate grazie all'applicazione di un potenziale elettrico. Come si può vedere in fig 1.15 si hanno due tipi di membrane, quelle a scambio anionico e quelle a scambio cationico. Quando viene applicato il potenziale elettrico si ha una generazione di  $\text{OH}^-$  al catodo, si ha quindi un surplus di cariche negative che vengono bilanciate dai cationi che migrano attraverso la membrana a scambio cationico. Per analogia all'anodo si formano protoni che verranno bilanciati dagli anioni che permeano la membrana a scambio anionico. Si hanno quindi dei comparti tra una membrana e l'altra dove l'acqua è purificata e può essere recuperata, mentre in altri comparti abbiamo gli ioni più concentrati e si possono rimuovere facilmente. Per quanto riguarda il trattamento di acque, l'ED riesce a rimuovere efficacemente fosforo, potassio, azoto, composti organici e inorganici. Anche la rimozione di tensioattivi cationici, composti del ferro, nitrati e cationi bivalenti è molto efficace [22].

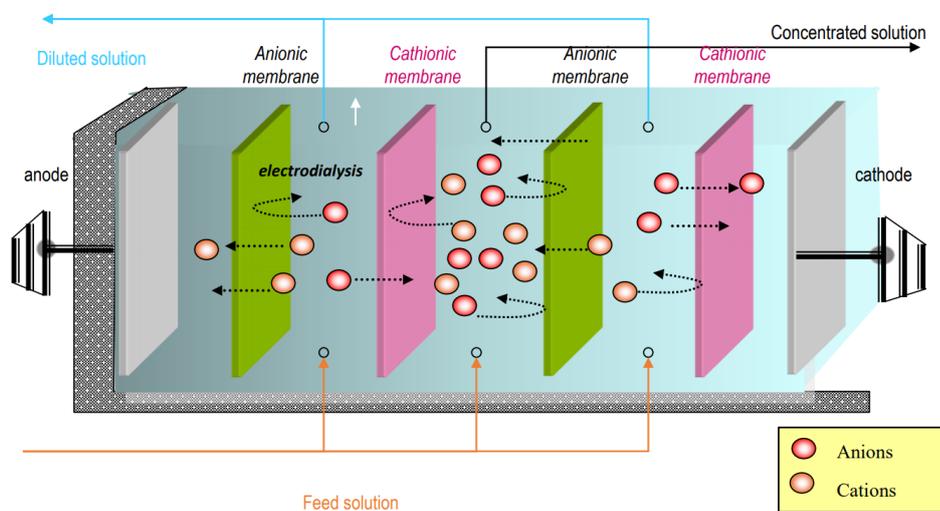


Figura 1.15: Schema di funzionamento di una cella per ED

## 1.5 Processi elettrochimici di ossidazione avanzata

I processi elettrochimici di ossidazione avanzata (EAOP) sono la nuova frontiera per quanto riguarda il trattamento di acque reflue. Si basano sugli stessi principi dei AOP, ma consumando molti meno chemicals e producendo le specie attive per i trattamenti *in situ* grazie ad elettrodi specifici e corrente elettrica.

### 1.5.1 Ossidazione elettrochimica

L'ossidazione elettrochimica (EO) è un processo elettrochimico che prevede l'utilizzo di elettrodi ed energia elettrica per ossidare composti chimici e inquinati presenti nelle acque reflue. Si può ottenere questo risultato in due modi:

- EO diretta, in cui il trasferimento di elettroni verso gli inquinanti avviene direttamente sulla superficie dell'elettrodo, senza composti intermedi;
- EO indiretta, dove il processo di ossidazione passa attraverso composti che vengono elettro-generati sulla superficie dell'elettrodo, e che fungono da vettori di elettroni verso gli inquinanti;

Tra i processi EO indiretti, il più importante è sicuramente il processo elettro-Fenton, in cui si ha la produzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al catodo a partire dall'ossigeno atmosferico, mentre il  $\text{Fe}^{2+}$  viene aggiunto come catalizzatore solido.

**Ossidazione anodica diretta** L'ossidazione anodica va condotta ad elevati potenziali per evitare l'avvelenamento dell'anodo dovuto alla deposizione di un film polimerico che avviene a bassi potenziali, sotto il potenziale di evoluzione a ossigeno che è 1.23 V in soluzione acida. Le reazioni che avvengono al di sopra di questo potenziale sono le eq. (1.35) (1.36) dove M è la superficie del metallo mentre R è il composto organico da mineralizzare.

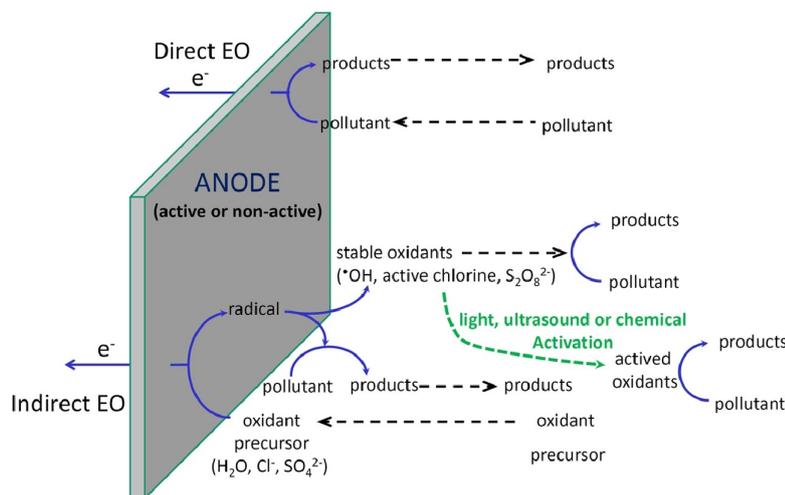
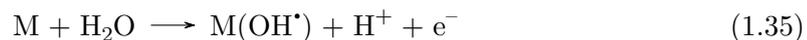


Figura 1.16: Meccanismo di funzionamento dell'EO diretta e indiretta [23]

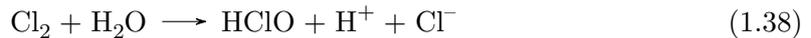
Si hanno due tipi diversi di elettrodi:

- Quelli con basso sovrapotenziale di evoluzione ad ossigeno e che quindi operano un'ossidazione parziale e selettiva. Questi anodi sono ad esempio  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  e Pt;
- Quelli con sovrapotenziale ad ossigeno alto che portano ad un'ossidazione totale a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e sono  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , BDD e recentemente anche l'ossido di titanio sub-stechiometrico ( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ );

Gli anodi di maggior interesse sono quindi i secondi, in particolare BDD e  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Il BDD ha dimostrato di essere molto promettente nella degradazione di molecole organiche recalcitranti, come coloranti, a basse densità di correnti e pH neutro. L'unico lato negativo è il costo di questo materiale che essendo a base di diamante comporta non poche difficoltà nella sua produzione [23].

Il  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  è stato studiato per l'abbattimento di farmaci come il paracetamolo in un processo di EO indiretto [24]. L'efficienza di rimozione è leggermente inferiore al BDD ma il prezzo decisamente più contenuto rendono l'ossido di titanio sub-stechiometrico molto interessante.

**Ossidazione indiretta** Vengono generati dei composti ossidanti *in situ* e quindi il processo ossidativo avviene nel bulk e non sulla superficie dell'elettrodo, in questo modo si possono evitare fenomeni di fouling dovuti alla degradazione degli inquinanti. Le specie chimiche più attive e di cui si privilegia la generazione sono  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e lo ione  $\text{OCl}^-$ . Questi composti vengono prodotti con ossidazione anodica a partire da  $\text{Cl}^-$  naturalmente presente nelle acque reflue oppure opportunamente aggiunto anche in alte concentrazioni, anche maggiori di 5 g/L [23].



Gli elettrodi più attivi per la generazione di cloro attivo sono sicuramente il platino oppure una miscela di  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  come ad esempio il  $\text{TiRuSnO}_2$  che porta ad un abbattimento del COD fino al 92% con una concentrazione di  $\text{Cl}^-$  di 2 g/L [25].

### Effetto dell'elettrolita di supporto

L'elettrolita di supporto è fondamentale per il funzionamento delle tecniche EAOPs, in quanto, aumentando la conducibilità, facilita il passaggio degli elettroni in soluzione. Inoltre può rappresentare un precursore per la generazione di ossidanti, ad esempio il cloro, nei processi EO indiretti. Si è visto che alcuni sali sono più efficaci nella rimozione di inquinanti particolari [26].

Tra i sali più usati vi sono  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaClO}_4$ . Tra questi  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaClO}_4$  sono i più stabili e evitano la generazione di specie ossidanti al catodo, vengono quindi privilegiati nello studio di tecniche di EO diretta [26].

L'elettrolita che da le performance migliori è sicuramente  $\text{NaCl}$  dato che a partire dal  $\text{Cl}^-$  si possono generare diversi composti a base cloro. Anche  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in ambiente acido con elettrodi a base di ossidi metallici può portare alla generazione di  $\text{SO}_2$  che è un debole ossidante, e se si utilizza un anodo in BDD si può formare PS ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) che, come visto nel paragrafo 1.3.5, è un ossidante molto efficace [26].

Vi è però da tenere in considerazione che un'elevata presenza di  $\text{Cl}^-$  può portare alla formazione di ioni  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  specie che consumano  $\text{OH}^\bullet$  e possono portare alla formazione di POP clorurati peggiori degli inquinati di partenza. Si può evitare questo problema irradiando la soluzione con raggi UV in accordo con quanto dimostrato da Kiwi et al. [27].

### Effetto del pH

Il pH ha una notevole influenza sull'efficacia dell'ossidazione. In particolare i radicali  $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e l'acqua ossigenata hanno un potere ossidante maggiore in ambiente acido, perché in ambiente alcalino vengono rapidamente convertiti nei rispettivi anioni, caratterizzati da una minore attività ossidativa [26].

Inoltre in una EO indiretta si hanno i composti a base cloro che presentano una maggior attività in ambiente acido dovuta alla presenza di acido ipocloroso che è decisamente più efficace rispetto al  $\text{Cl}_2$  e al  $\text{ClO}^-$  come si può vedere in tabella 1.4 [26].

Tabella 1.4: Range di pH e potenziale di riduzione delle specie elettrogenerate a base cloro

	pH range	E° vs SHE (V)
Cl <sub>2</sub>	<3	1.36
HClO	3-7.5	1.49
ClO <sup>-</sup>	>7.5	0.89

### Effetto della temperatura

La temperatura ha un'influenza marginale, ma non trascurabile nell'efficienza di rimozione. In particolare a temperature più alte si ha una mineralizzazione migliore con tempi di reazione inferiori. Questa proprietà può essere sfruttata nel trattamento di piccole portate con inquinanti molto particolari, ma impensabile per grandi portate dove le temperature sono prossime a quella ambiente se non più basse [26].

### 1.5.2 Elettro-Fenton

Il processo elettro-Fenton si basa sulla generazione al catodo di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in modo da evitare lo stoccaggio di questo reagente e rendere la generazione di radicali più efficace. Da questo processo derivano due varianti:

- Il processo elettro-Fenton fotoassistito (PEF) che consiste nell'utilizzo di radiazione UV o radiazione solare (in questo caso si indica come SPEF) in grado di promuovere le reazioni di foto-Fenton trattate nel paragrafo 1.3.1;
- il processo sonoelettro-Fenton dove si accoppia il processo EF agli ultrasuoni per avere un'azione sinergica e produrre più radicali [28].

La generazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avviene al catodo secondo due reazioni diverse, una in ambiente acido (1.40) e l'altra in ambiente basico (1.41):



Per quanto riguarda il processo EF si possono avere due meccanismi differenti:

- EF catodico dove il Fe(II) o il Fe(III) vengono aggiunti in soluzione e poi reagiscono con l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generata al catodo;
- EF anodico in cui il ferro necessario deriva da un anodo sacrificale in Fe metallico che rilascia ioni Fe<sup>2+</sup> necessari per la reazione di Fenton. Questo processo a volte viene denominato perossicoagulazione [26].

Il processo EF è sicuramente più vantaggioso rispetto al Fenton classico perché permette di avere una produzione di reagenti costante e quindi una ossidazione più facilmente controllabile. Inoltre la produzione costante di Fe<sup>2+</sup> evita la formazione di fanghi ferrosi. Va però fatta attenzione alla quantità di reagenti presenti per non incappare in reazioni di scavenging che limitano le reattività dei radicali OH<sup>•</sup>, come mostrano le eq. (1.42) (1.43) [26].



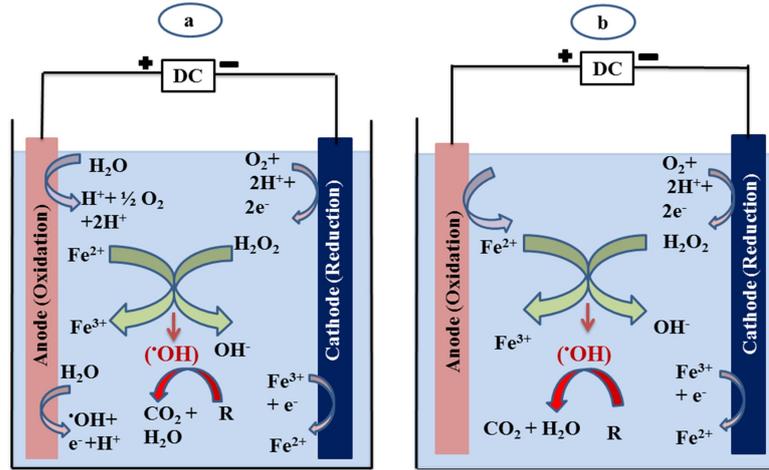
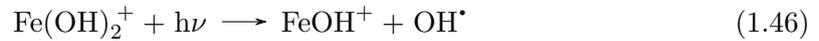


Figura 1.17: Processo elettro-Fenton. A sinistra il meccanismo catodico, mentre a destra quello anodico [26]

### Fotoelettro-Fenton

IL processo fotoelettro-Fenton (PEF) abbina la radiazione UV al EF in questo modo si possono generare molti più radicali che derivano sia dallo splitting della molecola  $H_2O_2$ , sia dal processo di riduzione fotochimica del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  e anche degli ioni  $Fe(OH)^{2+}$  e  $Fe(OH)_2^+$



Solitamente la radiazione necessaria è quella dell'UV-C nel range tra 200-300 nm. Il PEF permette di raggiungere delle percentuali di rimozione decisamente più alte rispetto ad un EF tradizionale ad esempio Khataee et al. [29] hanno ottenuto un aumento di prestazione dal 23% al 98% nella rimozione del colorante triarilmetanico utilizzando una lampada UV-C a 254 nm È noto che i costi energetici dovuti alla lampada UV non sono trascurabili, perciò è stata pensata una variante chiamata SPEF che utilizza la luce solare che essendo un'energia rinnovabile rende il processo più sostenibile, anche se più complicato nella gestione dato che l'impianto può funzionare al meglio solo durante le giornate più soleggiate.

### Sonoelettro-Fenton

Il processo sonoelettro-Fenton (SEF) prevede l'abbinamento di ultrasuoni al processo EF convenzionale. Come si è visto nel paragrafo sulla cavitazione, gli ultrasuoni possono indurre lo splitting dell' $H_2O$  in radicali  $H^\bullet$  e  $OH^\bullet$  (eq.(1.18)) Oturan et al. [28] sono stati tra i primi a studiare questa tecnica ibrida e hanno ottenuto risultati interessanti nella rimozione di composti organici clorurati e coloranti con una percentuale di rimozione maggiore sia rispetto all'EF sia alla cavitazione presi singolarmente.



## Capitolo 2

# Determinazione dei radicali ossidrilici

In questo capitolo vengono presentati i principali metodi per determinare analiticamente i radicali liberi. Per l'analisi della specie interessata, come  $\text{OH}^\bullet$  o  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , si deve sempre utilizzare una molecola sonda in grado di reagire con le specie reattive secondo una reazione di cui si conosce la stechiometria e quindi risalire, in un secondo momento, alla quantità di radicali prodotta, questo perché hanno una vita estremamente breve, dell'ordine di  $10^{-9}$  s, e non possono quindi essere analizzati direttamente.

La determinazione analitica dei radicali ossidrilici tramite cattura con trappole di scavengers e successiva analisi quantitativa è il metodo più utilizzato nel campo dell'elettrossidazione. La bontà dello scavengers risiede nella sua capacità di resistere alla direct electron transfer oxidation reaction (2.1) e al meccanismo Forrester-Hepburn (2.2)



Queste due reazioni vanno a produrre l'addotto  $\text{R-OH}$  senza però coinvolgere il radicale  $\text{OH}^\bullet$  nella reazioni, portando così ad una sua sovrastima durante l'analisi [30]. Per scongiurare la direct electron transfer oxidation reaction si deve scegliere uno scavenger con un potenziale anodico di picco maggiore di 2.3 V/SHV che è il valore corrispondente al  $\text{OH}^\bullet$  come si può vedere dalla figura 2.1. Gli scavengers migliori sono in questo caso l'acido tereftalico e il *p*-benzochinone, come si vedrà in seguito a proposito dei metodi spettrofotometrici. Prima però si dedica ancora una sezione per descrivere la risonanza paramagnetica elettronica (EPR)

### 2.1 Risonanza paramagnetica elettronica

La risonanza paramagnetica elettronica (EPR) è una tecnica che permette di individuare e analizzare molecole che contengono uno più elettroni spaiati come radicali o ioni di metalli di transizione, ovvero specie paramagnetiche. In questa categoria si includono anche i difetti nei cristalli e molecole in stato di tripletto fondamentale come l'ossigeno molecolare.

#### 2.1.1 Concetti teorici di base

Ogni elettrone possiede un momento angolare noto come momento di spin, che viene descritto in modo appropriato dalla meccanica quantistica. Lo si può esprimere con la seguente relazione:

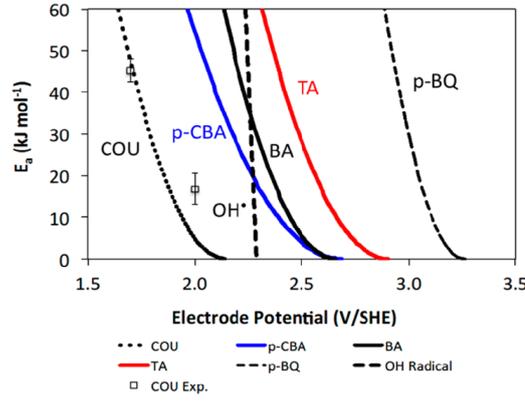


Figura 2.1:  $E_a$  vs potenziale all'elettrodo per alcuni scavengers [30]

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2.3)$$

per gli elettroni  $S$  ha valore  $\frac{1}{2}$  e  $m$  ha valore da  $S, S-1, \dots -S$  quindi può valere  $\pm\frac{1}{2}$ . La componente lungo  $z$  sarà di conseguenza  $S_z = m\hbar$ .

L'elettrone, essendo una particella carica possiede un momento magnetico  $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = g_e\gamma_e\vec{S} \quad (2.4)$$

dove  $g_e$  è il fattore  $g$  elettronico che vale circa 2, mentre  $\gamma_e$  è il rapporto giromagnetico elettronico che può essere espresso anche come  $-\mu_B/\hbar$ , dove  $\mu_B$  è una costante chiamata *magnetone di Bohr*

In presenza di un campo magnetico l'energia di interazione tra  $\vec{B}$  e  $\vec{\mu}$  è descritta dalla seguente

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

Questa energia è chiamata *energia Zeeman elettronica*. Facendo le opportune sostituzioni si ottiene questa equazione:

$$E = -g_e\gamma_e\vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{g_e\mu_B}{\hbar}S_zB_0 = g_e\mu_BmB_0 \quad (2.6)$$

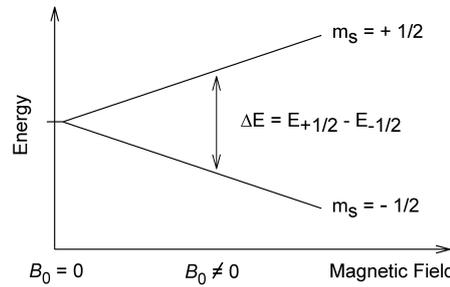


Figura 2.2: Rappresentazione dell'energia per un elettrone spaiato in funzione del campo magnetico applicato

Un elettrone spaiato può passare da un livello energetico all'altro o assorbendo o emettendo una quantità di energia  $h\nu$  tale che sia verificata la condizione di risonanza. La maggioranza delle misure EPR viene effettuata in campi magnetici di circa 0.35 T con una corrispondente risonanza di spin che ricade nella regione delle microonde alla frequenza di 9 – 10 GHz.

In linea di principio, gli spettri EPR possono essere generati sia variando la frequenza dei fotoni incidenti su un campione mantenendo il campo magnetico costante, sia nel modo contrario. Nella pratica si tende a mantenere costante la frequenza. L'insieme di centri paramagnetici, come i radicali liberi, viene esposto a microonde di frequenza fissata. Aumentando il campo magnetico esterno, la differenza di energia tra gli stati di spin  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  tende ad aumentare fino a raggiungere il valore di risonanza con le microonde e generando un picco di assorbimento dovuto alla maggiore popolazione presente allo stato energetico inferiore. Le popolazioni dei vari stati seguono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann [31].

### 2.1.2 EPR per i radicali OH<sup>•</sup>

Questa tecnica si basa sull'analisi dell'addotto tra il radicale e una trappola di spin ed in base ai tipi di picchi si può capire di quale radicale si tratta, inoltre misurando l'area dei picchi si può fare un'analisi quantitativa e non soltanto qualitativa. Per una misurazione più precisa bisogna prevedere di analizzare delle soluzioni standard con una concentrazione di radicali nota e costruire delle curve di calibrazione [32].

Le trappole più utilizzate sono composti organici diamagnetici che contengono gruppi nitrosoderivati o nitroni. I più utilizzati sono senz'altro 5,5-dimetil-1-pirrolina-*N*-ossido (DMPO) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMP)

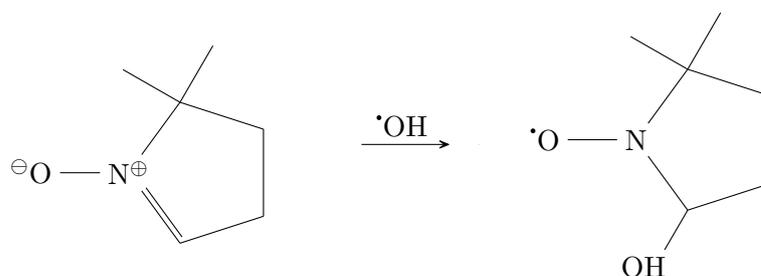


Figura 2.3: Reazione tra il DMPO e il radicale ossidrilico per dare l'addotto che verrà analizzato

L'addotto DMPO-OH<sup>•</sup> all'analisi EPR dà un profilo dei picchi 1 : 2 : 2 : 1 (fig.2.4a) mentre in presenza del radicale SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> si ha un profilo 1 : 2 : 1 : 2 (2.4b)

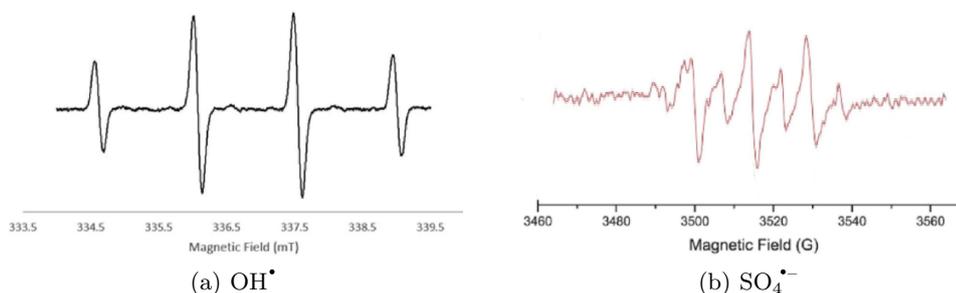


Figura 2.4: Spettri EPR del radicale ossidrilico e del radicale solfato con DMPO come trappola [32]

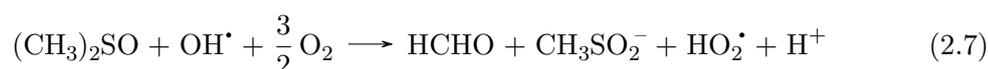
## 2.2 Analisi con metodi cromatografici

L'utilizzo della cromatografia come metodo di determinazione dei radicali è molto diffuso. Il principio alla base di questi metodi è quello di far reagire i radicali con delle molecole sonda che verranno successivamente analizzate con HPLC oppure GC. Questa tecnica si può applicare ad un numero innumerevole di composti trappola come si può vedere

in tabella 2.1. Il principio base è che una molecola trappola che forma un addotto con il radicale avrà una diversa velocità di eluizione in colonna, in questo modo si possono separare la trappola e gli addotti e valutare la loro concentrazione in base all'area del picco che risulta nel cromatogramma.

### 2.2.1 Analisi con DMSO

Il dimetilsulfossido (DMSO) è una molecola sonda per i radicali liberi molto utilizzata. La sua analisi non si basa sul principio della addotto come verrà mostrato in seguito, ma avviene bensì una ossidazione a metansolfinato ( $\text{CH}_3\text{SO}_2^-$ ) e formaldeide secondo la reazione (2.7) [33]

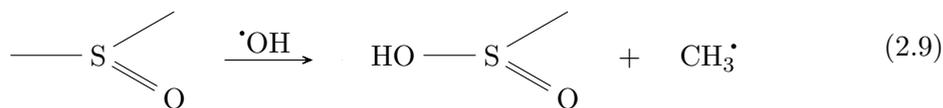


Il metansolfinato viene ossidato ulteriormente per dare il metansolfonato composto stabile secondo il meccanismo presentato da Lee et al. [34] e sintetizzato in questa equazione:



Si può facilmente vedere che ogni molecola di DMSO richiede due radicali ossidrilici per essere ossidata fino al composto stabile metansolfonato. Questo composto può essere determinato con la cromatografia ionica, costituita da una fase stazionaria a scambio anionica e una fase mobile costituita da una soluzione di KOH circa 10 mmol/L. Come rivelatore si utilizza un detector a conduttività. Una volta che si conosce la concentrazione di metansolfonato si può risalire alla concentrazione di radicali  $\text{OH}^\bullet$  moltiplicando x2 quel valore [33].

Per il DMSO si può seguire anche un'altra via di determinazione che consiste nei seguenti passaggi



Infine la formaldeide che si forma viene fatta reagire con la 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH) per formare il corrispondente idrazone (DNPHo) e analizzato con HPLC-UV [35].

### 2.2.2 Analisi con composti aromatici

I composti aromatici sono tra i più usati come molecole sonda in quanto il radicale  $\text{OH}^\bullet$  si va a sostituire facilmente sull'anello. Tra le molecole più usate come trappole vi sono l'acido tereftalico (TA), l'acido salicilico (SA), la cumarina (COU), il *p*-benzoquinone (*p*-BQ), la *p*-nitrosodimetilanilina, l'acido benzoico (BA), l'acido *p*-clorobenzoico (*p*-CBA) e l'acido 4-idrossibenzoico (4-HBA). Solitamente però gli addotti hanno proprietà simili ai composti di partenza soprattutto per quanto riguarda lo spettro di assorbimento e la conducibilità, quindi si deve ricorrere alla cromatografia per poterli separare ed analizzare efficacemente. Due esempi di reazione di addizione del radicale a carico dell'anello benzenico sono mostrati in fig.2.5 e 2.6

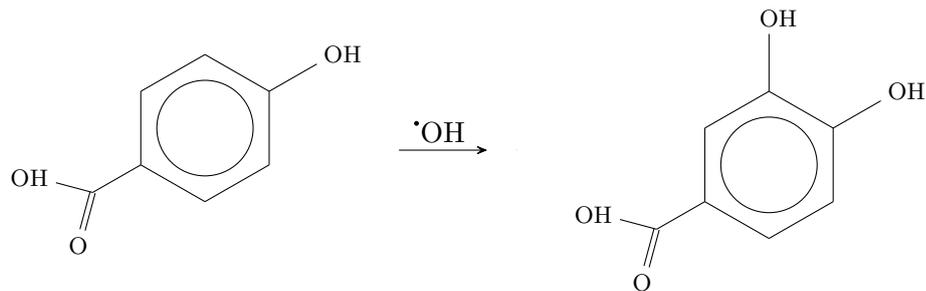


Figura 2.5: Reazione tra il 4-HBA e il radicale ossidrilico per dare l'adotto che verrà analizzato.

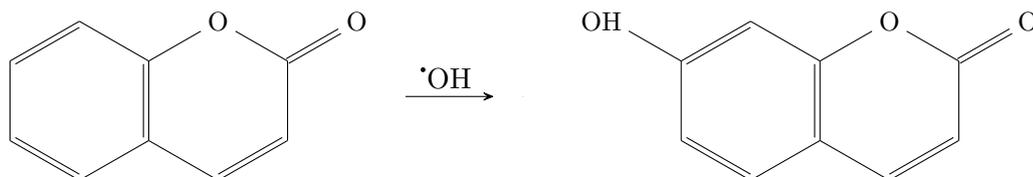


Figura 2.6: Reazione tra la cumarina e il radicale ossidrilico per dare la 7-idrossicumarina.

## 2.3 Analisi con metodi spettrofotometrici

I metodi spettrofotometrici si basano sulla capacità delle molecole di assorbire determinate lunghezze d'onda della luce sia visibile che ultravioletta. Si può quindi colpire con un raggio luminoso la soluzione contenente il nostro campione e poterlo analizzare per determinare la concentrazione. Per la determinazione di radicali si può applicare questa tecnica con due modalità differenti: La spettrometria a fluorescenza e la spettrofotometria UV-vis classica.

### 2.3.1 Spettroscopia di fluorescenza

Questa tecnica sfrutta il principio della fluorescenza, che è la proprietà di alcune sostanze di riemettere (nella maggior parte dei casi a lunghezza d'onda maggiore e quindi a energia minore) le radiazioni elettromagnetiche ricevute in particolare di assorbire radiazioni nell'ultravioletto ed emetterla nel visibile.

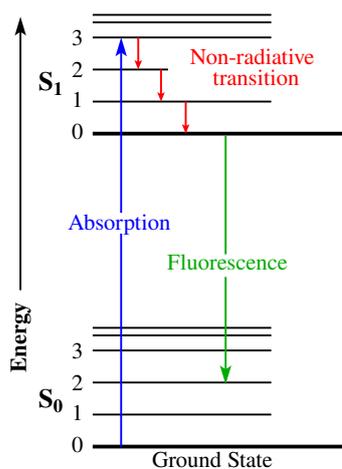


Figura 2.7: Diagramma di Jablonski che illustra come avviene il fenomeno della fluorescenza dal punto di vista quantistico [36]

In particolare l'acido tereftalico è molto interessante per la possibilità di analisi tramite spettroscopia a fluorescenza. Il TA reagisce con il radicale ossidrilico per dare l'acido 2-

idrossitereftalico e quest'ultimo se eccitato con  $\lambda = 310$  nm emette, per fluorescenza, fotoni a  $\lambda = 425$  nm [37] vedi fig.2.8.

La procedura standard utilizzata anche da Charbouillot et al. [38] consiste nell'irradiare la soluzione di TA con una luce monocromatica a 313 nm prodotta da una lampada al mercurio da 200 W usando l'actinometria con ferriossalato di potassio per determinare il flusso di fotoni che si mantiene a  $12 \text{ W/m}^2$ . Successivamente si sposta la cuvetta di uno spettrofluorimetro e si va a misurare la fluorescenza a 425 nm. Questa tecnica è molto efficace e sicuramente più rapida rispetto alla separazione dei due composti con HPLC.

L'acido tereftalico è inoltre un ottimo scavenger in grado di resistere bene alla direct electron transfer oxidation reaction (2.1) e al meccanismo Forrester-Hepburn (2.2) come evidenziato dalla fig. 2.1. Purtroppo è però previsto l'utilizzo di uno spettroscopio a fluorescenza che non sempre è disponibile nei laboratori.

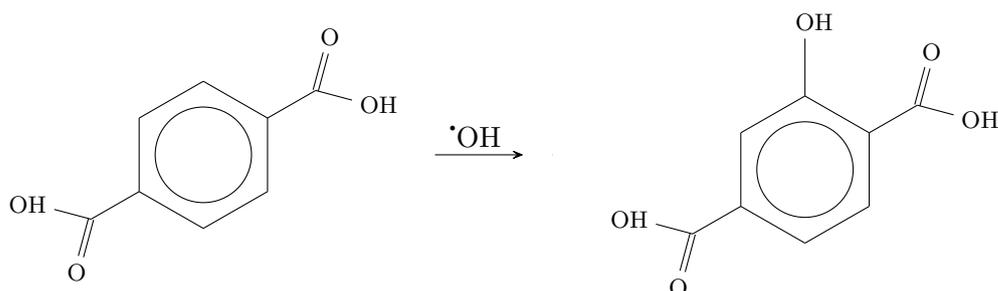


Figura 2.8: Meccanismo di funzionamento della trappola con TA

### 2.3.2 Spettrofotometria UV-vis

Allo scopo di semplificare l'analisi si può prendere in considerazione l'utilizzo dell'acido salicilico come scavenger ed effettuare l'analisi con uno spettrofotometro UV-vis [39]. Questo metodo di basa sulla legge di Lambert-Beer 2.12, che prevede una dipendenza lineare tra la concentrazione e l'assorbanza in un certo intervallo di concentrazione.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.12)$$

dove  $\epsilon$  è l'assorbività molare o coefficiente di estinzione molare che si misura in  $\text{L/mol/cm}$ , il cammino ottico  $b$  che solitamente è  $1 \text{ cm}$ , e la concentrazione  $c$  in  $\text{mol/L}$ .

L'acido salicilico reagisce con il radicale per dare l'acido 2,3-diidrossibenzoico (2,3-DHBA) e l'acido 2,5-diidrossibenzoico (2,5-DHBA) (fig.2.9). In alcuni studi [40, 41] si tiene conto anche della produzione di catecolo, dovuto dalla reazione del gruppo  $-\text{COOH}$  con i radicali, si è però visto che le quantità di questo addotto sono trascurabili ai fini di questo metodo. I tre composti daranno assorbimento massimo a tre lunghezze d'onda differenti in particolare  $\lambda_{\text{SA}} = 303 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{2,3\text{-DHBA}} = 310 \text{ nm}$  e  $\lambda_{2,5\text{-DHBA}} = 329 \text{ nm}$  (vedi fig.2.10)

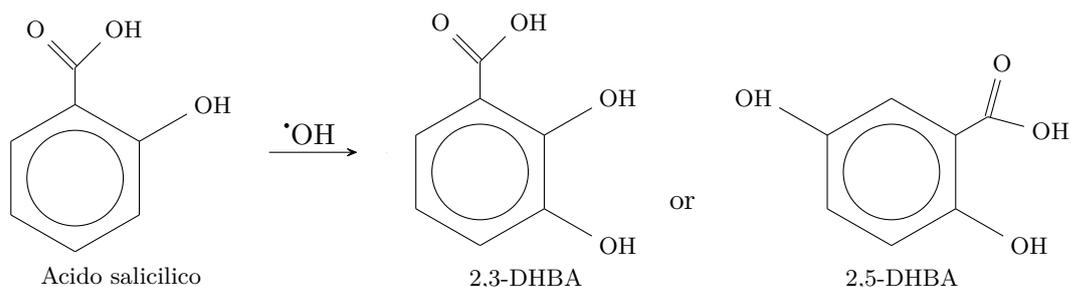


Figura 2.9: Reazione del SA con  $\text{OH}\cdot$

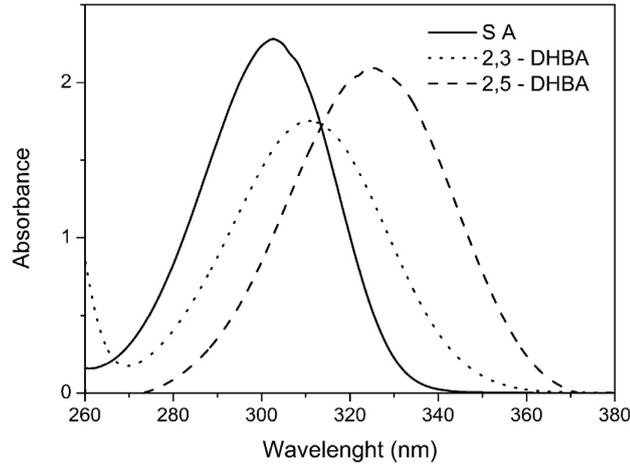


Figura 2.10: Spettro di assorbimento di SA, 2,3-DHBA e 2,5-DHBA [39]

Per determinare le concentrazioni di SA, 2,3-DHBA e 2,5-DHBA, rispettivamente  $X, Y, Z$  si deve risolvere il sistema di equazioni di Lambert-Beer (2.13) valutato per ogni lunghezza d'onda di picco leggermente distanziate rispetto ai veri picchi per limitare l'errore di misura[39]. In particolare l'acido salicilico si valuta a 290 nm, il 2,3-DHBA a 310 nm e il 2,5-DHBA a 330 nm.

$$\begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} \epsilon X_1 & \epsilon Y_1 & \epsilon Z_1 \\ \epsilon X_2 & \epsilon Y_2 & \epsilon Z_2 \\ \epsilon X_3 & \epsilon Y_3 & \epsilon Z_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [X](t) \\ [Y](t) \\ [Z](t) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

In particolare si ha  $b$  che è il cammino ottico di 1 cm, i pedici 1,2,3 che corrispondono a  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , il vettore delle assorbanze che contiene i valori alle tre lunghezze d'onda e infine la matrice dei coefficienti di estinzione molare che si può determinare effettuando 9 rette di calibrazione diverse, in particolare 3 per ogni composto preso in esame alle 3 lunghezze d'onda scelte, quindi 290, 310 e 330 nm. Una volta ottenuti tutti i dati si può valutare il vettore delle concentrazioni delle tre specie di interesse con l'equazione (2.14)

$$\begin{pmatrix} [X](t) \\ [Y](t) \\ [Z](t) \end{pmatrix} = b^{-1} \begin{pmatrix} \epsilon X_1 & \epsilon Y_1 & \epsilon Z_1 \\ \epsilon X_2 & \epsilon Y_2 & \epsilon Z_2 \\ \epsilon X_3 & \epsilon Y_3 & \epsilon Z_3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Da quest'ultima si ricava il profilo di degradazione dell'acido salicilico, ma bisogna andare a rapportarlo con le concentrazioni reali dei tre composti. In particolare bisognerà impostare come concentrazione iniziale di SA quella che si determina facilmente con lo standard a 290 nm, e impostare al tempo zero che conc. di 2,3-DHBA e 2,5-DHBA pari a 0 mol/L. Di conseguenza si andrà a rapportare gli altri dati a questo traslando l'intero profilo di concentrazione calcolato con la (2.14).

## 2.4 Altri metodi

I metodi descritti in precedenza sono tra i più utilizzati a livello analitico. Esistono però una moltitudine di altri tipi di trappole metodi analitici. Si possono citare la chemiluminescenza, la gas-cromatografia con spettrometria di massa, la voltammetria ciclica e la cronamperometria. Nella tabella 2.1 sono raccolte le trappole più utilizzate per le varie AOPs e le tecniche di determinazione corrispondenti.

Tabella 2.1: Panoramica di tutte le possibili trappole per la determinazione dei radicali OH<sup>•</sup> con le relative tecniche analitiche [42]

Trappola	AOPs	Tipo di analisi
Acido benzoico	Fenton Electro-Fenton Fotolisi	HPLC Spettrofotometria UV-vis Spettrometria a fluorescenza
Benzene	Fotocatalisi Ossidazione elettrochimica	HPLC con detector UV/vis Analisi del fenolo
3-Carboxy-proxyl	Fotocatalisi	Spettroscopia EPR
Acido coumarin-3-carbossilico	$\gamma$ -radiolisi e ioni pesanti	HPLC con detector a fluorescenza
Coumarina	Fotocatalisi Fenton Ossidazione elettrochimica $\gamma$ -radiolisi	HPLC con detector a fluorescenza Spettrometria a fluorescenza
4-clorofenolo	Fotocatalisi Fenton	HPLC con detector PDA
DMPO	Fenton Fotocatalisi Ossidazione elettrochimica Sonolisi	Spettroscopia ESR/EPR
DMSO	Fenton Fotolisi Ossidazione elettrochimica	HPLC con UV/vis o CD Spettrometria a fluorescenza
Difenil dicarboidrazide	Sonocatalisi Fotocatalisi	Spettrofotometria UV-vis
FDMPPO	Fenton	Spettroscopia ESR/EPR NMR
4-HBA	Fotocatalisi Elettrocatalisi Fenton	Voltammetria HPLC con detector UV/vis
Indoxyl- $\beta$ -d-glucuronide	Fenton	Analisi di chemiluminescenza
Metanolo	Fotolisi	Analisi di HCOOH-DNPH HPLC con detector UV
Ninhydrin	Fenton-like	Spettrofotometria a fluorescenza
Nitrone	Fenton	Spettroscopia ESR
NPG	Fotocatalisi	HPLC con detector PDA
<i>n</i> -propanolo	Fenton	HPLC con detector PDA
1,2-fenilendiammina	Foto-Fenton	Spettrofotometria UV-vis
Acido <i>p</i> -clorobenzoico	Fotocatalisi Sonocatalisi	HPLC con detector UV/vis
Fenolo	Fenton Ossidazione elettrochimica	HPLC con detector EC
Fenilalanina	Fenton	HPLC con detector UV/vis e MS
Phthalic hydrazide	Fenton Metodi elettrochimici	Chemiluminescenza HPLC-UV con luminometro
Pirocatecolo	Fenton	HPLC con detector EC
Chinolina	Fenton Fotocatalisi	HPLC con detector PDA e GC-MS
RhB	Fenton	Spettrofotometria UV-vis

RNO	Fotocatalisi Ossidazione elettrochimica	Spettrofotometria UV-vis
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	Fenton	FIA con detector EC
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	Fenton Fotolisi	CV and CA
SA	Fenton Fotocatalisi Sonocatalisi Cavitazione idrodinamica Tecnologie elettrochimiche	HPLC-ECD HPLC-UV HPLC-PDA HPLC-fluorescenza Spettroscopia UV
Acido tereftalico e NaTA	Fenton Fotocatalisi Sonocatalisi Metodi elettrochimici	HPLC-UV/vis HPLC-fluorescenza Spettrometria a fluorescenza



# Capitolo 3

## Sezione sperimentale

### 3.1 Obiettivi

L'attività sperimentale di questa tesi ha una serie di obiettivi:

- Mettere a punto un metodo di determinazione radicali e testarlo su una cella elettrochimica di laboratorio;
- Determinare la cinetica di reazione dei radicali con le molecole target;
- Verificare un possibile meccanismo di degradazione del fenolo;
- Valutare il coefficiente di scambio di materia nelle condizioni operative;
- Con i dati ricavati dimensionare un reattore pilota capace di trattare una portata di acqua e fenolo di 1 m<sup>3</sup>/h

In questo capitolo verranno trattati i metodi e le procedure adottate in laboratorio, partendo dalle prime prove effettuate su una cella elettrochimica montata in un cristallizzatore, per poi passare alle prove effettuate in una cella del tipo *filter-press*

### 3.2 Test scavenger

Per questo test si è cercato di utilizzare l'acido salicilico come trappola per i radicali utilizzando i principi elencati nel paragrafo Per al determinazione dell'acido salicilico e dei suoi adotti con il gruppo ossidrilico è stato utilizzato un spettrofotometro UV-vis Jasco<sup>®</sup> 730 con controllo di agitazione e temperatura. Per la generazione di radicali si è usato un processo di Fenton con una soluzione di Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con le concentrazioni descritte in tab. 3.1

Tabella 3.1: Diluizioni per il test in laboratorio

Reagente	Massa pesata (g)	Volume (mL)	Diluizione /	Conc. finale (M)
Acido Salicilico	0.2088	100	1 in 100	$1.51 \times 10^{-4}$
Fe <sup>2+</sup> (solfato di ferro eptaidrato)	0.0366	100	/	$1.25 \times 10^{-3}$
Acqua ossigenata	da H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%		1 in 10 000	$9.79 \times 10^{-4}$

Per cercare di avere un'ossidazione parziale dell'acido salicilico e poter così determinare la quantità di radicali prodotta secondo la stechiometria della reazione 2.9. Il 100% di conversione indica la reazione completa a 2,3-DHBA e 2,5-DHBA e non ossidazione completa a CO<sub>2</sub>. Il test consisteva nel miscelare l'aliquota di Fe<sup>2+</sup>, SA e H<sub>2</sub>O necessaria per avere un volume di reazione di 13.5 ml e inoltre si aggiungevano 3 gocce di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M per

mantenere il pH sotto 3 ed evitare la formazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Dopo di che si addizionava la soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  calcolata per avere un certo grado di ossidazione. Trascorsi 4 min di reazione in un becher con agitatore magnetico si registrava lo spettro di assorbimento da 280 a 350 nm. Si è però notato un assorbimento da parte del reattivo di Fenton. Questo può aver compromesso il test rendendo difficile rilevare le concentrazioni di SA, 2,3-DHBA e 2,5-DHBA per via spettrofotometrica. Per questo motivo è stata abbandonata questa strada e si è passati alla generazione di radicali per via elettrochimica.

### 3.3 Test con elettrodi 3D

Questo esperimento è stato condotto con elettrodi 3D di grandi dimensioni in fig. 3.2, (sono sostanzialmente delle piastre di spessore 2 mm) per trattare 200 mL di soluzione di acido salicilico a diverse concentrazioni, comprese tra  $1,5 \cdot 10^{-4}$  e  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M. Si può assumere il sistema come una batch in cui la soluzione veniva trattata per due ore in una prova cronoamperometrica con il potenziostato BioLogic<sup>®</sup> SP-300. Prima di iniziare le prove è stata effettuata una linear sweep voltammetry (LSV) 3.1 sia con acqua che con l'acido salicilico per vedere a che potenziale si aveva lo scambio di elettrodi dovuto alla degradazione

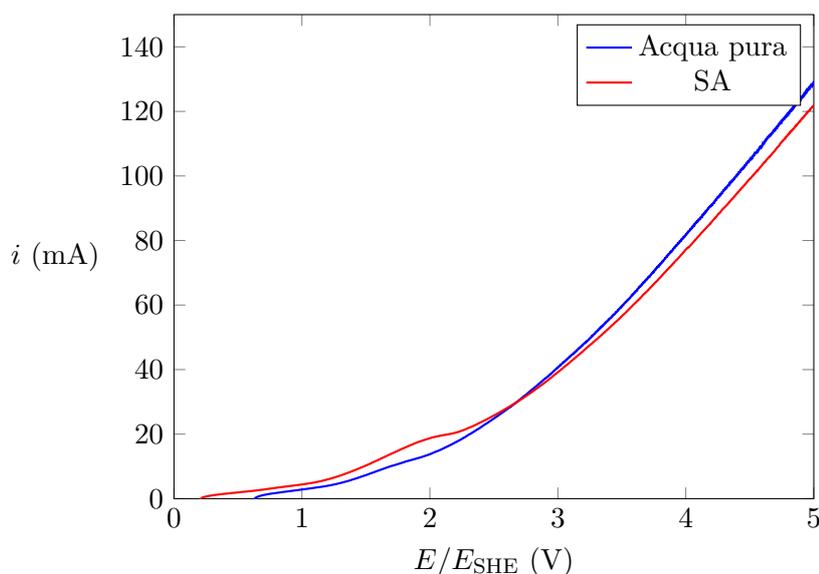


Figura 3.1: LSV in presenza di acqua e di acido salicilico, si può notare un leggero picco a 2 V/SHE, dove avviene l'ossidazione per azione dei radicali liberi

#### 3.3.1 Preparazione e condizioni di reazione

La preparazione della soluzione avveniva aggiungendo una quantità opportuna di soluzione di SA concentrato, successivamente si andavano ad aggiungere 10 mL di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M per assicurare una buona conducibilità e infine si portava il pH a 7 aggiungendo qualche goccia di  $\text{NaOH}$  0,1 M e controllando con un pHmetro. La cella è stata montata in un cristallizzatore è opportunamente agitata grazie ad un'ancoretta magnetica, come si vede in figura 3.3.

Ogni 15 minuti si campionavano 4 mL soluzione per poi effettuare l'analisi allo spettrofotometro. In fig. 3.4 si possono vedere le varie curve dello spettro di assorbimento tra 280 e 380 nm. Si vede come più la prova di elettrolisi va avanti più si ha una diminuzione del

picco di assorbimento a 300 nm (tipico del SA) e contestualmente aumenta l'assorbimento a 330 nm, dove si ha un maggior assorbimento del 2,3-DHBA e del 2,5-DHBA(vedi fig. 2.10).

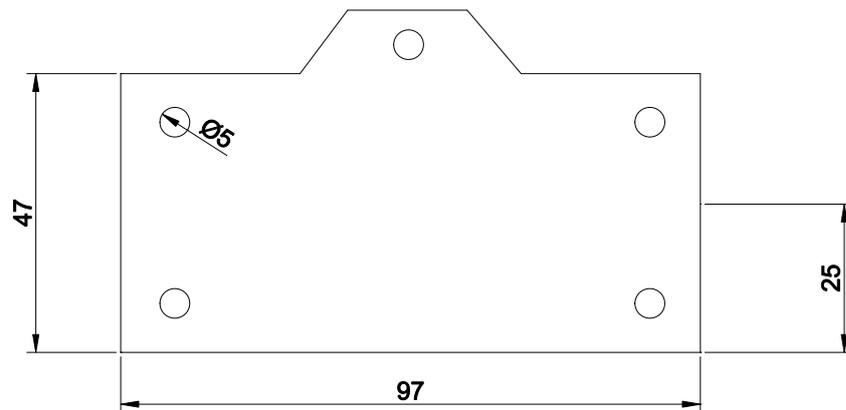


Figura 3.2: Disegno dell'elettrodo utilizzato che era immerso nella soluzione fino all'altezza di 25 mm

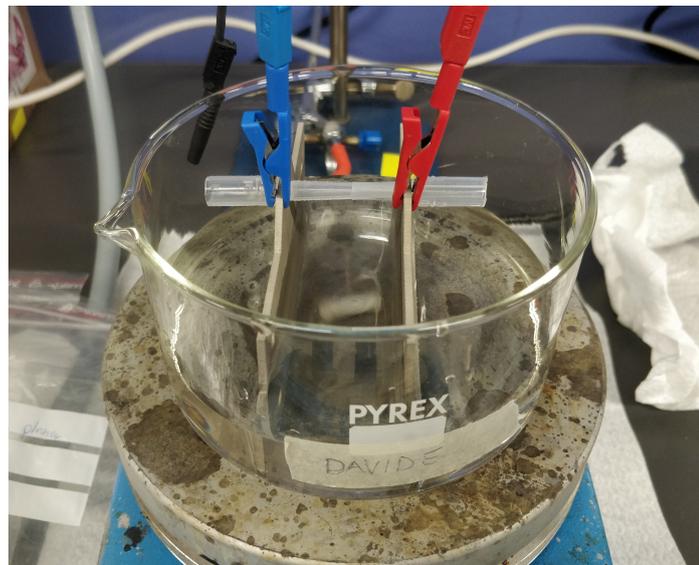


Figura 3.3: Cella costituita da due piastre utilizzata nelle prime prove di degradazione

Una volta determinati gli spetti di assorbimento si è potuti passare a determinare i profili di concentrazione con il metodo illustrato nel paragrafo 2.3.2. In particolare si è arrivati a determinare il numero di radicali  $\text{OH}^\bullet$  che è dato dalla somma dei due addotti dell'acido salicilico.

Per fare ciò si sono dovute tracciare tre rette di calibrazione del SA alle tre lunghezze d'onda interessate. Per ottenere i coefficienti di estinzione molare anche per gli altri composti si è fatta una proporzione con i valori riportati nell'articolo di Peralta et al. [39] non avendo a disposizione delle soluzioni standard di 2,3-DHBA e 2,5-DHBA (vedi tab. 3.2).

Una volta ottenuti tutti i dati di assorbività si è utilizzato il codice MATLAB di appendice A, oper ottenere i dati di tab. 3.3. Si può notare come la somma dei tre componenti (riga "Totale") diminuisca nel tempo, segno del fatto che probabilmente l'ossidazione proceda ulteriormente e non si fermi soltanto ai composti tenuti in considerazione. Questo può portare ad una sottostima del valore di radicali generati. La riga "Rad. al min" si riferisce alla produttività di radicali durante tutta la prova e si può vedere che questo

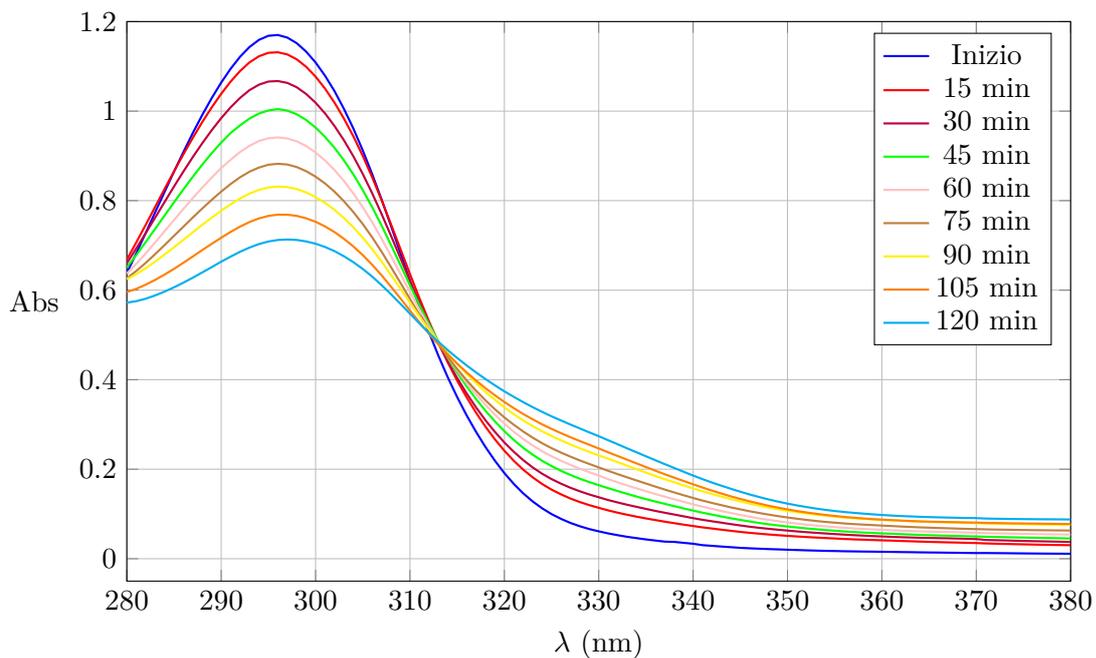


Figura 3.4: Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del SA con elettrodi di Pt/Ti

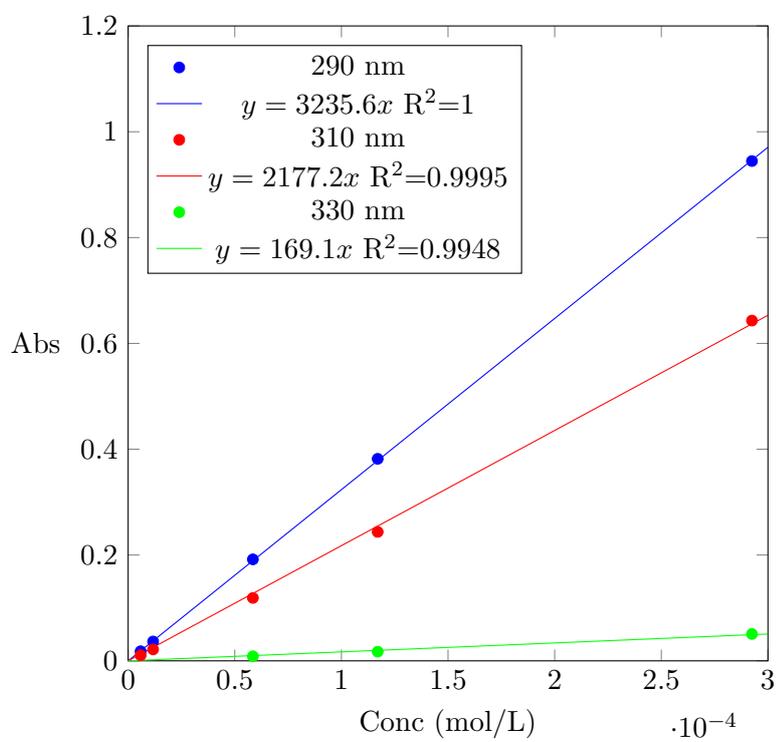


Figura 3.5: Rette di calibrazione per l'acido salicilico

Tabella 3.2: Assorbività specifiche alle diverse lunghezze d'onda per i 3 composti presi in esame

Analita	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ di letteratura(1/(M cm)) [39]	$\epsilon$ reale(1/(M cm))
SA	290	2434.7	3235.6
2,3-DHBA	290	1316.13	1749.1
2,5-DHBA	290	635.14	844.1
SA	310	2591.04	2177.2
2,3-DHBA	310	2706.3	2274.05
2,5-DHBA	310	2402.49	2018.76
SA	330	216.97	169.1
2,3-DHBA	330	1694.4	1320.6
2,5-DHBA	330	3238.56	2524

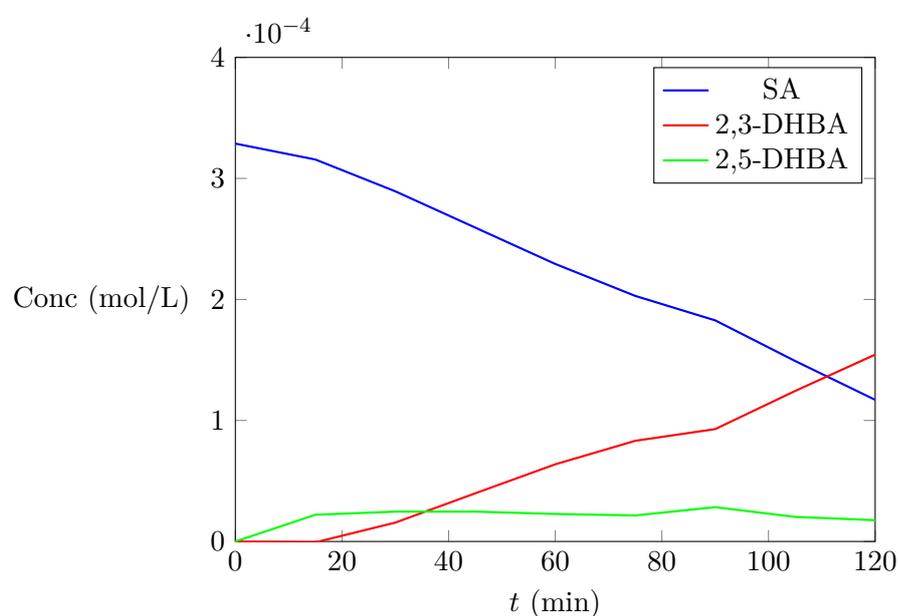


Figura 3.6: Profili di concentrazione per i tre composti in esame durante la prova di degradazione

valore rimane circa costante e quindi non viene influenzato troppo col procedere della prova e la diminuzione di SA disponibile all'ossidazione.

Tabella 3.3: Dati dei profili di concentrazione e relativi calcoli per trovare il numero di radicali effettivi generati

$t_p$	0	15	30	45	60	75	90	105	120
SA (mol/L) $\times 10^{-4}$	3.29	3.16	2.89	2.59	2.29	2.03	1.83	1.49	1.17
2.3-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.00694	0.156	0.398	0.638	0.832	0.929	1.24	1.54
2.5-DHBA (mol/L) $\times 10^{-5}$	0	2.21	2.47	2.47	2.27	2.15	2.84	2.03	1.76
Totale (mol/L) $\times 10^{-4}$	3.29	3.37	3.30	3.24	3.16	3.08	3.04	2.94	2.89
Num. rad. (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.214	0.403	0.645	0.865	1.05	1.21	1.45	1.72
Rad. al min $\times 10^{-6}$	(mol/L/min)	1.43	1.34	1.43	1.44	1.40	1.35	1.38	1.43

### 3.3.2 Cinetica

Dal punto di vista cinetico si è assunta una cinetica di primo ordine come suggerito dai dati e come fatto vari studi precedenti;

$$v = k[\text{SA}] \quad (3.1)$$

e in particolare si è cercata la costante di reazione  $k$  con la seguente

$$\ln \frac{[\text{SA}]}{[\text{SA}]_0} = -kt \quad (3.2)$$

dalla retta interpolante (fig. 3.7) si può dedurre che  $k = 0.072 \text{ min}^{-1}$  anche se  $R^2$  non è molto convincente e la curva non fitta bene i punti. Questo può essere dovuto soprattutto alla cella che non è molto accurata e non fornisce dati precisi. Per ottenere dati più accurati si è passato all'utilizzo di una cella più precisa che verrà descritta nel prossimo paragrafo.

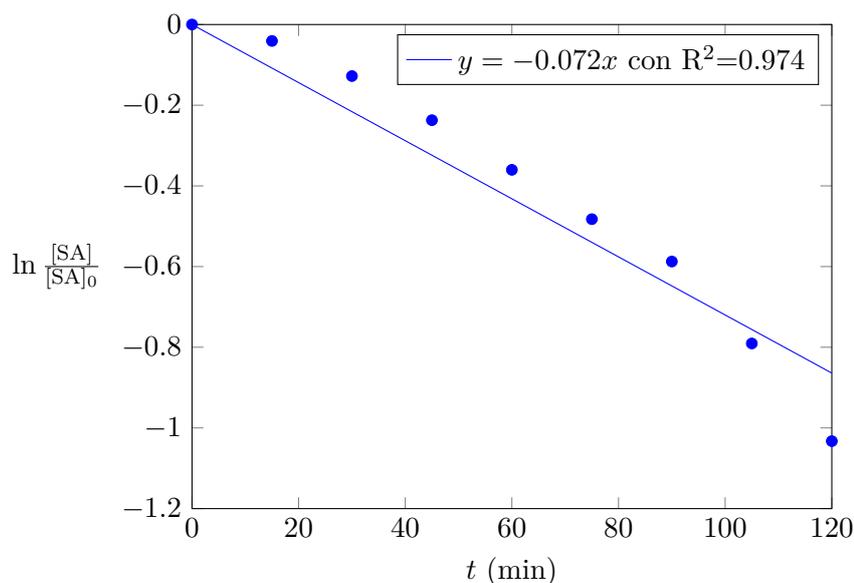


Figura 3.7: Cinetica di primo ordine per la cella batch nel cristallizzatore

### 3.4 Test con cella Micro Flow

Per questi test si è utilizzata una cella ElectroCell<sup>®</sup> Micro Flow con gli stessi elettrodi di Pt/Ti utilizzati per le prove precedenti, ma con un area di anodo a contatto con la soluzione diversa, in particolare di 20 cm<sup>2</sup>. Le prove sono state effettuate trattando un volume di 300 mL di soluzione contenete SA con 10 mL di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a pH 7, e utilizzando una pompa ad immersione di piccole dimensioni per pompare la soluzione all'interno della cella. Sono state effettuate anche alcune prove per determinare la portata di soluzione che la pompa poteva erogare in modo da risalire successivamente al tempo di permanenza in cella, e anche al calcolo del  $Re$  e del coefficiente di scambio di materia. Le condizioni operative sono elencate in tabella 3.4.

Sono state effettuate diverse prove a diverse concentrazioni di SA per determinare sia la cinetica di reazione sia il numero di radicali prodotti. Infine si sono fatte delle prove di degradazione di una molecola target, ossia il fenolo.

Tabella 3.4: Condizioni operative della prova cronoamperometrica e caratteristiche della cella. \*si veda l'appendice B

A cella	20	cm <sup>2</sup>
$i$	200	mA
$E$	5 – 5.5	V
$R$	10	$\Omega$
pH	7	
$V$ cella	9.1	mL
$t_p$	1.5	s
$Re^*$	75	



Figura 3.8: Cella Micro Flow utilizzata per queste prove

#### 3.4.1 Cinetica di degradazione dell'acido salicilico

Per valutare la cinetica di questa reazione si è effettuata la degradazione a diverse concentrazioni iniziali di SA, in modo da ottenere varie  $k$  in funzione della varie concentrazioni. Questo perché si è notata un'influenza della concentrazione sulla velocità di degradazione. Si è deciso di assumere una cinetica di primo ordine come fatto nel paragrafo precedente. I risultati ottenuti sono riassunti in tab. 3.5 e del grafico 3.10.

Le rette interpolanti fittano abbastanza bene i punti ottenuti dai dati di degradazione, questo lo si può vedere dai valori di  $R^2$  che sono molto vicini a 1. Le  $k$  ottenute aumentano leggermente al diminuire della concentrazione, questo si può spiegare con un limite di mass transfert del SA alla superficie dell'elettrodo dove i radicali vengono rilasciati, ma avendo

una vita molto breve ( $10^{-9}$  s) reagiscono immediatamente. Nelle figure 3.11, 3.12 e 3.13 si possono vedere i profili di concentrazioni del SA e dei 2 prodotti di degradazione in funzione del tempo. Le prime due figure danno risultati in linea con quanto previsto, la terza che riguarda il 2,5-DHBA ha qualche incertezza, dovuto soprattutto al basse concentrazioni molto vicine al limite di rivelabilità dello strumento.

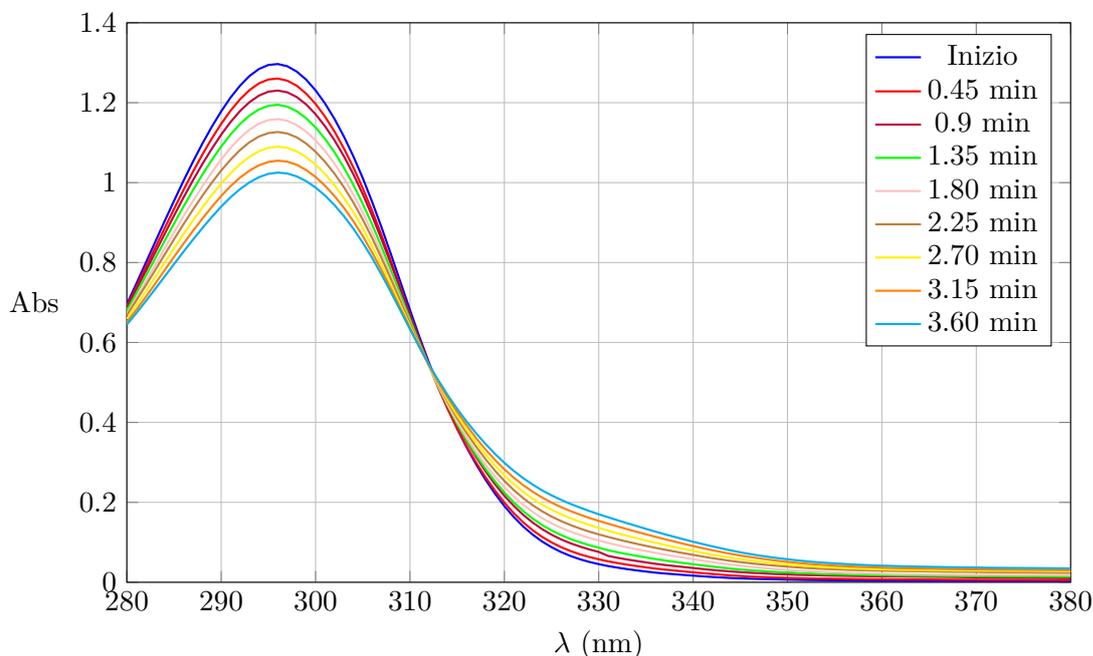


Figura 3.9: Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del SA con elettrodi di Pt/Ti

### 3.4.2 Degradazione del fenolo

Per testare l'efficiacia del metodo descritto nel paragrafo precedente e vedere come i radicali  $\text{OH}^{\bullet}$  vengono coinvolti nella degradazione delle molecole inquinanti, si è andato a testare la cella con il fenolo, una molecola target, soprattutto per via dell'anello benzenico, che è difficilmente degradabile per via microbiologica.

Le reazioni ipotizzate nella sua degradazione sono le seguenti (fig. 3.14) e prevedono una sostituzione sul anello di un gruppo OH che può avvenire in *orto* oppure in *para*. L'attacco in *para* è molto più favorito, perché porta a composti più stabili.

Successivamente la degradazione può procedere ulteriormente, andando a rompere l'anello e dando vita ad acidi organici intermedi come l'acido maleico, l'acido fumarico, l'acido succinico, l'acido ossalico, l'acido tereftalico e l'acido malonico [43]. Quest'ultimo processo è considerato il rate determining step [44], in quanto si deve andare a rompere una struttura ad anello molto resistente.

La prova è stata condotta in condizioni identiche a quelle utilizzate per degradare l'acido salicilico, in modo da conoscere la quantità di radicali che si vanno a formare e di conseguenza assumere uguale la costante di degradazione. Sono state prelevate delle aliquote di 4 mL ogni 15 min per poter poi andare a registrare gli spettri UV (fig. 3.16).

Guardando il grafico si può subito notare come al procedere della prova di degradazione si va a creare un picco tra 240 e 250 nm, provando a cercare in letteratura nei vari possibili picchi, si è visto che il *p*-Benzoquinone ha proprio un massimo a 245 nm (fig. 3.17) quindi si può affermare con abbastanza sicurezza che si vada a creare questo prodotto. In ogni caso è opportuna un'analisi con HPLC per separare gli eventuali prodotti di degradazione

Tabella 3.5: Dati ricavati con il metodo in appendice A e da cui si è ricavata la cinetica

$t_p$ (min)	0	0.45	0.90	1.35	1.80	2.25	2.70	3.15	3.60
SA (mol/L) $\times 10^{-4}$	5.34	5.16	4.92	4.72	4.50	4.25	4.00	3.76	3.54
2.3-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0475	0.266	0.355	0.466	0.704	0.888	1.07	1.24
2.5-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0576	0.0675	0.0954	0.157	0.138	0.153	0.177	0.200
SOMMA (mol/L) $\times 10^{-4}$	5.34	5.26	5.25	5.17	5.13	5.10	5.04	5.00	4.98
Radicali (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.105	0.333	0.450	0.623	0.842	1.04	1.25	1.44
Radicali al min $\times 10^{-5}$	(mol/L/min)	2.33	3.70	3.33	3.46	3.74	3.86	3.95	4.00
$\ln(C/C_0)$	0	-0.0347	-0.0829	-0.122	-0.170	-0.227	-0.288	-0.351	-0.411
$t_p$ (min)	0	0.45	0.90	1.35	1.80	2.25	2.70	3.15	3.60
SA (mol/L) $\times 10^{-4}$	3.59	3.45	3.32	3.13	2.93	2.73	2.55	2.38	2.21
2.3-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0651	0.140	0.289	0.472	0.577	0.756	0.872	1.00
2.5-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0183	0.0473	0.0515	0.0618	0.0113	0.0113	0.0115	0.0172
SOMMA (mol/L) $\times 10^{-4}$	3.59	3.54	3.50	3.48	3.46	3.42	3.42	3.37	3.39
Radicali (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0834	0.187	0.340	0.534	0.690	0.869	0.987	1.17
Radicali al min $\times 10^{-5}$	(mol/L/min)	1.85	2.08	2.52	2.97	3.07	3.22	3.13	3.26
$\ln(C/C_0)$	0	-0.0393	-0.0793	-0.136	-0.204	-0.274	-0.342	-0.411	-0.485
$t_p$ (min)	0	0.45	0.90	1.35	1.80	2.25	2.70	3.15	3.60
SA (mol/L) $\times 10^{-4}$	2.32	2.22	2.12	2.00	1.89	1.76	1.64	1.49	1.41
2.3-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0341	0.0844	0.168	0.228	0.329	0.410	0.541	0.549
2.5-DHBA (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0358	0.0834	0.0830	0.119	0.119	0.150E	0.115	0.186
SOMMA (mol/L) $\times 10^{-4}$	2.32	2.29	2.29	2.25	2.24	2.21	2.20	2.15	2.15
Radicali (mol/L) $\times 10^{-4}$	0	0.0699	0.168	0.251	0.347	0.448	0.560	0.656	0.734
Radicali al min $\times 10^{-5}$	(mol/L/min)	1.55	1.86	1.86	1.93	1.99	2.07	2.08	2.04
$\ln(C/C_0)$	0	-0.043	-0.090	-0.150	-0.204	-0.278	-0.346	-0.441	-0.497

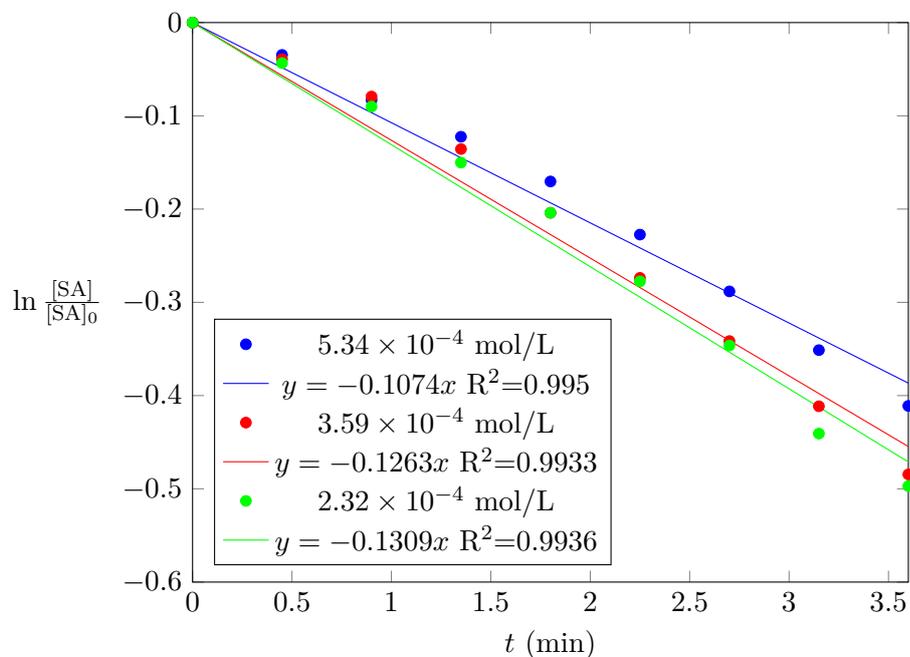


Figura 3.10: Cinetica di prim'ordine per la degradazione dell'acido salicilico. Dalle rette di interpolazione si può ricavare il valore della costante  $k$

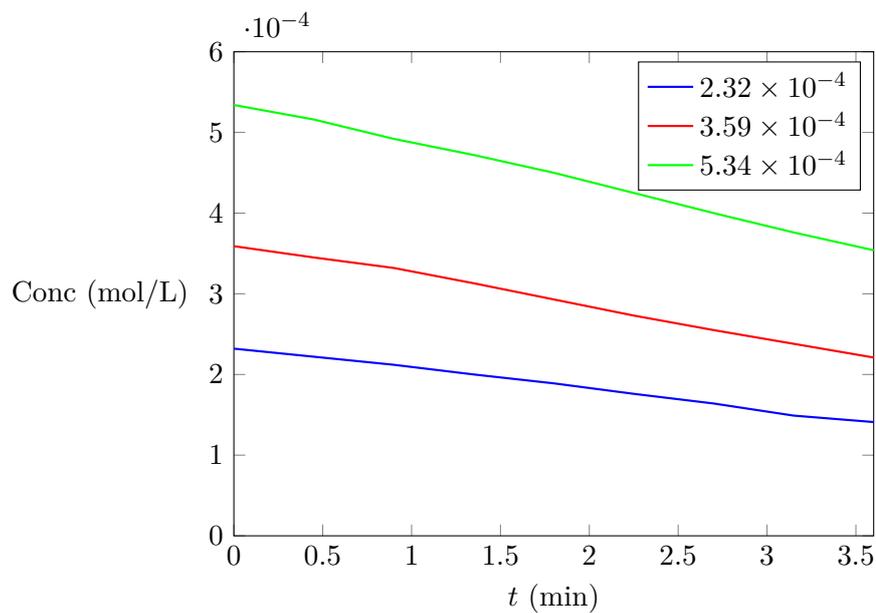


Figura 3.11: Profili di concentrazione dell'acido salicilico a diverse concentrazioni iniziali

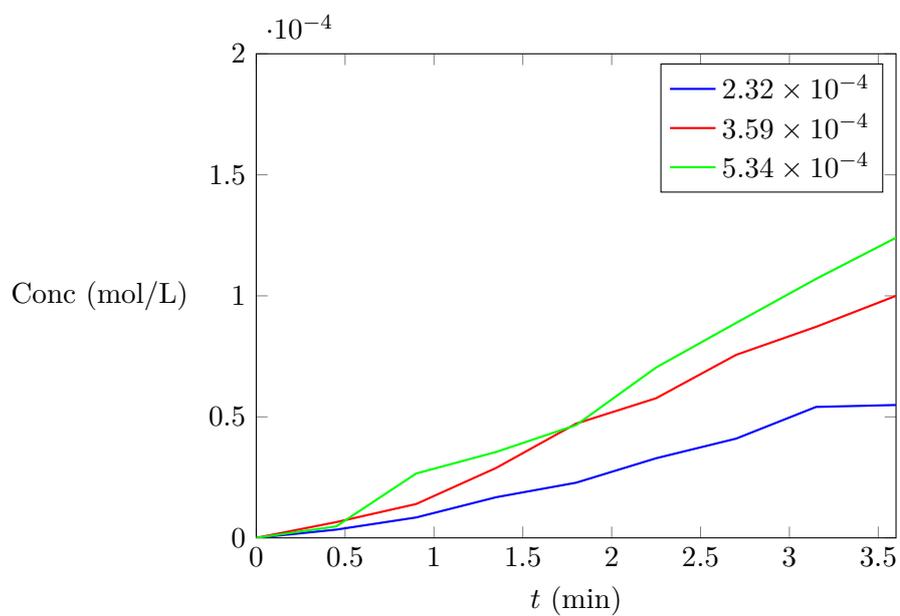


Figura 3.12: Profili di concentrazione del 2,3-DHBA a diverse concentrazioni iniziali

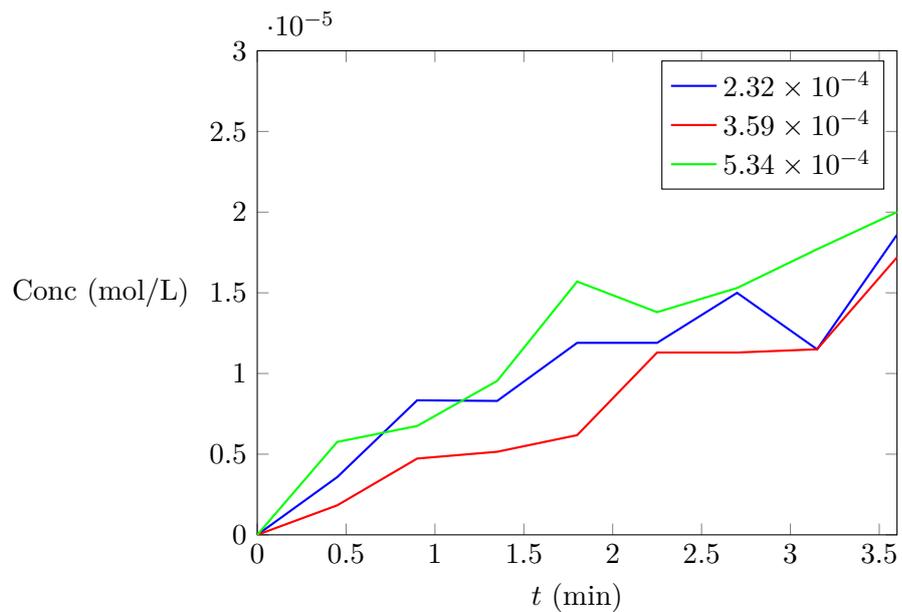


Figura 3.13: Profili di concentrazione del 2,5-DHBA a diverse concentrazioni iniziali

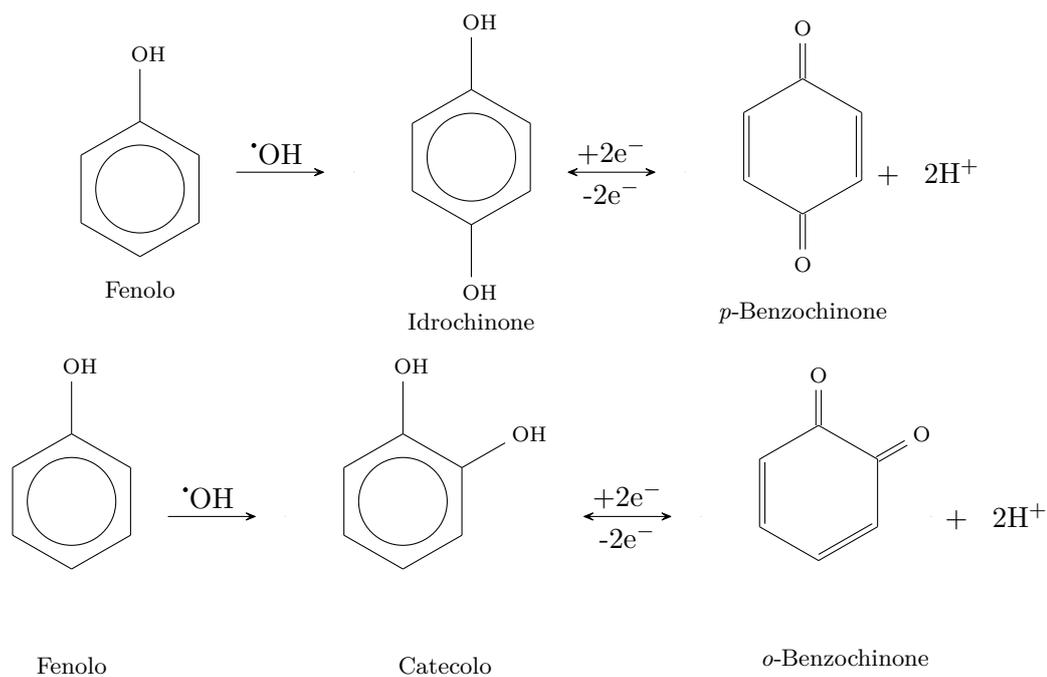


Figura 3.14: Reazione tra il fenolo e il radicale ossidrilico.

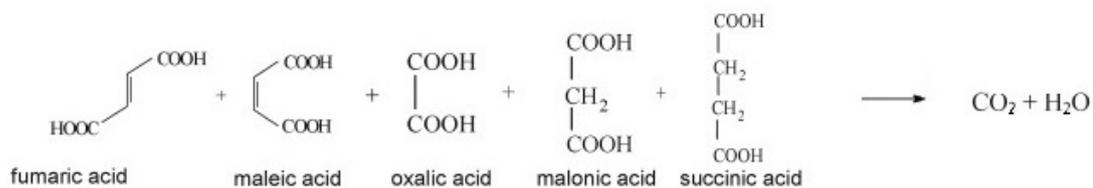


Figura 3.15: Meccanismo di degradazione del para-benzoquinone [43]

e cercare di individuarli, dato che con la spettrofotometria UV non si riesce a cogliere la complessità di questo processo.

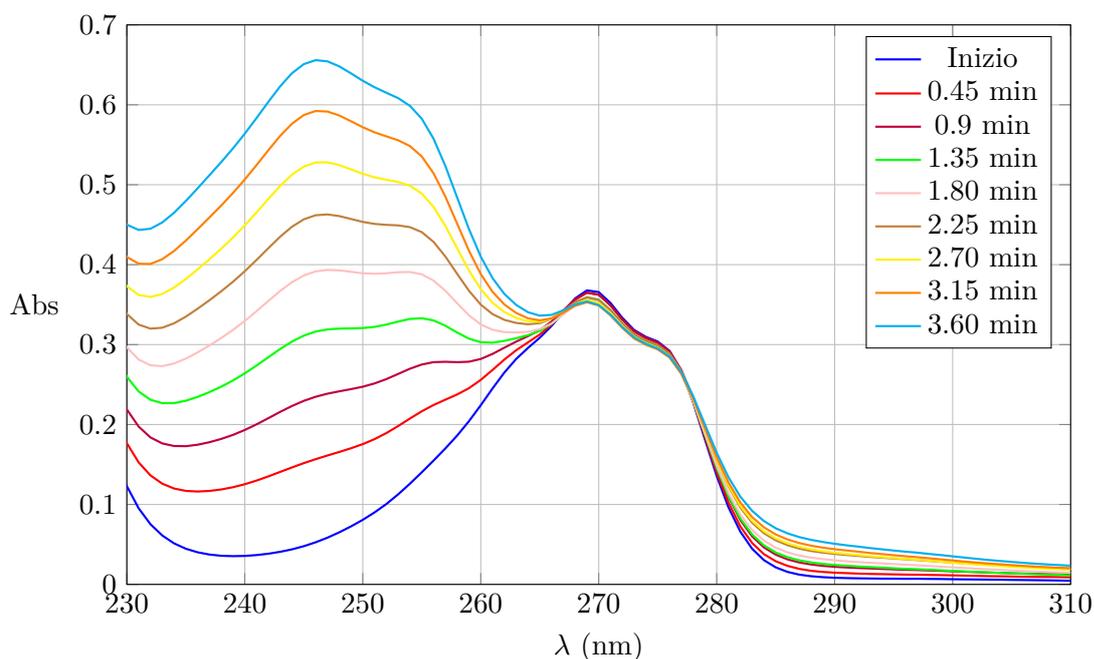


Figura 3.16: Spettri di assorbimento dopo l'ossidazione parziale del Fenolo con elettrodi di Pt/Ti

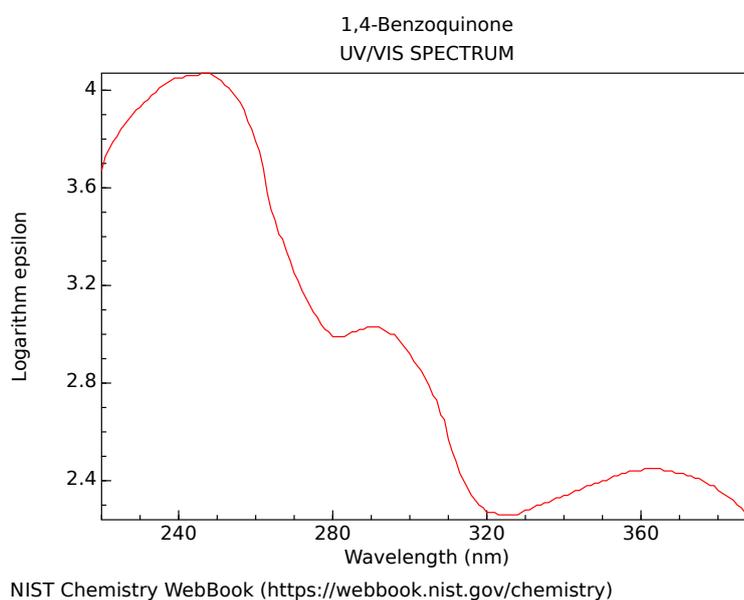


Figura 3.17: Spettro UV del *p*-benzochinone [45]

### 3.4.3 Analisi con HPLC

Per determinare quale tipi di composti si sono prodotti durante il processo di elettroossidazione si è andato ad effettuare un'analisi all'HPLC in modo da separare tutti gli eventuali composti e poterli così analizzare facilmente. Per questa analisi si è deciso di applicare il metodo già utilizzato da Massa et al. [46] con le condizioni operative di tab. 3.6. Lo strumento utilizzato è stato un HPLC Prominence by Shimadzu con un Diode Array

Detector impostato a 208 nm. È stata utilizzata una colonna Phenomenex Rezex ROA organic acids H<sup>+</sup> (300 × 7.8 mm)

Tabella 3.6: Condizioni operative dell'analisi HPLC

Pressione	62	bar
Portata	0.7	mL/min
Temperatura	70	°C
Fase Mobile H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	mM

Sono stati analizzati 3 campioni:

- Il campione di fenolo prima di effettuare la degradazione;
- Il campione di fenolo dopo due ore di degradazione;
- Un campione di acido maleico a 16 ppm.

Quest'ultimo campione è servito per determinare il tempo di ritenzione dell'acido maleico e di conseguenza, grazie alla figura 3.18 reperita nello studio di Massa et al. [46], risalire al tempo di ritenzione degli altri acidi organici. Tutti i campioni sono stati preparati in presenza del elettrolita Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentrazione compresa tra 0.03 e 0.05 M, questo spiega i primi due picchi di ogni cromatogramma. È anche presente un picco a 18 min circa, quasi sicuramente dovuto alla presenza di un inquinante condiviso da tutti e tre i campioni. Tra il fenolo prima e post degradazione si può vedere una diminuzione dell'altezza e dell'area del quarto picco, certamente imputabile al fenolo e quindi ad una sua degradazione. Nel campione di fenolo degradato sono presenti due picchi a 7,3 e 6,7 min che possono essere dovuti all'acido maleico e all'acido tartarico. C'è però da notare che sono picchi bassissimi e quindi sinonimo di concentrazioni molto basse, questo può essere dovuto al fatto che lo stadio lento della reazione è la rottura dell'anello benzenico una volta che sia formato l'idrochinone e poi il *p*-benzoquinone tra cui si instaura un equilibrio. Una volta che l'anello si rompe la degradazione procedere velocemente fino a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O secondo la (3.3), senza produrre quantità significative di acidi organici. Provando a bilanciare la reazione del fenolo fino a completa mineralizzazione si può vedere come ogni molecola di fenolo richieda 28 radicali ossidrilici per poter essere mineralizzata completamente.

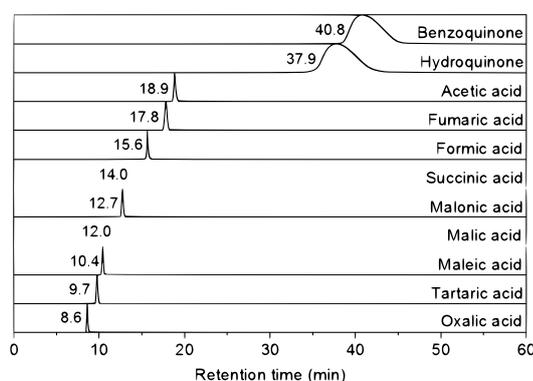
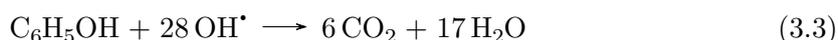
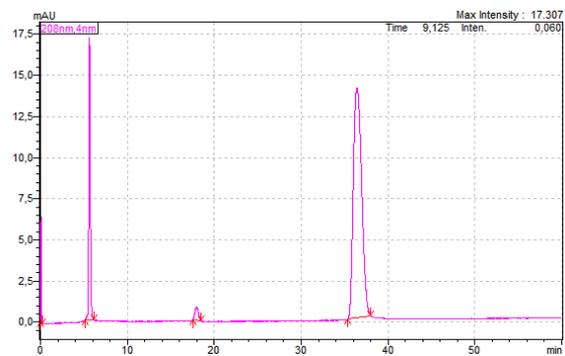
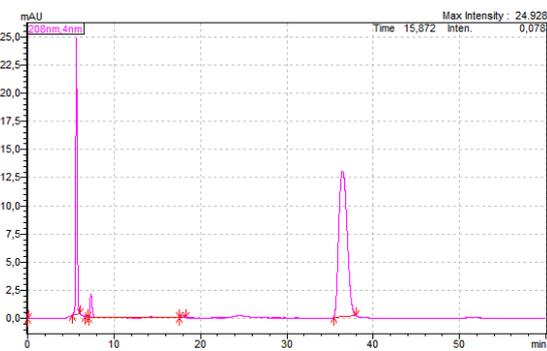


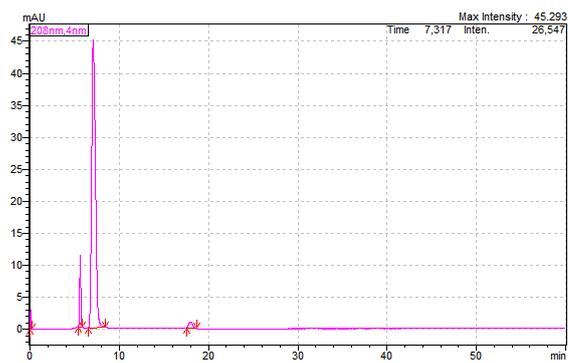
Figura 3.18: Tempi di ritenzione per le condizioni operative dello studio di Massa et al. [46]



(a) Fenolo prima della degradazione



(b) Fenolo dopo due ore di degradazione



(c) Acido Maleico

Figura 3.19: Cromatogrammi di campioni su cui è stata effettuata l'analisi HPLC

Tabella 3.7: Elenco dei picchi per ogni cromatogramma di fig. 3.19

Fenolo		fig. 3.19(a)		
Picco	Inizio	Area	Altezza	
1	0,056	13586	6426	
2	5,625	200400	17145	
3	17,94	22740	792	Inquinante
4	36,436	929337	13926	Fenolo
Fenolo		fig. 3.19(b)		
Picco	Degradato	Area	Altezza	
1	0,059	1351	564	
2	5,626	286235	24575	
3	6,717	2265	160	Acido Tartarico
4	7,316	22658	2020	Acido Maleico
5	17,974	4392	171	Inquinante
6	36,469	870985	12946	Fenolo
Acido Maleico		fig. 3.19(c)		
Picco	16 ppm	Area	Altezza	
1	0,058	6827	2944	
2	5,601	97653	11299	
3	7,07	1315371	45054	Acido Maleico
4	18,002	31080	1004	Inquinante



## Capitolo 4

# Risultati e dimensionamento del reattore

In questo capitolo si analizzano i risultati ottenuti dalle prove elettrochimiche facendo in prima analisi un confronto con altre tecniche AOPs presenti in letteratura, successivamente si passa alla valutazione del coefficiente di scambio di materia e infine si procede a dimensionare il reattore con i dati cinetici misurati in laboratorio e esposti nel capitolo precedente.

### 4.1 Confronto della produttività di radicali OH con altre tecniche AOPs

In laboratorio è stata determinata la produttività di radicali ossidrilici per un processo di elettro-ossidazione anodica nella cella Micro Flow con elettrodi di Pt/Ti. Con i risultati trovati si è deciso di fare un confronto con altre tecniche AOPs in cui è stato misurato il numero di radicali prodotti. I dati presenti in letteratura non erano molti e soprattutto usavano sempre scavenger diversi dall'acido salicilico e metodi di quantificazione differenti dalla spettrofotometria UV-vis. I dati misurati in laboratorio e utilizzati per il confronto sono una media della produttività durante tutta la prova di degradazione. Sono riportati tre valori alle tre concentrazioni di SA presente.

I risultati del confronto si possono vedere in tabella 4.1 e si nota come durante le prove illustrate in questo progetto si è ottenuta una produzione di radicali decisamente alta, confrontabile con quanto riportato in uno studio sulla produzione con plasma, ma anche simile a quanto prodotto da Peralta et al. [39] dove è stato applicato lo stesso metodo di quantificazione. In particolare si può vedere che nonostante la concentrazione di SA sia più alta, la produttività è decisamente più bassa, sinonimo di un buon funzionamento della cella Micro-Flow e una sua maggior resa rispetto alla configurazione usata in quello studio. Per altri tipi di tecniche AOPs la produzione si è rivelata decisamente inferiore, probabilmente dovuta a condizione ossidativa meno spinte. La fotocatalisi potrebbe essere presa in considerazione, anche se si è visto come sia più efficace utilizzando radiazione UV, mentre con luce visibile la produzione è decisamente scarsa, è dato l'altissimo costo energetico di produrre radiazione UV (come si vedrà nel paragrafo sul confronto dei costi tra le varie tecniche AOPs), l'utilizzo di questa tecnica può essere al quanto svantaggioso. Molto interessante invece l'utilizzo di plasma non termico come metodo di produzione radicali, soprattutto per l'ottima produttività e anche perché si può utilizzare tranquillamente l'aria come gas di processo per la produzione di plasma, evitando così di utilizzare gas puri come N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o Ar.

Tabella 4.1: Tabella di confronto della produzione dei radicali misurata in durante questo prove di EO e i dati presenti in letteratura riferiti ad altre tecniche AOPs

EO con acido salicilico	
Conc di acido salicilico (ppm)	Produzione radicali (mol/L/min)
73.8	$3.7 \times 10^{-5}$
49.6	$3.0 \times 10^{-5}$
32.0	$2.0 \times 10^{-5}$
Radicali prodotti con il plasma non termico e SA 10 mmol/L come trappola [40]	
Gas utilizzato	Produzione radicali (mol/L/min)
Ar	$5.88 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$6.33 \times 10^{-5}$
Aria	$1.03 \times 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	$1.19 \times 10^{-4}$
Prova galvanostatica con Pt [39]	
Conci di acido salicilico (ppm)	Produzione radicali (mol/L/min)
110.5	$2.00 \times 10^{-5}$
Fotocatalisi con cumarina come trappola [47]	
Fotocatalizzatore	Produzione radicali (mol/L/min)
P25 (UV)	$5.94 \times 10^{-7}$
WO <sub>3</sub> (visibile)	$4.67 \times 10^{-9}$
Pt-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (visibile)	$1.48 \times 10^{-8}$
Ultrasuoni [48]	
Acido tereftalico (mmol/L)	Produzione radicali (mol/L/min)
2.00	$1.32 \times 10^{-7}$
Cavitazione acustica (AC) e fotocatalisi (PC) con coumarina [49]	
	Produzione radicali (mol/L/min)
AC	$1.60 \times 10^{-7}$
PC	$4.00 \times 10^{-6}$

## 4.2 Calcolo dei coefficienti di scambio di materia

Un parametro utile per valutare il buon funzionamento della cella è il coefficiente di scambio di materia. Questo valore fornisce una buona stima dell'efficienza di scambio di materia in prossimità dell'elettrodo dove avvengono le reazioni di degradazione. Per calcolare quindi il  $k_m$  si sono utilizzate delle correlazioni empiriche analizzate in una tesi precedente [50], dove si è andato a calcolare i parametri necessari con delle simulazioni CFD per una cella molto simile a quella utilizzata in questo progetto. Le correlazioni prevedono di valutare prima il  $Re$  e successivamente andare a calcolare il numero di Sherwood  $Sh$ , utilizzando la relazione (4.1).

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

dove  $a$  e  $b$  sono due parametri, mentre  $Sc$  è il numero di Schmidt che ha la seguente espressione:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (4.2)$$

dove  $\nu$  è la viscosità cinematica e  $D$  la diffusività del fenolo in acqua, reperita in letteratura. Una volta calcolato  $Sh$  si può ricavare il coefficiente di scambio di materia  $k_m$  con la seguente:

$$k_m = \frac{Sh \cdot D}{L} \quad (4.3)$$

dove  $L$  è la dimensione caratteristica del fenomeno preso in esame, in questo caso lo spessore del canale. Il  $Re$  per la cella presa in esame in assenza di promotori di turbolenza (TP) sarebbe 75, ma in realtà le prove sono state effettuate con i TP, quindi il  $Re$  e tutti gli altri parametri sono stati calcolati partendo da questo valore di Reynolds e successivamente si è fatta una considerazione che il coefficiente di materia in presenza di TP può aumentare del 100% fino al 190% [51], in questo modo si è potuto risalire ad un intervallo possibile di valore per il  $k_m$  e quindi poter fare un confronto con quanto riportato in letteratura per altre celle del tipo *filter-press reactor*. Si può vedere (tab. 4.2) come i valori di  $k_m$  raggiunti durante le prove fatte in laboratorio sono ampiamente comprese nei valori ottimali riportati in letteratura, dimostrando come la cella abbia lavorato in condizioni ottimali. Sicuramente avere coefficienti di scambio più alti è un vantaggio, soprattutto in casi come questo, dove le specie reattive hanno vita brevissima e non possono allontanarsi troppo dalla superficie delle elettrodi.

## 4.3 Dimensionamento del reattore elettrochimico

Per il dimensionamento del reattore si è partiti dalla cinetica di degradazione. Si è assunto un comportamento analogo tra fenolo e acido salicilico e si sono presi i dati cinetici riportati nel grafico 3.10. In particolare, assumendo una concentrazione iniziale di fenolo di 100 ppm, è stata fatta una correlazione lineare per avere una stima della  $k$  di reazione a quella concentrazione (tab. 4.3).

Una volta valutata la  $k$  si è preso come obiettivo quello di degradare del 75% una portata di 1 m<sup>3</sup>/h di soluzione a 100 ppm, portandola quindi a una concentrazione di 25 ppm. È stata presa come unità base del reattore il modulo su cui sono state effettuate le prove, e andando a calcolare il numero di moduli necessari per quella portata e di conseguenza l'area anodica, tenendo conto che per ogni modulo corrispondono 20 cm<sup>2</sup>, visto che l'elettrodo lavorava da entrambe in lati ognuno di 10 cm<sup>2</sup>. Per la valutazione dei costi energetici si è valutata la potenza assorbita da ogni modulo con la (4.4)

Tabella 4.2: Tabella con il valore dei numeri adimensionali e del coefficiente di scambio di materia per il fenolo in acqua nelle condizioni di reazione

Parametro	Valore	
$a$	0.22	
$b$	0.71	
$Re$	75	
$D$ [52]	$1.018 \times 10^{-9}$	$\text{m}^2/\text{s}$
$\nu$	$8.90 \times 10^{-7}$	$\text{m}^2/\text{s}$
$Sc$	874.3	
$Sh$	45.1	
$L$	0.002	m
$k_m$	$2.30 \times 10^{-5}$	m/s
$k_m$ con i TP	$4.59 \times 10^{-5} - 6.66 \times 10^{-5}$	m/s
$k_m$ in letteratura [50, 51]	$4.30 \times 10^{-5} - 9.44 \times 10^{-5}$	m/s

Tabella 4.3: Stima della costante cinetica a 100 ppm di fenolo

Conc fenolo[ppm]	$k$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
50.3	0.1074
33.8	0.1263
21.8	0.1309
100	0.0714

$$P = V \cdot i \quad (4.4)$$

partendo dai valori di potenziale e corrente usati durante le prove ovvero 0.2 A e 5 V. Una volta calcolata la potenza e l'energia assorbita dal reattore è stata valutata l'energia assorbita per kg di fenolo rimosso e i costi come \$ per kg di fenolo, e sono stati comparati con i valori riportati in un altro studio [53] dove questi parametri sono stati riportati per altre tecniche AOPs più comuni come l'ozonazione, il processo Fenton e l'UV. Guardando i calcoli in tab 4.4 e il confronto in tab 4.5 si può notare come la  $k$  di degradazione sia decisamente confrontabile con quella dei processi AOPs più usati, anche se il processo Fenton è di gran lunga il più efficace. Quello che va poi a penalizzare questa tecnica è il costo energetico, che dipende molto dal prezzo dell'energia elettrica sul mercato. Infatti i processi che utilizzano poca energia come l'ozonazione, oppure che non ne necessitano proprio, come il Fenton, hanno un bassissimo costo, mentre altri processi come la radiazione UV oppure la generazione *in situ* di  $\text{H}_2\text{O}_2$  con degli elettrodi, comportano dei costi molto più alti. L'elettro-ossidazione ha un prezzo decisamente più alto rispetto alle controparti basate sull'ozono, ma ci sono sicuramente dei margini di miglioramento per quanto riguarda l'efficienza di ogni singolo modulo. Bisogna però considerare che serve una buona conduttività delle soluzioni per ridurre al minimo la resistenza delle celle e poter lavorare a tensioni più basse. Un'altra limitazione di questo processo è che questi calcoli non considerano la mineralizzazione del fenolo bensì la parziale ossidazione ad altre molecole, soprattutto para-benzochinone e idrochinone. Fortunatamente questi due composti fanno parte di vie metaboliche di alcuni batteri (*Rhodococcus imtechensis*) in grado di degradarle, in quanto questi due chinoni hanno comportamento differente dai fenoli comuni, quindi la soluzione trattata da questo reattore elettrochimico può entrare in un reattore microbiologico dove la ossidazione può proseguire e i batteri possono andare

a rompere l'anello benzenico [54]. Questo principio può essere utilizzato anche per altri composti pericolosi, quindi andare a destabilizzare le molecole con addizioni di gruppi OH per renderle più compatibili con trattamenti successivi.

Tabella 4.4: Dati e calcoli relativi al dimensionamento del reattore elettrochimico

Volume di un modulo	9.1	cm <sup>3</sup>	0.0091	L
Corrente	200	mA		
Potenziale	5	V		
Portata	1.0	m <sup>3</sup> /h	16.7	L/min
	$C_{in}$	$C_{fin}$	$\Delta C$	
Fenolo	100	25	75	ppm
$\ln(C_{in}/C_{fin})$	1.386			
k	0.0714	min <sup>-1</sup>	4.3	h <sup>-1</sup>
$t_p$	19.4	min	0.324	h
Volume della cella	323.6	L		
Numero di moduli	35560			
Area anodo	711204	cm <sup>2</sup>	71.1	m <sup>2</sup>
Potenza per modulo	1.0	W		
Potenza tot reattore	35560	W	35.6	kW
Energia per m <sup>3</sup>	11.5	kWh/m <sup>3</sup>	128	MJ/m <sup>3</sup>
Kg di fenolo degradato	0.0750	kg		
Costo al kg	474.1	kWh/kg	<b>36.3</b>	\$/kg
Costo al m <sup>3</sup>			<b>4.3</b>	€/m <sup>3</sup>

Tabella 4.5: Tabella di comparazione dei costi estratta dallo studio di Esplugas et al. [53] in cui è stata aggiunta una riga con i risultati ottenuti dalla tecnica di elettro-ossidazione

Processo	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (h)	\$/kg	$t_{3/4}$ (h)	\$/kg
UV	0.528	1.31	172.2	3.33	293.1
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.13	0.325	2.71	0.63	2.93
O <sub>3</sub> /UV	3.14	0.221	9.28	0.417	11.7
O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.17	0.166	7.12	0.333	9.51
O <sub>3</sub>	4.42	0.157	0.81	0.317	1.09
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.26	0.111	13.1	0.383	28.7
Fenton	22.2	0.0312	3.92	0.067	2.61
<b>Elettro-ossidazione</b>	<b>4.3</b>	<b>0.162</b>	<b>27.2</b>	<b>0.324</b>	<b>36.3</b>



# Conclusioni

In questo lavoro si è andato a studiare il meccanismo di funzionamento dell'elettrossidazione anodica, una tecnica EAOPs applicabile al trattamento di acque. È stato messo a punto un metodo di determinazione dei radicali semplice e rapido utilizzando l'acido salicilico come scavenger e andando a determinare i prodotti per via spettrofotometrica. Si è visto come la generazione dei radicali dipenda dalla concentrazione di scavenger in soluzione, in quanto la breve vita dei radicali li porta a combinarsi tra loro se non riescono a reagire subito. In particolare si è ottenuto una produzione di radicali di  $3.7 \times 10^{-5}$ ,  $3.0 \times 10^{-5}$  e  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L/min con una concentrazione di SA rispettivamente di 73.8, 49.6 e 32 ppm. Questi valori sono ampiamente in linea con altri studi pubblicati a proposito di questo metodo di determinazione, ma non erano mai stati applicati a questa tecnica in una cella di laboratorio del tipo *filter-press*.

È stata anche valutata una cinetica di degradazione dell'acido salicilico partendo dai risultati ottenuti nella cella MicroFlow. La legge utilizzata è una di primo ordine con una costante che dipende dalla concentrazione iniziale di acido salicilico. In particolare si sono trovati dei valori pari a 0.1074, 0.1263 e 0.1309 con concentrazione rispettivamente di 73.8, 49.6 e 32 ppm. Questi valori sono coerenti con quanto è stato riportato in letteratura per altri processi AOPs di degradazione di molecole simili come il fenolo.

Si può notare come la  $k$  aumenti al diminuire della concentrazione, probabilmente dovuto a dei fenomeni di limitazione di mass transfert. È stato quindi fatta una valutazione del coefficiente di trasporto di materia partendo dai valori di  $Re$  e da correlazione empiriche valutate con simulazione numerica sullo stesso tipo di cella utilizzata, trovando un valore compreso tra  $4.59 \times 10^{-5}$  e  $6.66 \times 10^{-5}$  m/s, un intervallo che si avvicina molto alle condizioni ottimali riportate in vari studi.

Una prova di degradazione del fenolo è stata fatta nelle stesse condizioni di reazione dell'acido salicilico in modo da conoscerne tutti i parametri cinetici, ed è stata analizzata la composizione qualitativa dei prodotti di reazione tramite spettrofotometria UV e HPLC. Allo spettrofotometro si è trovata un picco corrispondente al *p*-benzochinone, mentre all'HPLC gli eventuali acidi organici derivanti dalla degradazione erano quasi del tutto assenti. Questo può far supporre che lo stadio lento della degradazione è la rottura dell'anello una volta che si è formato l'idrochinone, frutto dell'attacco di un gruppo OH in posizione *para*. Quest'ultimo composto è più facilmente degradabile per via microbiologica perché sono presenti via metaboliche di alcuni batteri che lo prevedono.

In ultimo con i dati cinetici ricavati dalla degradazione dell'acido salicilico si è proposto un dimensionamento di un reattore per trattare una portata di 1 m<sup>3</sup>/h di fenolo 100 ppm. La cinetica per questa concentrazione è stata valutata con una correlazione lineare a partire dai dati precedenti e si è calcolato per un abbattimento del 75% della concentrazione di fenolo. Il reattore deve essere costituito da 35560 moduli per una potenza complessiva di 35,6 kW. È stata valutata anche l'energia per kg di fenolo rimosso pari a 474.14 kWh/kg e un costo stimato di 36.27 \$/kg. Questi valori sono stati confrontati con un quelli di altri processi convenzionali come l'ozonazione, l'UV e il processo Fenton, e il costo dell'elettrossidazione anodica è ancora decisamente superiore, ma con possibili margini di miglioramento. Bisogna considerare però che questi calcoli non si riferiscono alla mineralizzazione completa, ma

soltanto ad una ossidazione parziale con formazione di quantità significative di idrochinone e *p*-benzoquinone. Questo comporta una limitazione nell'applicazione di questa tecnologia, ma lo studio compiuto è sicuramente un punto di partenza per ottimizzare i consumi, i costi, ed anche soprattutto per migliorare la selettività verso la rottura dell'anello, andando ad agire sul tipo di catalizzatore presente sull'elettrodo oppure modificando i parametri operativi della cella.

## Appendice A

# Codice MATLAB per determinare i profili di concentrazione

Questo è il codice di MATLAB<sup>®</sup> usato per risolvere il sistema e trovare i profili di concentrazione di SA, 2,3-DHBA e 2,5-DHBA per il metodo di determinazione dei radicali liberi generati.

```
1      clear all
2      clc
3      close all
4      l=9;
5      b=1; %cm
6      X=zeros(3,l);
7      t=linspace(0,120,l);
8
9      E=[3235.6  1749.1   844.1;
10         2177.2  2274.05  2018.76;
11         169.1   1320.6   2524.0];
12
13      A=[A_x_0 A_x_15 A_x_30 A_x_45 A_x_60 A_x_75 A_x_90 A_x_105 A_x_120;
14         A_y_0 A_y_15 A_y_30 A_y_45 A_y_60 A_y_75 A_y_90 A_y_105 A_y_120;
15         A_z_0 A_z_15 A_z_30 A_z_45 A_z_60 A_z_75 A_z_90 A_z_105 A_z_120];
16      % matrice delle assorbanze x=290 nm, y=310 nm, z=330nm
17
18      C_in = A(1,1)/E(1,1); %Calcolo conc. iniziale
19
20      for i=1:l
21          X(:,i)= E\A(:,i); %Risoluzione sistema
22      end
23
24      z = X(1,1)-C_in;
25
26      Y=zeros(3,l);
27
28      for i=1:l
29          Y(1,i) = X(1,i)-z;
30          Y(2,i) = X(2,i)- X(2,1);
31          Y(3,i) = X(3,i) - X(3,1);
32          tot(i) = Y(1,i)+ Y(2,i)+ Y(3,i); %mol/L
33          num_radicali(i)= Y(2,i)+ Y(3,i); %mol/L
```

```
34     radicali_al_min(i) = num_radicali(i)/t(i); %mol/(L min)
35     end
36
37     %Grafici
38     plot(t,Y(1,:), 'b',t,Y(2,:), 'r',t,Y(3,:), 'c', 'linewidth',1.5)
39     xlabel('Tempo (min)')
40     ylabel('Conc (mol/L)')
41     legend('SA', '2,3-DHBA', '2,5-DHBA')
```

## Appendice B

# Calcolo del numero di Reynolds nella cella

Per il calcolo del numero di Reynolds ( $Re$ ), all'interno della cella, si è andato prima a valutare la portata circolante nelle celle e le principali dimensioni dei canali, in quanto per valutare questo numero adimensionale bisogna conoscere la velocità  $v$  e la dimensione caratteristica  $L$  del canale dove scorre il fluido, che in questo caso si assume uguale all'acqua a 25°C che ha valori di densità  $\rho$  e di viscosità dinamica  $\mu$  ben noti.

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (\text{B.1})$$

Tabella B.1: Dati per il calcolo del numero di Reynolds

Portata	6.01	cm <sup>3</sup> /s
$V_{\text{cella}}$	9.10	cm <sup>3</sup>
$t_p$	1.51	s
$A$ di passaggio	1.80	cm <sup>2</sup>
$v$	3.34	cm/s
$\rho$	1000	kg/m <sup>3</sup>
$\mu$	$8.90 \times 10^{-4}$	Pa · s
$L$	2	mm
$Re$	75	

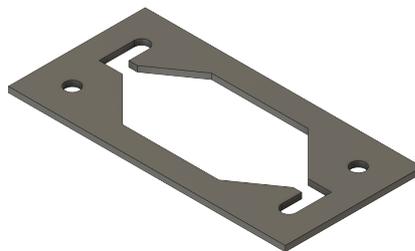


Figura B.1: Particolare di un canale della cella microflow

Come dimensione caratteristica dei canali si è assunto il loro spessore pari a 2 mm, invece per la velocità si è considerato che i canali erano spessi 2 mm e alti 3 cm, quindi

con un area di  $0.6 \text{ cm}^2$ . Contando che nella cella utilizzata i canali erano 3, l'area totale di passaggio ammonta a  $1.80 \text{ cm}^2$ . Durante le prove sono però stati utilizzati dei promotori di turbolenza (TP) che inevitabilmente vanno ad influire sul  $Re$  e di conseguenza anche sul valore del coefficiente di scambio di materia. Si è quindi deciso di procedere con i calcoli ignorando la presenza dei TP, ma andando a correggere i risultati con le correlazione presenti in letteratura.

# Bibliografia

- [1] Attuazione della direttiva 98/83/CE. *Decreto legislativo n.31, ALLEGATO I*. URL: <https://www.trovanorme.salute.gov.it/norme/dettaglioAtto?id=51112&completo=true>.
- [2] UN environment programme. *Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs)*. 2019. URL: <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>.
- [3] *Microinquinanti emergenti*. 2020. URL: <http://www.performwater2030.it/info/mie.php>.
- [4] P. Verlicchi et al. «Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options». In: *Journal of Hydrology* 389.3 (2010), pp. 416–428. ISSN: 0022-1694. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>.
- [5] Francesco Riva et al. «Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy». In: *Journal of Hazardous Materials* 361 (2019), pp. 103–110. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.099>.
- [6] Maria Cristina Collivignarelli et al. «Overview of the Main Disinfection Processes for Wastewater and Drinking Water Treatment Plants». In: *Sustainability* 10.1 (2018). ISSN: 2071-1050. DOI: <https://doi.org/10.3390/su10010086>.
- [7] Arjunan Babuponnusami e Karuppan Muthukumar. «A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.1 (2014), pp. 557–572. ISSN: 2213-3437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.
- [8] Nikiwe Kunjuzwa et al. «Chapter 5 - The use of nanomaterials in the synthesis of nanofiber membranes and their application in water treatment». In: *Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and its Applications*. A cura di Woei-Jye Lau et al. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019, pp. 101–125. ISBN: 978-0-12-814503-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814503-6.00005-7>.
- [9] Parimal Pal. «Chapter 5 - Water Treatment by Membrane-Separation Technology». In: *Industrial Water Treatment Process Technology*. A cura di Parimal Pal. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 173–242. ISBN: 978-0-12-810391-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810391-3.00005-9>.
- [10] M. Sievers. «4.13 - Advanced Oxidation Processes». In: *Treatise on Water Science*. A cura di Peter Wilderer. Oxford: Elsevier, 2011, pp. 377–408. ISBN: 978-0-444-53199-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>.

- [11] Ruben Vasquez-Medrano, Dorian Prato-Garcia e Michel Vedrenne. «Chapter 4 - Ferrioxalate - Mediated Processes». In: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. A cura di Suresh C. Ameta e Rakshit Ameta. Academic Press, 2018, pp. 89–113. ISBN: 978-0-12-810499-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>.
- [12] N.N. Greenwood e A. Earnshaw. «Chemistry of the Elements». In: *Chemistry of the Elements*. A cura di N.N. Greenwood e A. Earnshaw. Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN: 978-0-7506-3365-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>.
- [13] Virendra K. Saharan et al. «Chapter 3 - Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview». In: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. A cura di Vivek V. Ranade e Vinay M. Bhandari. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 141–191. ISBN: 978-0-08-099968-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9>.
- [14] Marc-Olivier Buffle et al. «Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O<sub>3</sub> Dose, pH, DOM and OH<sup>•</sup>-Scavengers on Ozone Decomposition and OH<sup>•</sup> Generation». In: *Ozone: Science & Engineering* 28.4 (2006), pp. 247–259. DOI: <https://doi.org/10.1080/01919510600718825>.
- [15] H. Benbelkacem, S. Mathé e H. Debellefontaine. «Taking mass transfer limitation into account during ozonation of pollutants reacting fairly quickly». In: *Water Science and Technology* 49.4 (feb. 2004), pp. 25–30. ISSN: 0273-1223. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0210>.
- [16] Shahram Niazi, Mansour Kalbasi e Alireza Bahramian. «Full scale experimental study of an ozonation reactor: Effects of seasonal water characteristics and operating conditions on total organic carbon removal, aldehydes and ketones formation as well as disinfection efficiency». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5.2 (2017), pp. 1536–1547. ISSN: 2213-3437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.039>.
- [17] Matevž Dular et al. «Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment». In: *Ultrasonics Sonochemistry* 29 (2016), pp. 577–588. ISSN: 1350-4177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>.
- [18] S. Malato et al. «Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends». In: *Catalysis Today* 147.1 (2009). MONOGRAPH: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, pp. 1–59. ISSN: 0920-5861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [19] Dariusz Kiejza et al. «Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern - A review». In: *Science of The Total Environment* 790 (2021), p. 148195. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148195>.
- [20] Amina Tahreen, Mohammed Saedi Jami e Fathilah Ali. «Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review». In: *Journal of Water Process Engineering* 37 (2020), p. 101440. ISSN: 2214-7144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101440>.
- [21] Jianbo Lu, Peng Zhang e Jie Li. «Electrocoagulation technology for water purification: An update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal». In: *Journal of Environmental Management* 296 (2021), p. 113259. ISSN: 0301-4797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113259>.

- [22] Sajjad Al-Amshawee et al. «Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review». In: *Chemical Engineering Journal* 380 (2020), p. 122231. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>.
- [23] Carlos Alberto Martínez-Huitle e Marco Panizza. «Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment». In: *Current Opinion in Electrochemistry* 11 (2018). Environmental Electrochemistry • Solar Cells, pp. 62–71. ISSN: 2451-9103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>.
- [24] Soliu O. Ganiyu et al. «Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti4O7) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media». In: *Separation and Purification Technology* 208 (2019). Advanced Electrochemical Technologies for Environmental Applications, pp. 142–152. ISSN: 1383-5866. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.076>.
- [25] Nizar Klidi et al. «Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO2 anodes». In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 815 (2018), pp. 16–23. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.063>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665718301619>.
- [26] Fatima Ezzahra Titchou et al. «An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes». In: *Journal of Water Process Engineering* 41 (2021), p. 102040. ISSN: 2214-7144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102040>.
- [27] J. Kiwi, A. Lopez e V. Nadtochenko. «Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl<sup>-</sup>)». In: *Environmental Science & Technology* 34.11 (2000), pp. 2162–2168. DOI: <https://doi.org/10.1021/es991406i>.
- [28] Mehmet A. Oturan et al. «Sono-electro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water». In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 624.1 (2008), pp. 329–332. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.08.005>.
- [29] Alireza Khataee et al. «Kinetic modeling of a triarylmethane dye decolorization by photoelectro-Fenton process in a recirculating system: Nonlinear regression analysis». In: *Chemical Engineering Research and Design* 92.2 (2014), pp. 362–367. ISSN: 0263-8762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.019>.
- [30] Yin Jing e Brian P Chaplin. «Mechanistic Study of the Validity of Using Hydroxyl Radical Probes To Characterize Electrochemical Advanced Oxidation Processes». In: *Environmental science & technology* 51.4 (2017), pp. 2355–2365. ISSN: 0013-936X. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05513>.
- [31] *Risonanza paramagnetica elettronica*. URL: [https://it.wikipedia.org/wiki/Risonanza\\_paramagnetica\\_elettronica](https://it.wikipedia.org/wiki/Risonanza_paramagnetica_elettronica).
- [32] Jianlong Wang e Shizong Wang. «Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism». In: *Chemical Engineering Journal* 401 (2020), p. 126158. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.
- [33] Arwa Abou Dalle et al. «Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an Electrochemical Advanced Oxidation Process-Reactive oxygen species monitoring and impact of the current density». In: *Electrochimica Acta* 246 (2017), pp. 1–8. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.024>.

- [34] Yunho Lee, Changha Lee e Jeyong Yoon. «Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process». In: *Water Research* 38.10 (2004), pp. 2579–2588. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.028>.
- [35] Chao Tai et al. «Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography». In: *Analytica Chimica Acta* 527.1 (2004), pp. 73–80. ISSN: 0003-2670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.08.019>.
- [36] *Jablonski diagram*. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Jablonski\\_diagram](https://en.wikipedia.org/wiki/Jablonski_diagram).
- [37] Seiji Kanazawa et al. «Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid». In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.3 (2011), p. 034010. DOI: <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034010>.
- [38] Tiffany Charbouillot et al. «Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media». In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 222.1 (2011), pp. 70–76. ISSN: 1010-6030. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.003>.
- [39] E. Peralta et al. «Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry». In: *Electrochimica Acta* 129 (2014), pp. 137–141. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.047>.
- [40] Xianhui Zhang et al. «Quantification of plasma produced OH radical density for water sterilization». In: *Plasma Processes and Polymers* 15.6 (2018), p. 1700241. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.201700241>.
- [41] Jen-Fon Jen, Meei-Fan Leu e Thomas C Yang. «Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography». In: *Journal of Chromatography A* 796.2 (1998), pp. 283–288. ISSN: 0021-9673. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01019-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01019-4).
- [42] Pablo Fernández-Castro et al. «Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species». In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90.5 (2015), pp. 796–820. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4634>.
- [43] Katarzyna Bielicka-Daszekiewicz, Piotr Krawczyk e Katarzyna Nowicka. «Examination of benzoquinone electrooxidation pathway as crucial step of phenol degradation process». In: *Electrochimica Acta* 80 (2012), pp. 22–26. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.068>.
- [44] Y.J Feng e X.Y Li. «Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution». In: *Water Research* 37.10 (2003), pp. 2399–2407. ISSN: 0043-1354. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00026-5).
- [45] National Institute of Standards e Technology. *NIST Chemistry WebBook, SRD 69,p-Benzoquinone*. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C106514&Mask=400>.
- [46] Andrea Massa et al. «Enhanced electrochemical oxidation of phenol over manganese oxides under mild wet air oxidation conditions». In: *Electrochimica Acta* 273 (2018), pp. 53–62. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.178>.

- [47] Sanjay Nagarajan et al. «Comparative assessment of visible light and UV active photocatalysts by hydroxyl radical quantification». In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 334 (2017), pp. 13–19. ISSN: 1010-6030. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.034>.
- [48] Kassim Badmus et al. «Quantification of Radicals Generated in a Sonicator». In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* 3.1 (2016), pp. 139–147. ISSN: 2383-093X. DOI: [10.22036/abcr.2016.15086](https://doi.org/10.22036/abcr.2016.15086).
- [49] Sebastien J. De-Nasri et al. «Quantification of hydroxyl radicals in photocatalysis and acoustic cavitation: Utility of coumarin as a chemical probe». In: *Chemical Engineering Journal* 420 (2021), p. 127560. ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127560>.
- [50] Vincenzo Alfieri. «Advanced Oxidation Processes for water disinfection». Luglio 2021. URL: <http://webthesis.biblio.polito.it/18761/>.
- [51] Naihara Wachter, Nerilso Bocchi e Romeu C. Rocha-Filho. «Use of a turbulence promoter in an electrochemical filter-press reactor: Consolidated evidence of significant enhancement of organics mass transport and degradation rates». In: *Separation and Purification Technology* 276 (2021), p. 119292. ISSN: 1383-5866. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119292>.
- [52] René Niesner e Andreas Heintz. «Diffusion Coefficients of Aromatics in Aqueous Solution». In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 45.6 (2000), pp. 1121–1124. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0000569>.
- [53] Santiago Esplugas et al. «Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation». In: *Water Research* 36.4 (2002), pp. 1034–1042. ISSN: 0043-1354. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
- [54] Anuradha Ghosh et al. «Degradation of 4-Nitrophenol, 2-Chloro-4-nitrophenol, and 2,4-Dinitrophenol by Rhodococcus imtechensis Strain RKJ300». In: *Environmental Science & Technology* 44.3 (2010), pp. 1069–1077. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9034123>.