

Alma Mater Studiorum – Università Di Bologna

Scuola Di Ingegneria E Architettura
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA,
AMBIENTE E DI MATERIALI-DICAM
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e di Processo

Tesi Di Laurea
In
Processo e Tecnologia
Meccanismo cinetico di decomposizione del fenolo per
ozonizzazione, fotocatalisi e ozonizzazione
fotocatalitica

CANDIDATO
MONICA ELCIRA
HUARACHE
ZENTENO

RELATORE:
Prof. Ing. GIOVANNI
CAMERA RODA

CORRELATORE:
Ing. ANTONIO GATEANO
CARDILLO:

SOMMARIO

INTRODUZIONE	I
1 REAGENTI E PRODOTTI	1
1.1 Fenolo	1
1.2 Benzochinone.....	2
1.3 Idrochinone	3
1.4 Catecolo	4
1.5 Biossido di titanio	5
1.6 Ozono.....	6
2 L'OZONIZZAZIONE	8
2.1 Generazione dell'Ozono	8
2.2 Solubilità dell'ozono in acqua	9
2.3 Decomposizione dell'Ozono in acqua	10
2.4 Meccanismo cinetico nell'ozonizzazione del fenolo	13
2.5 Applicazione, Vantaggi, Svantaggi.....	15
3 FOTOCATALISI ETEROGENEA	17
3.1 Definizione.....	17
3.2 Caratteristiche ottimali di un foto-catalizzatore	25
3.3 Diossido di Titanio come foto catalizzatore	26
3.4 Meccanismo cinetico nella fotocatalisi del fenolo.....	28
3.5 Applicazioni, Vantaggi, Svantaggi	28
4 PROCESSO INTEGRATO	32
4.1 Ossidazione avanzata	32
4.2 Meccanismo cinetico	33
4.3 Applicazioni, Vantaggi, svantaggi	37
5 STRUMENTI DI MISURA.....	38
5.1 Cromatografia liquida di alta risoluzione (HPLC).....	38

5.2	Analizzatore di Carbonio organico totale (TOC).....	43
5.3	Lo Spettrofotometro UV-VIS	44
5.4	Quantum Foto-Radiometro	47
6	L'IMPIANTO.....	49
6.1	I costituenti.....	49
6.2	Reattore e configurazioni.....	49
6.3	Serbatoio	50
6.4	Pompe	51
6.5	Lampada UV	51
6.6	Generatore di Ozono	53
6.7	Bagno termostato	54
6.8	Prove di tenuta	54
7	METODOLOGIA SPERIMENTALE.....	55
7.1	Preparazione della soluzione reagente.....	55
7.2	Procedura sperimentale.....	55
8	DISCUSSIONE DI RESULTATI	57
8.1	Degradazione del Fenolo	57
8.2	Degradazione del TOC	63
8.3	Valutazione della influenza dei parametri su la velocità di reazione.....	69
8.4	Valutazione del grado di abbattimento degli intermedi	79
8.5	Riassunto delle Prove.....	93
9	CONCLUSIONI.....	98
	RIFERENZE BIBLIOGRAFICHE	100
	ELENCO DELLE FIGURE	104
	ELENCO DELLE TABELLE	110

INTRODUZIONE

Più del 40% della popolazione mondiale vive in condizioni di carenza di acqua potabile, in particolare in alcune zone dei paesi meno sviluppati di Africa, Asia e America latina. D'altra parte, nei paesi più sviluppati e in quelli in via di sviluppo, grandi quantità di acqua ad uso domestico ed a uso industriale spesso non vengono trattate adeguatamente e pongono seri pericoli per la salute umana, per l'ambiente e per la vita marina.

Gran parte delle fonti di acqua inquinata sono contaminate da composti organici quali fenolo, benzene, bifenili, policlorurati, policloruratibifenili, idrocarburi policiclici aromatici ecc [1]. Molti di questi problemi possono essere superati quando l'acqua viene depurata adeguatamente e riutilizzata.

Negli ultimi anni si è cercato di rispondere ai requisiti sempre più stringenti imposti dal legislatore per la depurazione delle acque. Sono stati studiate nuove tecnologie per la depurazione tenendo conto delle reali applicazioni, della complessità delle marici da trattare, delle proprietà dei composti inquinanti, dall'efficienza del processo e quindi dei costi.[2]

La necessità di individuare nuove tecniche per il trattamento delle acque contaminate. Ha permesso lo sviluppo di nuove processi indicati come processi avanzati di ossidazione (Advanced oxidation process) AOPs.

Molti processi di ossidazione avanzata AOPs sono basati sulla formazione di radicali ossidrilici. Il radicale ossidrilico ha un potenziale di ossidazione estremamente alto (2.33 V) e genera velocità di reazione più alte degli ossidanti convenzionali, il radicale ossidrilico è in grado di mineralizzare anche i composti organici recalcitranti e resistenti a trattamenti di ossidazione tradizionali.[3]

Uno dei principali problemi che si incontra nell'utilizzo di questi processi avanzati di ossidazione, risiede nell'alto costo degli agenti ossidanti.

In questa lavoro di tesi è stata studiata la possibilità di utilizzare la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'ozonizzazione fotocatalitica per il trattamento di acque inquinate. Nei processi utilizzati il radicale ossidrilico viene prodotto in loco riducendo la richiesta energetica e i costi, inoltre l'integrazione della fotocatalisi e dell'ozonizzazione genera una intensificazione del processo che riduce ulteriormente la richiesta energetica e la sostenibilità del processo. Come agente inquinante è stato utilizzato il fenolo che ben rappresenta i composti aromatici, una classe di agenti inquinanti molto tossici e diffusi.

Il fotocatalizzatore utilizzato in fotocatalisi è il biossido di titanio, TiO_2 , un semi conduttore. Dei tanti materiali con proprietà fotocatalitiche, il biossido di titanio, TiO_2 , è quello più studiato ed utilizzato.

Il biossido di titanio per molti aspetti può essere considerato un fotocatalizzatore ideale: funziona molto bene per degradare i composti organici; è economico; è chimicamente stabile e durevole nel tempo; non è tossico; può essere immobilizzato sulle superfici per dare super-idrofilicità; trasparente alla luce solare. [4]

Il fenolo è un composto che si trova normalmente come scarto dell'industria manifatturera ed è uno dei composti organici inquinanti che anche in piccole concentrazioni generano una alta tossicità, questo composto fa parte dei contaminati organici più importanti indicati dall'Agenzia di Protezione Ambientale (EPA). La concentrazione di fenolo e i suoi prodotti in acqua di scarto delle industrie deve essere inferiore a 1 mg/L.[5,6], i limiti di emissione degli scarichi idrici per acque superficiali è di 0,5 mg/L e per le acque reflue in pubblica fognatura il limite è di 1 mg/L.

L'obiettivo della presente investigazione è valutare l'ozonizzazione fotocatalitica come alternative ai trattamenti convenzionali per la degradazione del Fenolo nelle acque, ottimizzando la sinergia creata dall'integrazione di questi processi. Viene valutata il grado di mineralizzazione, la velocità di degradazione del fenolo, e la formazione degli intermedi di reazione nei singoli processi di fotocatalisi, di ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica.

I processi sono studiati variando i parametri caratteristici dei diversi processi: concentrazione di catalizzatore, flussi di ossigeno e di ozono, e variando il rapporto tra le velocità di reazione di fotocatalisi e ozonizzazione.

1 REAGENTI E PRODOTTI

Nell'elaborazione delle prove si lavoro con una soluzione di fenolo in acqua demi standardizzata. A continuazione si da una breve descrizione delle proprietà fisiche e chimiche dei composti.

1.1 Fenolo

Il fenolo è un idrocarburo aromatico mono sostituito per un radicale ossidrilico, all'estato solido è incolore o solido bianco, ha un odore acre rilevabile alle maggiore parti di persone a 40 ppb in aria e circa 1-8 ppm in acqua (ATSDR-1998) evapora più lento dal acqua. È prodotto attraverso di processi naturale e antropici. [20] Il fenolo è estremamente tossico per batterie e virus, pericoloso per l'ambiente acquatico e terrestre [10]

Gli usi sono numerosi fra loro abbiamo come antisettico, nella industria in produzione di ac. salicilico. Farmaci, erbicidi, aromi, coloranti, come intermedio nella preparazione de resine poliammidiche ed epossidiche, manifattura del nylon, produzione coprolactan, bisfenolo A[9, 20,6]

La degradazione del fenolo in aria e de 1-2 giorni, in acque di a 1 a più settimane, in suolo può degradarsi per batterie, in acqua di bottiglia < 0.001 mg/l (FDA), aria limite con una media di 5 ppm in un giorno di lavoro di 8h (OSHA) , un'esposizione di 2 mg/l di fenolo in acqua potabile non ha problemi e 6 mg/ l per 10 giorni anche (EPA) [20]



Figura 1.1 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Fenolo. [9]

PROPRIETÀ	
Composto	Fenolo
Formula molecolare	C ₆ H ₆ O
Massa molare (g/mol)	94.12
Densità (g/cm ³)	1.06
Solubilità in acqua a 273 K (g/l)	84
Temperatura di fusione (K)	314
Temperatura di ebollizione (K)	455
Tensione di vapore (Pa) a 323 K	350
Costante di dissociazione acida a 293 K	$1,29 \times 10^{-10}$
Flash point (K)	354
Limiti di esplosione % vol	1,3 - 9,5
Temperatura di autoignizione (K)	868

Tabella 1.1 Proprietà fisiche e chimiche del Fenolo [9]

1.2 Benzochinone

Composto organico derivato da composti aromatici (benzene) per sostituzione $-\text{CH}=\text{}$ per gruppo $-\text{C}(=\text{O})-$ presentando la struttura di un dichetone ciclico, esistono due isomeri 1,2 e 1,4 benzochinone, si trova nel nucleo di diverse sostanze come coenzima Q nucleo costituente la vitamina K, sono molecole molto reattive con proprietà elettrofile [11]

È un composto giallo e bruno a odore piccante poco solubile in acqua fredda più in alcol ed etere, è tossico per ingestione e inalazione, Pericolo per l'ambiente acquatico e terrestre medio a basso rispettivamente [12]

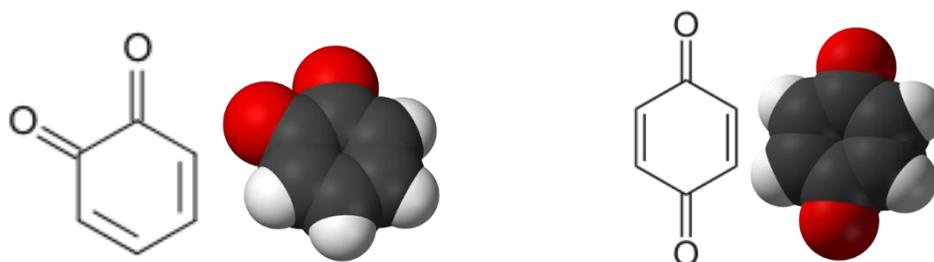


Figura 1.2 Formula molecolare e struttura tridimensionale del benzochinone. [11]

PROPRIETÀ	
Composto	Benzochinone
Formula molecolare	$C_6H_4O_2$
Massa molare (g/mol)	108.1
Densità (g/cm ³)	1.28
Solubilità in acqua a 298 K (g/l)	10
Temperatura di fusione (K)	383,15-386,15
Temperatura di ebollizione (K)	453.15
Tensione di vapore (hPa) a 278 K	15
Temperatura di autoignizione (K)	833

Tabella 1.2 Proprietà fisiche e chimiche del Benzochinone [11]

1.3 Idrochinone

L'Idrochinone o chinolo è un fenolo benché la presenza di due gruppi ossidrilici gli conferisca reattività e proprietà particolari. È un solido cristallino aghiforme da incolore a bianco con riflessi argenti quasi inodore composto nocivo irritabile allergenico, pericoloso per l'ambiente è un agente riducente, è estremamente eco tossico. [13,14]

Viene usato come rivelatore nella fotografia, depigmentante della pelle nel melasma nelle tinture dei capelli inibitore di polimerizzazione nel metil metacrilato e vietato dalla norma 1223/2009 riguardante il regolamento dei prodotti cosmetici nel territorio dell'UE, In natura l'idrochinone, appartenente alla categoria dei fenoli semplici, è presente come arbutina, una sua forma mono-glucosidica. [13]

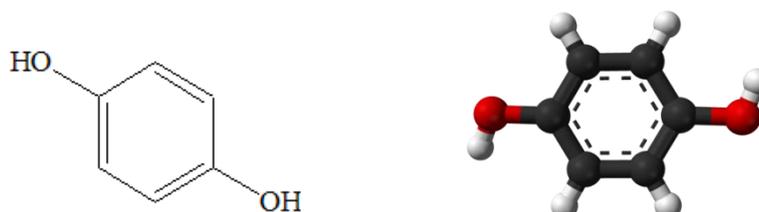


Figura 1.3 Formula molecolare e struttura tridimensionale della idrochinone. [13]

PROPRIETÀ	
Composto	Idrochinone
Formula molecolare	$C_6H_4(OH)_2$
Massa molare (g/mol)	110.11
Densità (g/cm ³)	1.35
Solubilità in acqua a 293 K (g/l)	70
Temperatura di fusione (K)	443
Temperatura di ebollizione (K)	560.15
Tensione di vapore (hPa) a 303 K	1.3
Flash point (K)	438
Temperatura di autoignizione (K)	789.15

Tabella 1.3 Proprietà fisiche e chimiche del Idrochinone [13]

1.4 Catecolo

Conosciuto come pirocatecolo, è un fenolo polifunzionali isomero orto del di idrossibenzene nella posizione 2, puro sono dei cristalli incoloro facilmente ossidabile virando a bruno, viene facilmente ossidato da ossidanti acquistando due elettroni e originando 1,2 benzochinone [15] Nella natura si trova come fenoli semplice, viene usato come antiossidante, intermedio per la sintesi di coloranti, chimica farmaceutica, ambito fotografico[15], è sensibile alla luce e agente riduttore, pericoloso per l'ambiente acquatico e terrestre medio, [16]

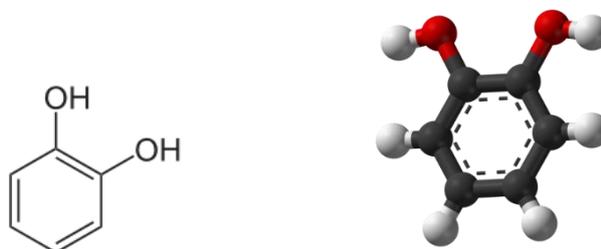


Figura 1.4 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Catecolo. [15]

PROPRIETÀ	
Composto	Catecolo
Formula molecolare	C ₆ H ₆ O ₂
Massa molare (g/mol)	110.11
Densità (g/cm ³)	1.344
Solubilità in acqua a 293 K (g/l)	450
Temperatura di fusione (K)	378.15
Temperatura di ebollizione (K)	519.15
Tensione di vapore (Pa) a 391.15 K	13 hPa
Flash point (K)	400.15
Temperatura di autoignizione (K)	868

Tabella 1.4 Proprietà fisiche e chimiche del Catecolo [15]

1.5 Biossido di titanio

È una polvere cristallina incolore, tendente al bianco, in natura è presente in tre forme cristalline diverse, il rutilo, l'anatasio e la brookite, colorate a causa di impurità presenti nel cristallo. Il rutilo è la forma più comune.

Per il suo alto indice di rifrazione è usato principalmente come pigmento bianco nelle vernici, nelle materie plastiche e nel cemento da costruzione e come opacizzante per le vernici colorate, inoltre è un noto catalizzatore in grado di degradare per ossidazione numerosi composti organici per mezzo dell'attivazione dalla luce solare, dotati di proprietà autopulenti e disinfettanti. Sfruttando la superidrofilità del biossido di titanio, si stanno sperimentando alcuni vetri eliminerebbe il problema della rifrazione.[17]

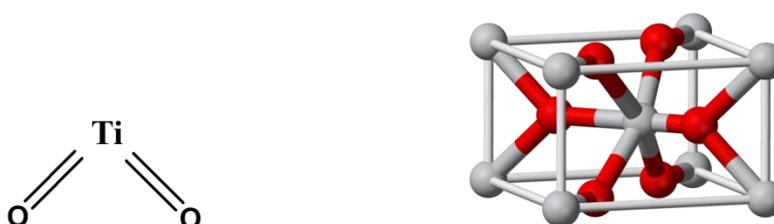


Figura 1.5 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Biossido di titanio. [17]

PROPRIETÀ	
Composto	Ossido di Titanio
Formula molecolare	TiO ₂
Massa molare (g/mol)	79.9
Densità (g/cm ³)	3.9
Solubilità in acqua a 293 K (g/l)	Insoluble
Temperatura di fusione (K)	2128
Temperatura di ebollizione (K)	3173
Indice di rifrazione	2.5

Tabella 1.5 Proprietà fisiche e chimiche del Ossido di titanio [17]

1.6 Ozono

L'ozono è una forma allotropica dell'ossigeno, costituito da tre atomi di ossigeno, rappresentata da un ibrido di risonanza, è un gas instabile, e allo stato liquido è esplosivo. Ha un odore pungente caratteristico

È un energico ossidante, altamente velenoso, essenziale per la vita sulla terra per via della sua capacità di assorbire la luce ultravioletta protegge la Terra della azione nociva dei raggi ultravioletti UV-C proveniente dal sole [19]



Figura 1.6 Formula molecolare e struttura tridimensionale dell'ozono. [19]

PROPRIETÀ	
Composto	Ozono
Formula molecolare	O ₃
Massa molare (g/mol)	48
Densità (g/cm ³)	1.7
Solubilità in acqua a 293 K (g/l)	0.57
Temperatura di fusione (K)	80
Temperatura di ebollizione (K)	161
Tensione di vapore (Pa) a 261 K	5,5 × 10 ⁶
Costante di dissociazione acida a 293 K	
Flash point (K)	
Limiti di esplosione % vol	
Temperatura di autoignizione (K)	

Tabella 1.6 Proprietà fisiche e chimiche dell'Ozono [19]

2 L'OZONIZZAZIONE

L'ozonizzazione catalitica ha recentemente acquisito notevole attenzione come un efficace processo utilizzato per la rimozione di sostanze organiche dall'acqua, L'ozonizzazione catalitica sia considerata appartenente ai Processi di Ossidazione Avanzata.[23]

Secondo Pini e Reckhow gli ossidi metallici causano decomposizione dell'ozono in acqua pura che porta alla formazione di radicali idrossile[23]

L'ozonizzazione è un processo avanzato di ossidazione molto forte con un agente elettrofilo, per sostituzione elettrofila attacca agli anelli aromatici.

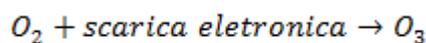
2.1 Generazione dell'Ozono

L'ozono è prodotto in situ per la sua alta instabilità, sulla generazione abbiamo diversi tipi, le due principali sono: effetto corona e luce UV, quello che dall'efficienza più alta è quello a effetto corona, uno dei suoi vantaggi è una maggiore sostenibilità dell'unità, più alta produzione di ozono, e maggiore convenienza nei costi.

Produzione per effetto corona:

Le sue parti: sorgente di ossigeno, i filtri antipolvere, essiccatori del gas, generatori di ozono, unità di contatto e distribuzione a torcia.

Meccanismo: Un elemento fornisce un carico capacitivo, qui l'ozono è prodotto dall'ossigeno come risultato diretto della scarica elettrica questa scarica elettrica rompe la stabile molecola di ossigeno e forma due radicali ossigeno. [21]



Un importante fattore che influenza nella produzione dell'ozono è la corrente di ossigeno come gas di ingresso, i parametri elettrici per minimizzare l'energia utilizzata a un alto rendimento di ozono è importante ottimizzare quelli fattori.

La qualità di ozono prodotto è in funzione della concentrazione dell'ossigeno nell'aria d'ingresso.

L'ozono è prodotto da ossigeno, quindi può essere prodotto anche dell'aria che ha una concentrazione circa a 21% di ossigeno oppure di ossigeno puro con una purezza circa di 95%.

Cioè rappresentato in figura dove indica la concentrazione di ossigeno rispetto alla concentrazione di ozono, le varie linee dimostrano i generatori dell'ozono con uso diretto de

energia. Si può affermare che la produzione di ozono aumenta da un fattore composto tra 1.7 a 2.5 quando è usato O₂ puro e corrente elettrica [21]

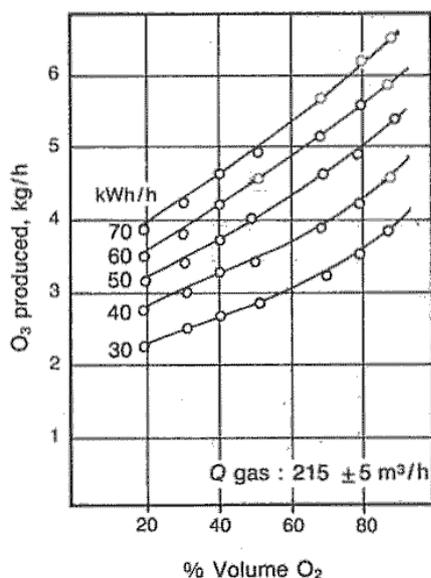


Figura 2.1 Influenza della concentrazione di ossigeno nella produzione di ozono a diverse correnti elettriche [21]

2.2 Solubilità dell'ozono in acqua

La determinazione della solubilità dell'ozono in acqua, presenta molta difficoltà al non essere in relazione come gli altri gas, già che è influenzata da diversi fattori, primo per la decomposizione dell'ozono in presenza dell'acqua, la concentrazione misurata è la concentrazione allo stato stazionario, per raggiungere alla solubilità in equilibrio e necessario conoscere il rango di decomposizione. Di solito a temperature e pH bassi, la concentrazione nello stazionario è vicina al valore della solubilità nell'equilibrio, secondo, la solubilità è influenzata del pH, temperatura e concentrazione di materia dissolta, la solubilità di un gas stabile è definita solitamente con la legge di Henry, per il caso dell'ozono si usa il coefficiente d'assorbimento di Busnsen e il rapporto di solubilità.[22,21]

L'ozono è leggermente solubile in acqua, ad esempio 109 mg / litro a 25 ° C, ma in applicazione pratiche, la concentrazione più basse possono essere raggiunti, in quanto la miscela di gas alimentata al reattore di solito contiene solo 1-3% ozono . Inoltre, l'ozono disciolto in acqua è instabile e pertanto si decompone in altre specie. Il meccanismo di decomposizione dell'ozono in acqua è presentato nella figura successiva[56]

La solubilità dell'ozono è stata molto studiata, d'accordo a l'intervallo di operazione degli investigazione. Questo parametro è molto importate nella cinetica globale.

T/K	Ozone Henry's constant $H/kPa\ m^3\ mol^{-1}$	Ozone solubility $(c_{1,liq})/(c_{1,g})$
273.15		0.32
278.2	5.10	
283.2	6.57	
288.2	7.95	
293.2	9.45	
298.2	9.19	
289.15		0.30 (pH 2.1)
299.15		0.15 (pH 6.9)
308.15		0.24 (pH 1.4)
318.15		0.038 (pH 6.7)
341.15		0.20 (pH 2.7)
		0.034 (pH 6.8)
		0.16 (pH 1.0)
		0.028 (pH 6.6)
		0.078 (pH 1.0)
293.2–294.2		0.275
273.15		0.45
293.2		0.42
293–294		0.24
293.2		0.20 (pH 7–11)

Figura 2.2 Dati di Solubilità dell'ozono in acqua [22]

2.3 Decomposizione dell'Ozono in acqua

La decomposizione dell'ozono può procedere attraverso due vie: reazione diretta con ozono molecolari e / o via indiretta portando a decomposizione l'ozono e la generazione de radicali idrossilici ($OH \bullet$). La reazione ossidativa con ozono è relativamente lenta e selettiva, invece la reazione del radicale con molecole organiche e inorganiche sono veloce e non selettive. La decomposizione dell'ozono in acqua è fortemente dipendente dal pH e si beneficia più veloce con un incremento del pH [23]

La decomposizione dell'ozono è una dei reazioni in catena molto complessa che è catalizzata per ioni del gruppo idrossile de forma rilevante, ma l'equazione cinetiche dedotte sono generalmente empiriche Weiss in 1935 ha proposto un meccanismo dei radicali per questa reazione secondo i suoi studi [2]

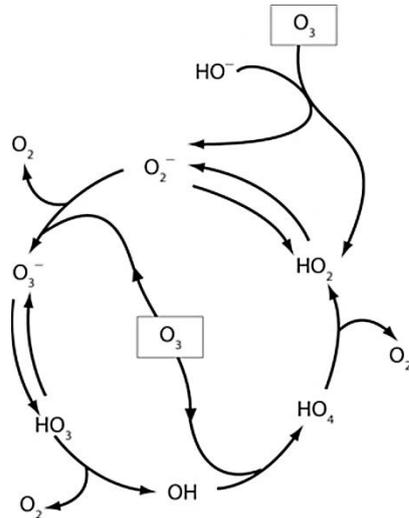
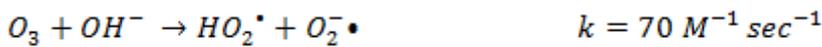


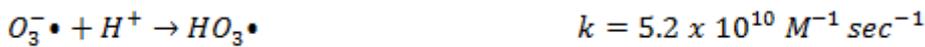
Figura 2.3 Principali specie della decomposizione dell'ozono in acqua pura iniziata per ioni idrossile[2]

Meccanismo di decomposizione dell'ozono in acqua pura secondo Statemeli, Hoigné e Buhler

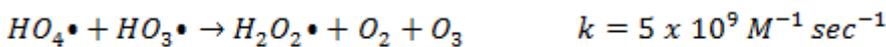
Reazione iniziale



Reazione di propagazione



Reazione Terminale



Meccanismi di reazione di decomposizione dell'ozono in acqua pura [24]

$$-r_{O_3} = k_d C_{O_3} = \left[\sum k_{Di} C_{Mi} + \left\{ 3k_i C_{OH^-} + \sum k_{li} C_{li} \right\} \left(1 + \frac{\sum k_{Pi} C_{Pi}}{\sum k_{Si} C_{Si}} \right) \right] C_{O_3}$$

Dove C_{Mi} , C_{li} , C_{Pi} and C_{si} sono le concentrazione di composti delle reazione dirette con l'ozono, sono composti iniziatore, promotore, e inibitore rispettivamente, e C_{O_3} è la concentrazione di dissoluzione dell'ozono

Il fatto che l'ozono disciolto nell'acqua sia instabile può essere un vantaggio e un inconveniente da un lato, quando l'ozono si decompone, i radicali libere in particolare il ossidrilico sono generati e l'ossidazione dei composti si sviluppa in un processo chiamato ossidazione avanzata (reazione indiretta), dall'altro a causa de la sua instabilità, l'ozono non può essere utilizzato in pratica come disinfettante finale.

Il tasso di decomposizione dipende molto della natura delle sostanze presenti nell'acqua [24]

Producendo una espressione per la decomposizione dell'ozono della seguente forma

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3][OH] + k[O_3]^{2/3}[OH]^{1/2}$$

L'ozono in soluzione acquosa è instabile, nell'acqua naturale si caratterizza per un decrescimento cinetico da 1er ordine. I meccanismi della cinetica delle reazioni vengono essendo investigate, d'accordo della qualità dell'acqua, specialmente del pH, concentrazione di materia organica; la vita mezza del ozono è nel intervallo da secondi a ore altrimenti inizia a scomponessi e formare radicali ossidrilico [2]

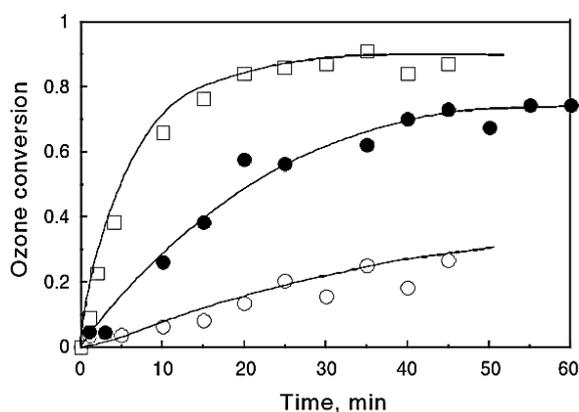


Figura 2.4 Decomposizione dell'ozono in acqua distillata e tamponata a: pH cond 17°C, o= pH2, [O3]=8.1 mg/L, *=pH7, [O3]=4.2mg/L, 0=pH8.5, [O3]=3.7mg/L [24]

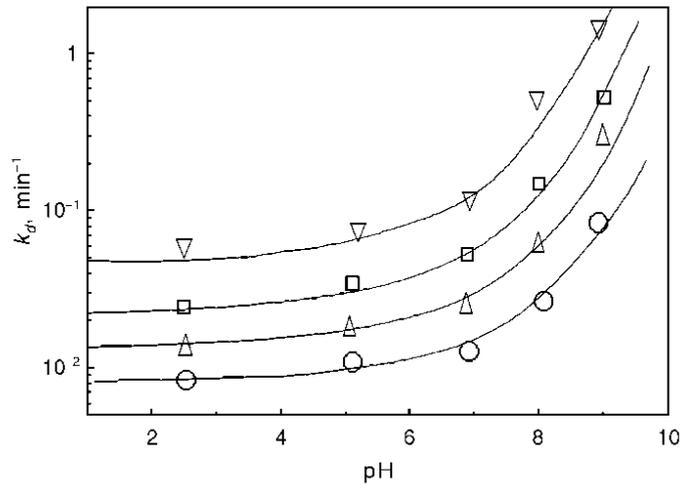


Figura 2.5 Variazione della costante apparente di reazione dell'ozono, in acqua distillata tamponata, $pH, T(^{\circ}C), 10,20,30,40$ [24]

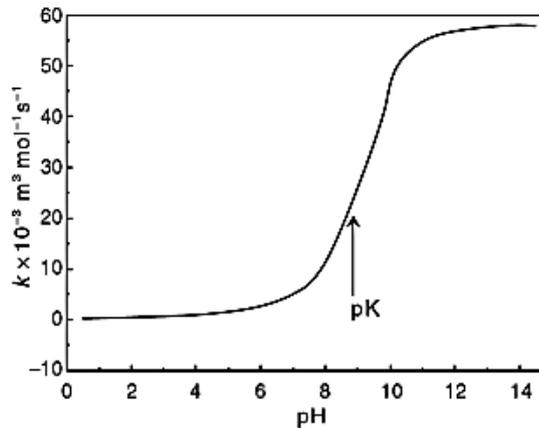


Figura 2.6 Influenza del pH nella costante de reazione dell'ozono con il fenolo [24]

2.4 Meccanismo cinetico nell'ozonizzazione del fenolo

L'ozonizzazione è molto efficace nel trattamento di acque reflue contenenti composti fenolici, L'ozono reagisce con i composti acquosi in due modi: reazioni dirette dell'ozono molecolare con i composti; e le reazioni indirette dei radicali derivanti dalla decomposizione dell'ozono con i composti, Le reazioni dirette sono spesso altamente selettiva al soluto e lento, mentre le reazioni radicaliche indiretti sono non selettiva e veloce.

Per quanto riguarda le reazioni dirette tra l'ozono molecolare e il fenolo, due tipi di reazioni dirette verificano contemporaneamente: la reazione dell'ozono molecolare con i fenoli molecolari; e la reazione dell'ozono molecolare con fenoli ionici. Dei due, quest'ultimo è generalmente molto più veloce di quella precedente. [25]

In accordo alle strutture di risonanza della molecola di ozono, c'è una carica negativa su uno degli atomi dell'ossigeno terminali questa carica conferisce almeno teoricamente, un carattere nucleofila sulla molecola dell'ozono [25]

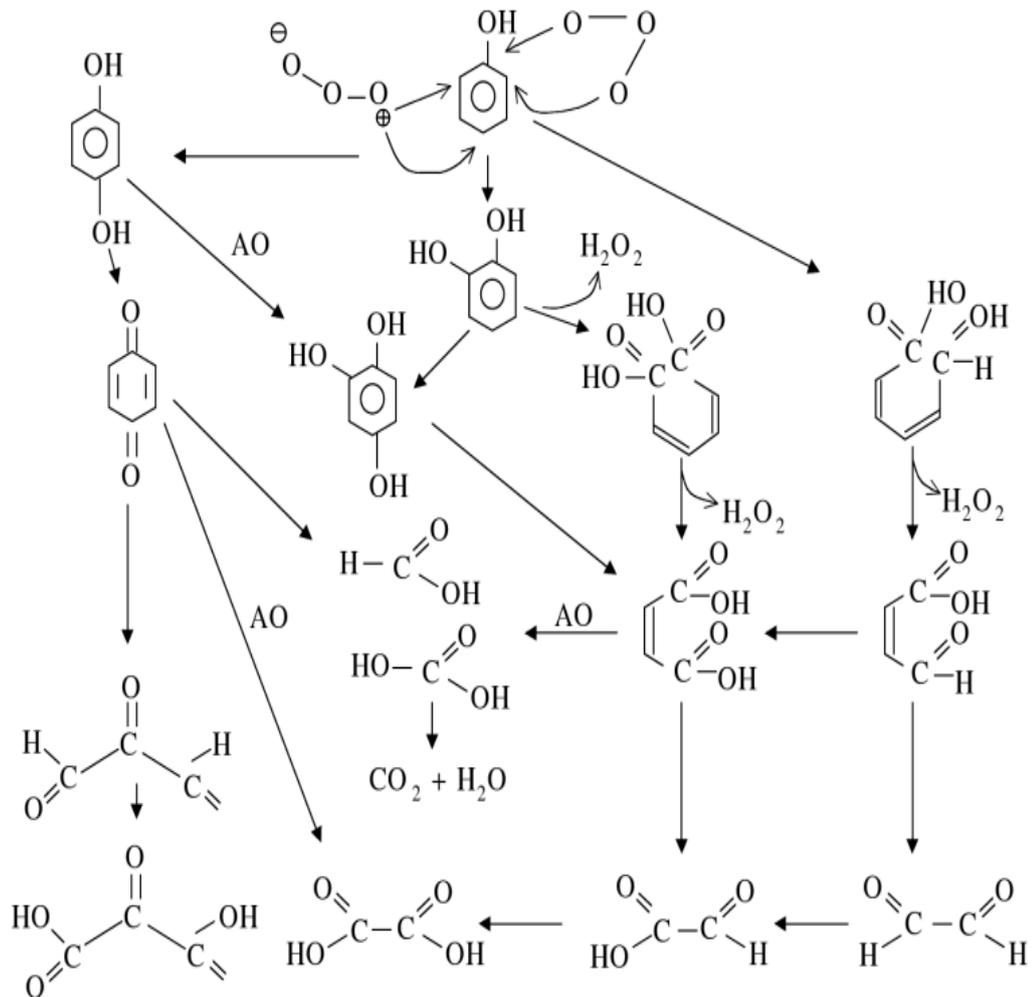
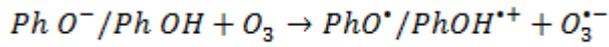


Figura 2.7 Meccanismo dell'ozonizzazione di fenolo [24]

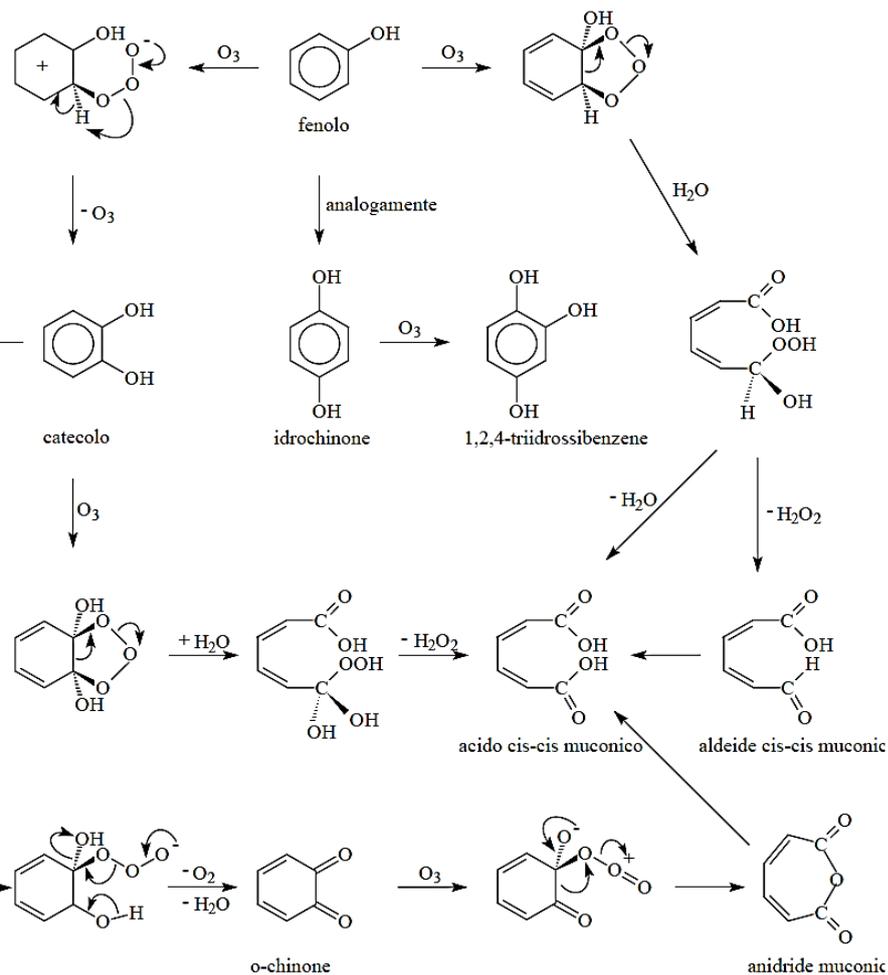


Figura 2.8 Schema delle reazioni fra ozono e fenolo (Yamamoto e altri)

2.5 Applicazione, Vantaggi, Svantaggi.

Applicazioni più conosciute si trova

- Ossidazione di composti organici come inquinanti
- Ossidazione di composti inorganici (Fe^{+2} , Mn^{+2} , S^{+2})
- Disinfezione dell'acqua
- Decolorante
- Conservante (tabacco, cuoio, legno, te)

Vantaggi

- È un potente ossidante e disinfestante più efficace del diossido di cloro e clorammine.
- Non forma sottoprodotti alogenuri ad eccezione in presenza di bromuri.
- Ha una velocità di reazione molto elevata.

Svantaggi:

- Bassa solubilità.
- Può produrre sub prodotti come bromati, aldeidi e acidi.
- Per la sua generazione abbiamo bisogno de grande quantità di energia anche apparecchiature costose.
- È molto corrosivo e tossico, al reagire con ossido nitrico, acido nitrico attacca gli apparecchiature.
- É instabile sparisce veloce nell'acqua, specialmente a pH e temperature alte.
- Deve essere generato in situ perché e difficile da immagazzinare.
- Molto tossico per la salute a tempi prolungati di esposizione

3 FOTOCATALISI ETEROGENEA

3.1 Definizione

La fotocatalisi consiste nella combinazione della fotochimica e catalisi e quindi implica che la luce e il catalizzatore sono necessari per determinare o accelerare una trasformazione chimica, i catalizzatori usati sono semiconduttori, per la loro struttura elettronica specifica, caratterizzata da una banda di valenza riempiti e una banda di conduzione vuota. La differenza d'energia, detta energia band gap, tra la banda di conduzione e la banda di valenza è relativamente piccola di solito dell'ordine di pochi elettronvolt [27]

La fotocatalisi eterogenea è considerata come un processo d'ossidazione avanzata[3], ha ricevuto una notevole attenzione negli ultimi anni, a causa dei molti vantaggi interessanti in bonifiche ambientali e in altre aree, come una alternativa per il trattamento di acque inquinate con composti organici tossici e alcuni ioni metallici [27] principalmente a causa della sua capacità di distruggere una vasta gamma d'inquinanti organici e inorganici a temperatura e pressione ambientale, senza la produzione di sottoprodotti nocivi [30,31]

Di tutti i diversi foto catalizzatori semiconduttori sperimentate con successo in studi di laboratorio. Il TiO_2 (anatasio) appare il più attivo ed è ampiamente utilizzato in entrambi gli studi di laboratorio e impianti pilota.[27,28,30], appare il più attivo cataliticamente è a buon mercato, insolubile nella maggiore parte delle condizioni, fotostabili, e non tossico [27,29,30], dimostrato de essere più efficiente in diverse applicazioni [30]. I catalizzatori più comunemente studiate sono TiO_2 , ZnO e CdS . [30], Fe_2O_3 , GaP e, ZnS [31]

Inoltre, la luce del sole (circa il 3% dello spettro solare contiene UVA) può essere utilizzato come sorgente di luce possibile (assorbe la luce nella gamma UV-A, λ 288 nm) per la attivazione del TiO_2 , l'interazione tra un semiconduttore e la radiazione UV produce due coppie, un elettrone e una lacuna nella superficie del semiconduttore, questi possono reagire sia con composti organici e l'acqua, nel primo caso, le reazione redox sono responsabile della distruzione del composto organico, mentre nel secondo caso, la formazione di radicali idrossilici che dopo andranno a reagire con i composti organici [27]

Oltre alla ossidazione di composti organici, la riduzione di alcuni ioni metallici tossici, può anche essere conseguito mediante la fotocatalisi eterogenea. L'intero processo può essere descritto dalle seguenti maniera.

La cinetica di degradazione fotocatalitica è stato analizzato con lo scopo di determinare le condizioni favorevoli per ottenere elevata resa quantica. Parametri primari che influenze il

processo come il carico del catalizzatore, l'ossigeno disciolto, pH, temperatura, l'intensità luminosa, struttura cristallina, etc.[27]

Un fotone di energia sufficiente può attivare la Catalisi promuovendo un elettrone dalla banda di valenza riempito nella banda di conduzione. Il verificarsi di questa separazione di carica è una delle prime fasi essenziali di una reazione fotocatalitica.

Questo processo è illustrato nella figura 3.1 ed è rappresentata dall'equazione (4):

Cinetica chimica

La cinetica di degradazione fotocatalitica è stato analizzato con lo scopo di determinare le condizioni favorevoli per ottenere elevata resa quantica. I parametri primari che influenza sul processo sono come il catalizzatore carico, l'ossigeno disciolto, pH, la temperatura, l'intensità luminosa, la struttura cristallina, ecc.[27]

Le espressioni di degradazione cinetica in letteratura si sono concentrati sulla velocità scomparsa iniziale di composti organici o la velocità di formazione iniziale di CO₂. La velocità iniziale di reazione fotocatalitica di solito segue l'equazione di Langmuir-Hinshelwood rispetto alla concentrazione iniziale degli organiche. [27,53]

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (1)$$

Dove:

r = velocità di reazione catalitica

θ=frazione di superficie coperte

kr= costante della reazione

C= concentrazione dell'organico in soluzione

K= costante de adsorbimento di Langmuir

L'applicazione della equazione tutta via dipende di altri fattori, come sistema di reazione in un equilibrio dinamico, superficie media di reazione, la competizione dei siti attive nel superficie del TiO₂ per gli intermedi

La reazione complessiva di fotocatalisi viene interpretato da $A + O_2 \rightarrow P$, può essere suddiviso in cinque fasi indipendenti, che sono indicati in Figura.3.2 (Herrmann, 1999; Fogler, 1999):

1. Trasferimento di massa del contaminante organico (s) (ad esempio A) nella fase liquida alla superficie TiO₂.
2. Adsorbimento del contaminante organico (s) sulla superficie di TiO₂ fotoni attivato (cioè attivazione superficiale da energia fotonica avviene simultaneamente in questa fase).
3. Reazione di fotocatalisi per la fase adsorbito sulla superficie TiO₂ (ad esempio A / D).

4. Desorbimento dell'intermedio (s) (es D) dalla superficie TiO₂.
 5. trasferimento di massa dell'intermedio (s) (es D) della regione d'interfaccia al fluido.
- [31,32]

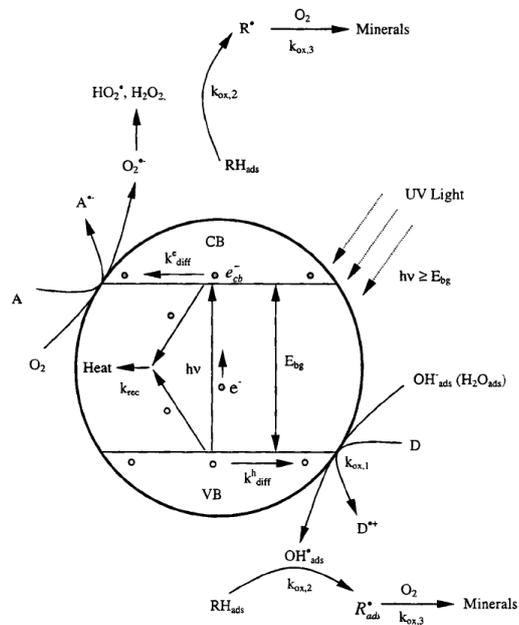


Figura 3.1 Schema di generazione di coppie di fori di elettroni in una particella sferica semiconduttori insieme alcune delle reazioni redox consecutivi che avvengono[27]

In catalisi eterogenea, sia interno sia esterno il trasferimento di massa dei reagenti e prodotti influisce sulla velocità complessiva di degradazione. Rapporto tra il tasso di degradazione osservato, K_{obs} , la velocità di trasferimento di massa esterne e interne, $k_{m,ext}$, e $k_{m,int}$ e il tasso cinetica intrinseca, K_{rxn} , dato dalla seguente espressione:[27]

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{rxn}} + \frac{1}{k_{m,ext}} + \frac{1}{k_{m,int}} \quad (2)$$

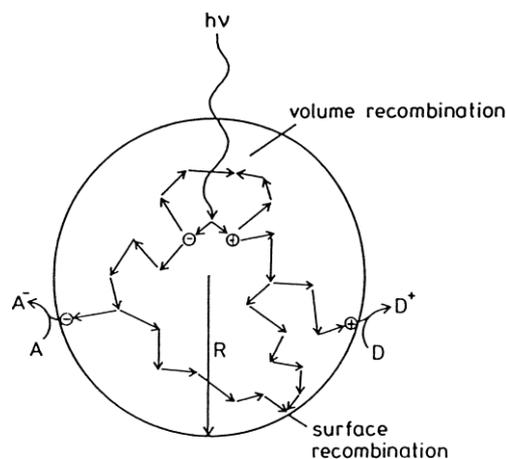


Figura 3.2 Destino di elettroni e lacune entro una particella sferica di Titania in presenza di accettore (A) e un datore (D) [27]

In termini di determinazione della velocità, la velocità complessiva di reazione è uguale al passo più lento. Quando le fasi di trasferimento di massa (1 e 5) sono molto veloci confrontati con i passaggi di reazione (2, 3 e 4), le concentrazioni organici nelle immediate vicinanze dei siti attivi sono indistinguibili da quelli in fase liquida. In questa scena, la procedura di trasferimento di massa non sono velocità limitative e non influenzano la velocità complessiva di reazione fotocatalitica. Vinodgopal e Kamat (1992) hanno riportato la dipendenza della velocità della foto-degradazione dell'organico sulla copertura superficiale dei fotocatalizzatori utilizzati. Questo illustra l'importanza di molecole di adsorbimento o superficie di contatto con il catalizzatore durante la degradazione fotocatalitica. Se i passaggi di trasferimento di massa sono limitante, una modifica sull'aerazione o condizioni di flusso liquido, oltre il foto-catalizzatore TiO₂ può modificare la velocità di reazione fotocatalitica complessiva.[31]

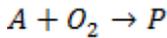
La lunghezza d'onda limite è calcolato usando l'equazione 5

Dove:

h = costante di planck (4.135667×10^{-15} eV.s)

ν = la frequenza della radiazione incidente

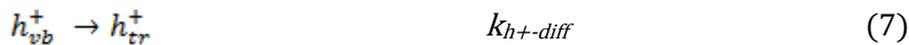
Meccanismo cinetico di reazione



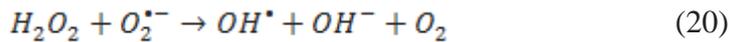
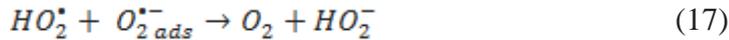
$$r_A = \frac{-d[A]}{dt} = k\theta_A \theta_{O_2} = k_{app}\theta_A \quad (3)$$



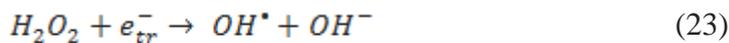
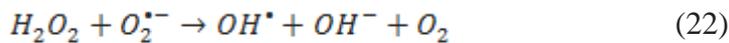
$$\lambda_{bg(nm)} = \frac{1240}{E_{bg(eV)}} \quad (5)$$



Anche i fori intrappolate possono reagire come segue



Il perossidi si scompone per formare un radicale idrossile



Quattro diversi percorsi di reazione sono proposte

- a) La reazione avviene quando entrambi le specie sono adsorbite



- b) I radicali senza legame reagisce con una specie organiche adsorbite



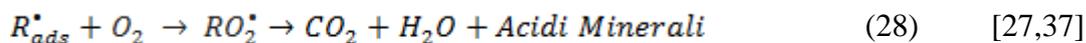
- c) Un radicale adsorbite reagisce con una specie organiche libera che arriva alla superficie del catalizzatore.



- d) La reazione avviene tra due specie liberi nella soluzione



I radicali organici formati in reazione sopra possono essere ossidati



Parametri che governano la cinetica

L'influenza fisica dei parametri che governa la cinetica

Fattori come il tipo di foto-catalizzatore e la composizione, la struttura cristallina, l'intensità luminosa, concentrazione iniziale del substrato, quantità di catalizzatore, tamagno di

particella, pH del mezzo di reazione, componenti ionici in acqua, tipi di solventi, agenti ossidanti / accettori di elettroni, la modalità di applicazione del catalizzatore e temperatura di calcinazione possono influenzare la degradazione fotocatalitica di composti organici. [29]

Massa di Catalizzatore

Sia in statica, o in sospensione o in foto-reattori flusso dinamico, i tassi iniziali della reazione sono stati trovati per essere direttamente proporzionale alla massa m di catalizzatore (Fig. 3 (A)). Questo indica un vero regime catalitico eterogeneo. Tuttavia, sopra un certo valore di m , i livelli dei tassi di reazione fuori e diventa indipendente da m . Questo limite dipende dalla geometria e dalle condizioni di lavoro del foto-reattore. È stato trovato pari a 1,3 mg di TiO_2 / cm^2 di letto fisso e di 2,5 mg TiO_2 / cm^3 di sospensione. Questi limiti corrispondono alla quantità massima di TiO_2 in cui tutte le particelle - cioè, tutta la superficie esposta - sono totalmente illuminati. Per maggiori quantità di catalizzatore, un effetto di proiezione di particelle in eccesso si verifica, che maschera parte della superficie fotosensibile. Per applicazioni, questa massa ottimale di catalizzatore deve essere scelta in modo da evitare l'eccesso di catalizzatore e per garantire un efficiente assorbimento totale di fotoni. In esperimenti di laboratorio, utilizzando un foto-reattore batch, un optimum di concentrazione di TiO_2 di 2,5 g / l è stato trovato, mentre per il reattore solare CPC al PSA, che è un reattore a flusso pistone ricircolato corrispondente a un reattore batch, la concentrazione ottimale TiO_2 solo 0,2 g / L. [52]

Lunghezza d'onda

Gli effetti fotochimici delle sorgenti luminose con diverse lunghezze d'onda che emettono, avranno un profondo effetto sulla velocità di reazione fotocatalitica, a seconda dei tipi di fotocatalizzatori utilizzati e fase cristallina, da anatasio a rutilo ogni stato di modifiche del fotocatalizzatore. Uso commerciale Degussa P-25 TiO_2 , ha un rapporto di cristallina anatasio 70/80: 20/30, una lunghezza d'onda di luce <380 nm I sufficiente per l'attivazione fotonica (Herrmann, 1999; Bahnemann, 2004). La fase cristallina del TiO_2 rutilo ha un'energia band gap minore di E_g w 3,02 eV, rispetto al TiO_2 anatasio di 3,2 eV .Ciò impone che TiO_2 rutilo può essere attivato con lunghezza d'onda fino a 400 nm, a seconda soglia band gap per il tipo di rutilo TiO_2 utilizzato.[31]

Per irraggiamento UV, il suo spettro elettromagnetico corrispondente può essere classificato come UV-A, UV-B e UV-C, secondo la sua lunghezza d'onda che emettono. L'intervallo UV-A ha λ 315 a 400 nm (3.10 e 3.94 eV), mentre UV-B ha λ di 280e315 nm (3.94 e 4.43 eV) e il germicida UV-C, λ va 100-280 nm (4.43 e 12.4 eV).

Le variazioni della velocità di reazione in funzione della lunghezza d'onda segue lo spettro di assorbimento del catalizzatore (Fig. 3 (B)), con una soglia corrispondente alla sua energia band gap. Per TiO_2 aventi $E_g = 3.02 \text{ eV}$, questo richiede una lunghezza d'onda $\leq 400 \text{ nm}$, cioè, lunghezza d'onda vicino a UV-A. Inoltre, è necessario verificare che i reagenti non assorbono la luce per conservare la foto-attivazione esclusiva del catalizzatore per un vero regime catalitico eterogeneo

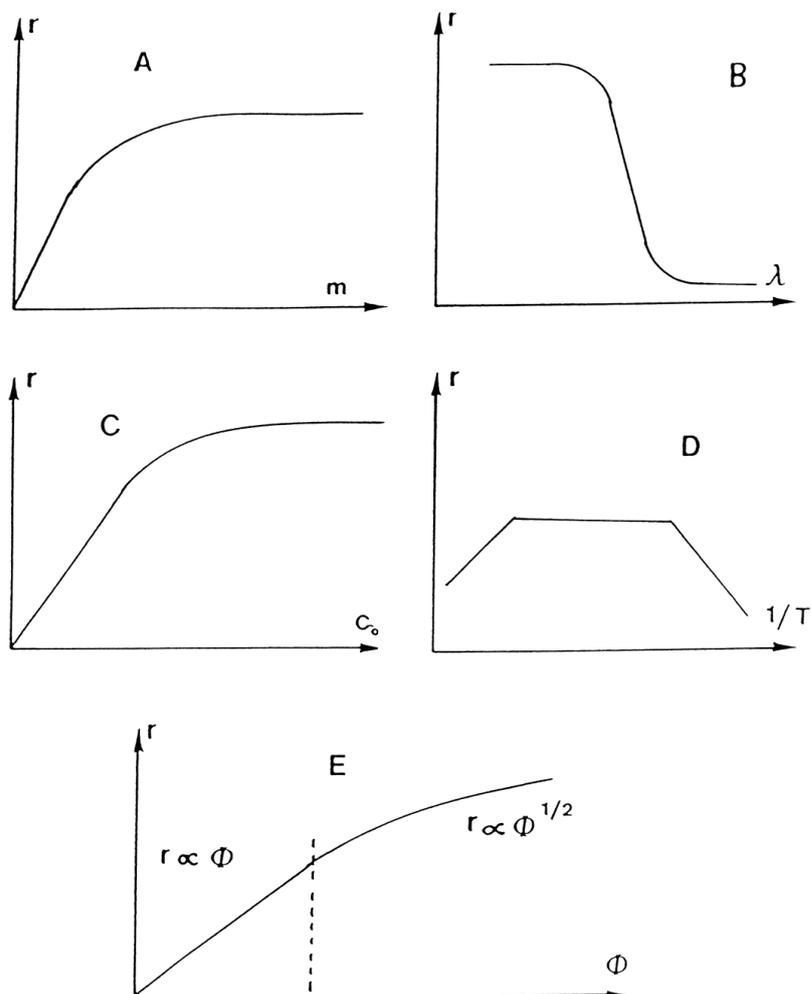


Figura 3.3 Influenza dei diversi parametri fisici che regolano la velocità di reazione r (r è in genere compreso tra 1 e 0,1 mmol/h): (A) massa di catalizzatore; (B) lunghezza d'onda; (C) concentrazione iniziale del reagente; (D) di temperatura; (E) flusso radia

Concentrazione iniziale

Generalmente, la cinetica segue un meccanismo Langmuir- Hinshelwood confermando il carattere catalitico eterogeneo del sistema, con la velocità r che varia proporzionalmente con la superficie coperta come:

Per soluzioni diluite ($C < 10^{-3} \text{ M}$), K_C diventa $\ll 1$ e la reazione è di primo ordine apparente, mentre per concentrazioni $C > 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, ($K_C \gg 1$), la velocità di reazione è massima e dell'ordine zero (Fig. 3 (C)).

Temperatura

A causa dell'attivazione fotonica, i sistemi fotocatalitici non richiedono riscaldamento e funzionano a temperatura ambiente. La vera energia d'attivazione E_t è nullo, mentre l'energia d'attivazione apparente E_a è spesso molto piccola (pochi kJ / mol) nell'intervallo di temperatura media ($20^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$). Tuttavia, a temperature molto basse ($-40^\circ\text{C} \leq \theta \leq 0^\circ\text{C}$), l'attività diminuisce e l'energia di attivazione apparente aumenta E_a (Fig. 3 (D)). Il passo limitante diventa il desorbimento del prodotto finale ed E_a tende al calore di adsorbimento del prodotto. Questo è stato controllato per le reazioni che coinvolgono l'idrogeno, effettuato su fotocatalizzatori con TiO_2 .

Al contrario, quando $\theta^\circ\text{C}$ aumenta sopra 80°C e tende al punto di ebollizione dell'acqua, l'adsorbimento esotermico del reagente A diventa sfavorita e tende a diventare la velocità limitante. Corrispondentemente, l'attività diminuisce e l'energia di attivazione apparente diventa negativa tendente al Q_A (Fig. 3 (D)).

Di conseguenza, la temperatura ottimale è generalmente compresa tra 20 e 80°C . Questo spiega perché i dispositivi solari che utilizzano concentratori di luce richiedono dispositivi di raffreddamento. Quest'assenza di riscaldamento è attraente per reazioni fotocatalitiche realizzate in mezzi acquosi e in particolare per scopi ambientali (depurazione delle acque fotocatalitico). Non c'è bisogno di sprecare energia nel riscaldamento dell'acqua che possiede una elevata capacità termica.[32].

Flusso radiante

La velocità di reazione r è proporzionale al flusso radiante ϕ (Fig. 3 (E)). Questo conferma la natura della attivazione del processo catalitico foto-indotto, con la partecipazione di cariche elettriche foto-indotta (elettroni e lacune) al meccanismo di reazione.

Tuttavia, sopra un certo valore, stimato in $25 \text{ mW} / \text{cm}^2$ in esperimenti di laboratorio, la velocità di reazione r diventa proporzionale al $\phi^{1/2}$. L'utilizzazione ottimale della potenza luminosa corrisponde al dominio, dove r è proporzionale a ϕ .

Resa Quantum

Per definizione, è uguale al rapporto della velocità di reazione in molecole per secondo, al flusso fotonico efficiente fotoni per secondo (o in Einstein al secondo (un Einstein è una mole di fotoni)).

Questa è una definizione cinetica, che è direttamente collegata all'efficienza istantanea di un sistema fotocatalitico.

Il suo valore massimo teorico è uguale a 1. Si può variare su un'ampia gamma secondo: (i) la natura del catalizzatore; (ii) le condizioni sperimentali (T, m,) e (iii) in particolare alla natura della reazione considerato. Abbiamo trovato valori compresi fra 10^{-2} e il 70%. La conoscenza di questo parametro è fondamentale. Esso permette confrontare l'attività di vari catalizzatori per la stessa reazione, per stimare la relativa fattibilità di reazioni diverse, e per calcolare il rendimento energetico del processo e il costo corrispondente.

Influenza della pressione di ossigeno

Si ritiene generalmente che l'ossigeno adsorbito sulla Titania dalla fase liquida, dove viene dissolto seguente legge di Henry. Se l'ossigeno è regolarmente fornita, si può presumere che la sua copertura sulla superficie di titanio è costante e può essere integrato nella costante di velocità apparente:

3.2 Caratteristiche ottimali di un foto-catalizzatore

Un foto-catalizzatore desiderato deve possedere

- (A) elevata attività;
- (B) capacità di utilizzare la luce visibile e / o vicino a UV;
- (C) fotostabili (durevoli) e riutilizzabili;
- (D) chimicamente e biologicamente inerte;
- (E) basso costo. [27]

Le reazioni fotocatalitiche sono un processo che è strettamente legata con l'assorbimento di specie sulla superficie del catalizzatore. Pertanto, si prevede che la superficie specifica del catalizzatore dovrebbe avere un effetto significativo sulla attività catalitica a causa della zona per adsorbimento di substrato organico, H_2O e OH^- , e la successiva corrispondente generazione di radicali idrossilici. Nel frattempo, la dimensione delle particelle di catalizzatore può anche influenzare le velocità di reazioni fotocatalitiche un effetto sulla probabilità di ricombinazione elettrone hole. Con l'aumento della dimensione delle particelle, la distanza di trasferimento di massa, prima di reazione elettroni foro o aumento sulla superficie del catalizzatore. Di conseguenza, qualsiasi diminuzione della velocità di degradazione per le particelle più grandi possono risultare dal più alto grado di ricombinazione elettrone-lacuna. Tuttavia, la teoria non è stato trovato per essere coerenti. [59] Chen Rispetto le attività di due marche di TiO_2 Degussa P25 (70% anatasio, rutilo 30%, $d = 30$ nm) e Hombikat Wloo (100% anatasio, $d = 10$ nm), sotto identiche condizioni di degradazione fotocatalitica di fenolo e suoi derivati. Sperimentale che ha dimostrato UV100 risultati P25 Questo è stato più attivo. Pertanto, oltre alle cristallina, superficie e le dimensioni

delle particelle, ci possono essere altri parametri di controllo (Come i metodi di sintesi) che devono essere considerati al momento di valutare differenti marche di TiO_2 o fonti diverse. Di TiO_2 . [27]

L'efficienza della fotoattività catalitica del TiO_2 dipende da diversi fattori, quali la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente, la dimensione delle particelle, la tipologia dei materiali da degradare e la superficie specifica, grado di cristallinità, gli impurezzi, la densità dei gruppi ossidrilici di superficie. È preferibile avere foto-catalizzatori di dimensione nanometrica, perché la attività è fortemente influenzata dalla variabile dimensione nelle proprietà dei solidi. Ciò che interessa dei semiconduttori è il controllo dimensionale già che permette le variazioni delle caratteristiche del materiale senza la alterazione della composizione chimica. Al variare la dimensione dei cristalli, è possibile modificare il potenziale redox della coppia foto-generata (e^- - h^+). A riguardo, nei nano-cristalli, causa l'allargamento dell'intervallo di energia proibita, i potenziali redox aumentano, anche se la presenza di difetti nel reticolo cristallino può dare origine a fenomeni di ricombinazione di carica che limitano l'attività fotocatalitica. Dal momento che l'attività fotocatalitica sulla superficie del foto-catalizzatore, l'elevato rapporto superficie volume che caratterizza un nano-materiale, aumentando la disponibilità di siti superficiali, che contribuisce a incrementare la velocità delle reazioni di foto-decomposizione.

Altro fattore che può modificare l'attività del foto-catalizzatore è la superficie specifica, in funzione della morfologia delle particelle: a una maggiore superficie specifica corrisponde, e una più efficace attività fotocatalitica.

3.3 Diossido di Titanio come foto catalizzatore

Struttura cristallina e dimensione delle particelle:

Il biossido di titanio ha tre diverse strutture di cristallizzazione polimorfe: rutilo ha sistema cristallino tetragonale, l'anatasio ha sistema tetragonale, e il brookite che ha un sistema ortorombico. Fra queste strutture, il rutilo è termodinamicamente stabile: se sottoposte a opportuno ciclo termico, le fasi metastabili si trasformano irreversibilmente in rutilo. È ampiamente accettato che la trasformazione di fase brookite a rutilo abbia luogo nell'intervallo termico 500-600 °C e l'anatasio si trasforma in rutilo da 600 a 1100 °C.

In diversi studi hanno evidenziato che per l'ossido di titanio di struttura cristallina del rutilo non è un catalizzatore attivo, anche se non è chiaro il motivo per cui questo dovrebbe essere.

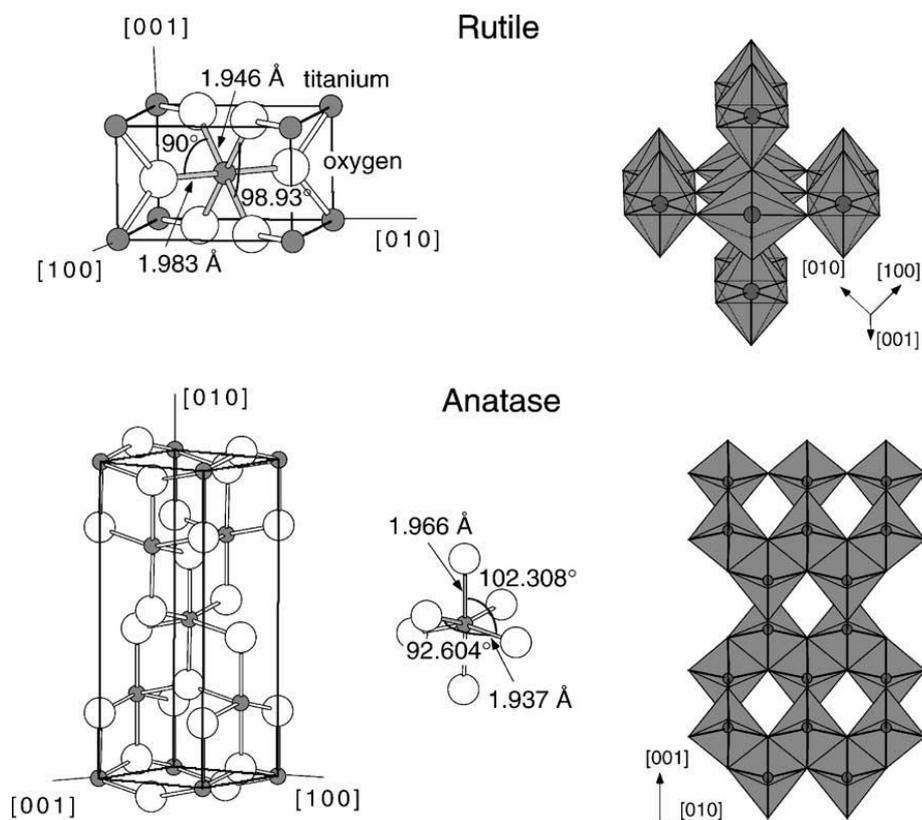


Figura 3.4 Struttura cristallina nelle forme del TiO_2 [57]

Le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio e il rutilo, anche se, per molti autori, l'anatasio è il foto-catalizzatore più efficace a causa, fra l'altro, della sua migliore attitudine a catturare le lacune foto-generate. L'anatasio è costituito da siti ottaedrici TiO_2 distorti che dividono fra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri TiO_2 con un vertice in comune lungo l'asse del rutilo neoformato, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n ; il valore di E_g dell'anatasio è pari a 3,2 eV, quello del rutilo a 3,0 eV, l'anatasio è "attivato" da luce avente lunghezza d'onda $\lambda \leq 388$ nm, ossia dalla porzione UVA dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo da $\lambda \leq 413$ nm. Nella equazione, h rappresenta la costante di Planck, ν la frequenza della radiazione incidente e c la velocità della luce nel vuoto; il prodotto hc , termine costante, è espresso in $[eV \times nm]$ e la lunghezza d'onda λ in nm.

3.4 Meccanismo cinetico nella fotocatalisi del fenolo

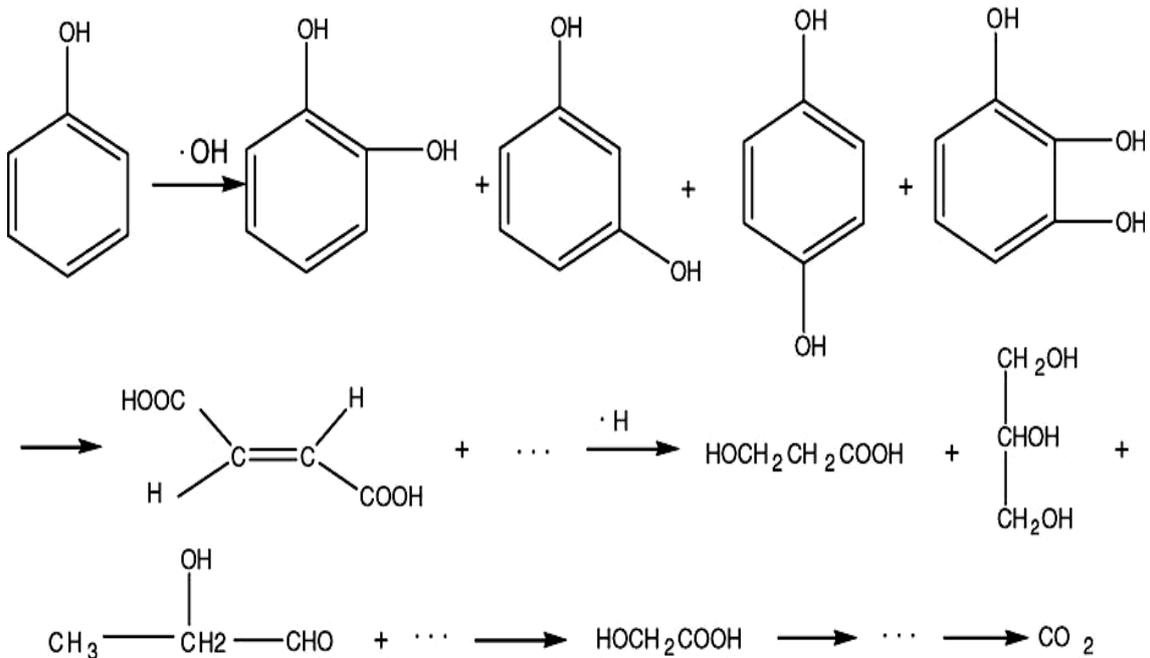


Figura 3.5 Percorso della fotodegradazione del fenolo (Guo 2006). [38]

3.5 Applicazioni, Vantaggi, Svantaggi

Applicazioni

- Ceramiche e dipinti con caratteristiche autopulenti [45].
- Carte, finestre, autopulente,
- Coperto con mastice bituminoso contenente il materiale fotocatalitico di Fujita corp.
- Materiali autopulenti per gli edifici residenziali e uffici esterni componenti piastrelle, cucina e bagno, Arredamenti, superfici in plastica, pannelli in alluminio, pietra da costruzione e le tende.
- Lampade interne ed esterne e dei relativi sistemi di carta traslucida per le copertine di lampade per interni, rivestimenti su lampade fluorescenti e la copertura della lampada tunnel autostradale in vetro Materiali per parete strade Tunnel, parete insonorizzata, segnali stradali e riflettori
- Altri Tenda panno materiale per indumenti e uniformi ospedale e spruzzare rivestimenti per automobili
- Aria di pulizia della camera purificatori d'aria più pulita dell'aria interna, condizionatori foto-catalizzatore-attrezzato e filtro dell'aria interna per le fabbriche
- Depuratori calcestruzzo aria esterna per autostrade, strade e sentieri, pareti del tunnel, pareti insonorizzate e pareti di edifici

- Depurazione dell'acqua potabile, Acqua di fiume, acqua di falda, laghi e serbatoi di stoccaggio.
- Altri serbatoi di alimentazione, l'acqua di scarico dei pesci e delle acque reflue industriali
- Self-sterilizzazione Ospedale Tiles per coprire il pavimento e le pareti di sale operatorie, gomma di silicone per cateteri medici e ospedale abiti e uniformi Altri locali di riposo pubblici, bagni e camere di ratto di allevamento
- Tecnologia super idrofilia
- Autopulente Strade illuminazione Tunnel, pareti del tunnel, segnali stradali e le pareti insonorizzate
- Case Tiles sulle pareti della cucina e bagni, piastrelle per esterni, tetti e finestre
- Edifici pellicola pannelli, piastrelle, pietra da costruzione, vetro e vetro alluminio cristallizzato
- Agricoltura Plastica e serre in vetro
- Apparecchiature elettriche ed elettroniche schermi del computer e vetro di copertura per le celle solari
- Rivestimenti esterni per superfici di finestre e fari
- Necessità e prodotti di consumo da tavola, stoviglie e spray-on rivestimenti antivegetativi giornaliero
- vernice vernici e rivestimenti
- Anti-appannamento, specchi strada strade
- Case Specchi per bagni [44]

Vantaggi

- Offre un buon sostituto per i tradizionali metodi di trattamento ad alta intensità energetica, con la capacità di riutilizzo, può essere più debole, ma le fonti di energia rinnovabili e non inquinanti, come l'energia solare;
- La fotocatalisi porta alla formazione di prodotti innocui e non trasferisce inquinanti da un mezzo a un altro;
- Il processo può essere usato per distruggere una varietà di composti pericolosi nei vari flussi di acque reflue;
- Può essere applicata al trattamento acquoso e gassoso fasi, così come i trattamenti in fase solida in una certa misura;
- Le condizione della reazione per fotocatalisi è mite con input chimici bassa richiesta. La ricerca nel settore è molto attivo, in particolare concernenti nuovi foto-catalizzatori

(TiO₂ non solo, ma anche altri semiconduttori come ZnO, Fe₂O₃) e diverse sorgenti luminose (lampade UV non solo ma anche LED o luce solare) al fine di progettare nuovi foto-reattori.

- L'ossidazione è potente e indiscriminato che porta alla mineralizzazione degli inquinanti quasi tutto-organici nelle acque reflue. Anche tetracloruro di carbonio che è stato considerato come radicale ossidrilico resistente 1231 potrebbe anche essere mineralizzata [24].
- Gli effluenti di processo (CO₂, H₂O, e acido minerale) sono benigni per l'ambiente, così è chiamato una "tecnologia verde".
- L'ossidante utilizzato nel processo è ossigeno atmosferico, e quindi, in generale, non vi è alcuna necessità di agenti ossidanti supplementari.
- I catalizzatori sono a buon mercato, non pericolosi, stabile e riutilizzabile.
- La luce necessaria per attivare il catalizzatore è UV-A basso consumo energetico, e quindi, l'illuminazione solare è possibile.
- Il processo è commercialmente paragonabile ad adsorbimento su carbone attivo per capacità intermedie e grandi eccetto, [27]
- stabilità chimica del TiO₂ in mezzi acquosi e in un'ampia gamma di pH (0 < pH < 14)
- basso costo di titanio
- prodotti chimici a basso costo in uso.
- senza additivi necessari (solo ossigeno dall'aria).
- sistema applicabile a basse concentrazioni.
- grande capacità di deposizione per il recupero di metalli nobili.
- assenza di inibizione o bassa inibizione da ioni generalmente presenti nell'acqua.
- mineralizzazione totale ottenuto per molti inquinanti organici.
- efficienza di fotocatalisi con composti alogenati molte volte tossiche per i batteri in trattamento biologico dell'acqua.
- possibile combinazione con altri metodi di decontaminazione (in particolare biologico).[32]

Svantaggi

- I limiti attuali sono:
- La velocità di reazione è relativamente bassa (basse concentrazioni del composto da abbattere)
- Complessa ingegnerizzazione
- Utilizzo di polveri (separazione delle polveri)

- Foto-catalizzatore immobilizzato (abbassamento dell'efficienza)
- Altro limite è l'instabilità del foto-catalizzatore in terreno liquido, che è principalmente a causa di fenomeni di corrosione e foto-corrosione.

4 PROCESSO INTEGRATO

4.1 Ossidazione avanzata

L'Ossidazione fotocatalitica e ozonizzazione sembrano essere le tecnologie di pretrattamento più promettenti rispetto ad altri processi di ossidazione avanzata (AOPs) come è mostrato dalla grande quantità di informazioni disponibili in letteratura. La funzione principale del meccanismo di AOPs è la generazione di radicali liberi altamente reattivi.[3] Di conseguenza, la combinazione di due o più AOP migliora la generazione di radicali liberi, che alla fine porta a tassi più elevati di ossidazione.[2,3]

Ozonizzazione catalitica dovrebbe fornire rapida degradazione degli inquinanti organici e anche più efficace mineralizzazione sia microinquinanti e materia organica naturale.[23]

Diversi gruppi di ricerca hanno riportato l'alta efficienza di ozonizzazione catalitica nella rimozione di contaminanti organici in acqua. Non è chiaro se i catalizzatori provocano la decomposizione dell'ozono che porta alla formazione di radicali idrossile (alcuni rapporti pubblicati suggeriscono meccanismi diversi da un percorso radicale che porta alla formazione di radicali idrossile). Non è chiaro come l'ozono è decomposto sulla superficie di catalizzatori[23]

Mediante l'ozonizzazione catalitica su Titania, è stato suggerito, che l'assorbimento e la successiva reazione di sostanze organiche su i catalizzatori, sono responsabili per il miglioramento della velocità di ozonizzazione osservata nei funzionamenti catalitici. Il miglioramento è stato tuttavia proposto da una maggiore produzione di radicali idrossilici dell'ozono nella superficie. E 'ben noto che il pH della soluzione determina le proprietà superficiali del catalizzatore e ionizzazione organiche [2,23]

Tra i più importanti sono: temperatura e pH, che influenzano significativamente nella stabilità di ozono in acqua. Il valore di pH influenza anche le proprietà delle superfici ossidi metallici 'come loro carica, che ha un effetto diretto sulla capacità di adsorbimento di questi ossidi metallici come TiO_2

Titania è principalmente utilizzato come foto catalizzatore. Beltrán et al. ha mostrato che TiO_2 può essere utilizzato anche come un catalizzatore attivo nella ozonizzazione di molecole organiche come acido ossalico.

Attività catalitica del TiO_2 stata studiata anche nel processo di rimozione di farmaci come carbamazepina e naproxene . TiO_2 avuto un effetto sulla mineralizzazione dei sottoprodotti e loro composizione nell'ozonizzazione. È stato osservato che in presenza del catalizzatore

della generazione di radicali idrossilici prende a mettere a pH 5. D'altra parte, a pH neutro, l'inibizione della formazione di radicali idrossile è stato osservato in presenza di TiO_2 [23]. La tecnologia esistente per processi dei composti organici recalcitranti in acqua si può vedere nella figura 4.1, fra i inquinanti abbiamo detersivi pesticidi composti complessi con alta carica di materia organica.

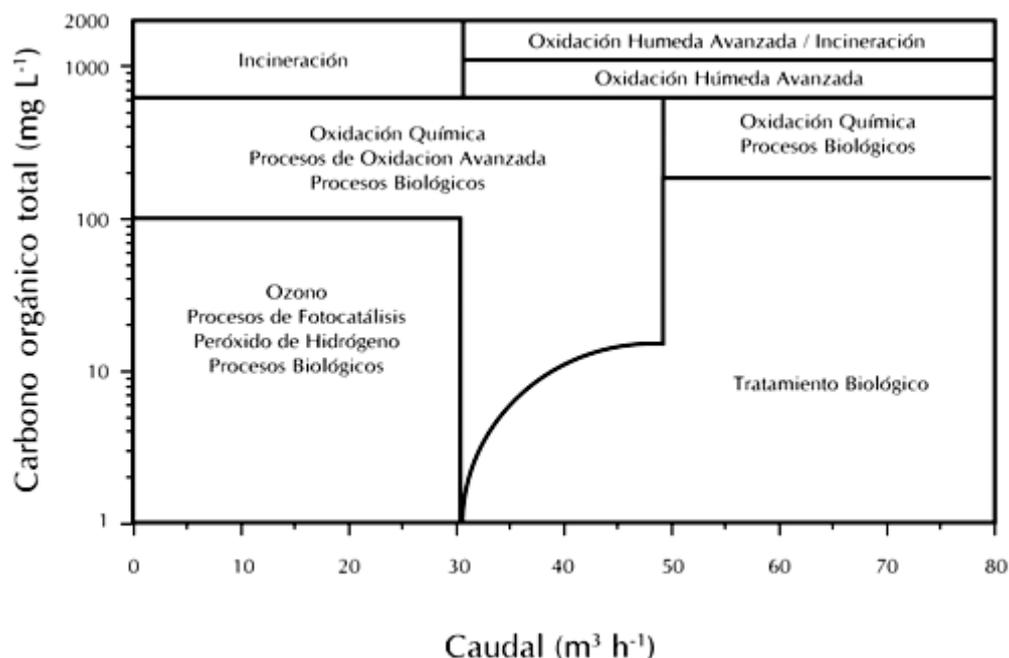


Figura 4.1 Tecnologie per il trattamento di inquinanti organici in acqua. [2]

Nell'ozonizzazione catalitico eterogenea tra i catalizzatori più utilizzati abbiamo:

- Ossidi di metallo (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH e CeO_2).
- Metalli (Cu, Ru, Pt, Co) su supporti (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 e carbone attivo).
- Le zeoliti modificate con metalli.
- Carbone attivo

4.2 Meccanismo cinetico

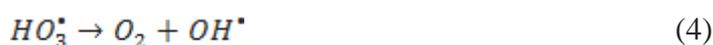
La velocità di reazione generalmente se li può trovare nel intervallo de (10^8 - 10^{11} L/mol.s) e la concentrazione del gruppo ossidrilico e fra 10^{-10} - 10^{-12} mg/l che è molto importante [2]

Di conseguenza, una combinazione di due o più AOPs migliora la generazione di radicali liberi, che finisce per ossidazione più elevati. nelle indagini, hanno trovato che anche se la strategia di pretrattamento di ozonizzazione seguito da fotocatalisi sarebbe un percorso soddisfacente per la degradazione dell'organico, la metodologia ozonizzazione e fotocatalisi simultanea ha comportato molto superiore prelievo totale di carbonio organico (TOC), nonostante più energia e materiale esigenti, potrebbero essere preferibili da un punto di vista applicativo. Infatti, oltre alla ozonizzazione diretta dei composti intermedi, in presenza di

TiO₂ sotto illuminazione, l'ozono può generare radicali OH • attraverso la formazione di un radicale ozonide (O₃ • -) nello strato di adsorbimento [3]



La generazione O₃^{•-} rapidamente reagisce con H⁺ nella soluzione per dare il radicale HO₃[•] radicale, che si sviluppa per dare O₂ e OH[•] come si vede nelle equazione



In fotocatalisi, il radicale ossidrilico è generalmente considerato di essere il principale responsabile per l'attacco organico. Deve essere considerato che il radicale OH • può reagire con O₃



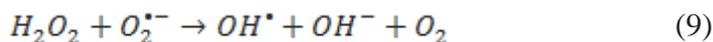
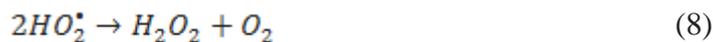
In competizione con il fenolo e il corrispondente organico intermedio. inoltre la specie partecipa (O₂^{•-}) in un circuito chiuso nel schema di reazione, che porta a un consumo continuo di ozono. In assenza di O₃, lo O₂ disciolto può accettare l'elettrone della conduzione di banda del TiO₂ e generare O₂^{•-}



Alla sua volta può essere protonato per formare HO₂^{•-}



In contrasto con HO₃[•] vedi ec.(3) questa specie non possono dare OH • radicali in un unico passaggio e di un percorso di reazione alternativo è stato proposto per spiegare la generazione del radicale OH da HO₂[•]



Questo meccanismo richiede un totale di tre elettroni per la generazione di un singolo OH • specie, che è la situazione meno favorita, se confrontato con quello dell'elettrone necessario attraverso il O₃ • - percorso di reazione. Per ottenere successive informazioni sul processo ozonizzazione fotocatalitico, Kopf et al.[55] ha misurato la decomposizione dell'ozono dall'illuminazione in sospensione acquosa TiO₂ in assenza di composti organici. Le soluzioni (pH 3) sono stati saturati con ozono Dopo lo arresto l'illuminazione di gas è stato iniziato.

È ovvio che la decomposizione è accelerata dall'applicazione di biossido di titanio e di luce appropriata. La reazione dipende dall'intensità della luce. Se l'intensità luminosa è diminuita, la decomposizione dell'ozono è anche diminuita. Questi risultati mostrano che una vera reazione fotocatalitica avviene nella sospensione non solo la radiazione, ma la combinazione di radiazioni e foto catalizzatore inizia una reazione di decomposizione dell'ozono. Altro indagine Kopf et al. [55] ha indicato che l'ossigeno dovrebbe influire sulla ozonizzazione fotocatalitica. Oltre altro percorsi di reazione, come attacco diretto dell'ozono Eq. (29), o diretto trasferimento di elettroni dal TiO₂ alla molecola di ozono Eq (1) -. (4), un altro percorso di reazione possibile è proposto [55].

Separazione di carica



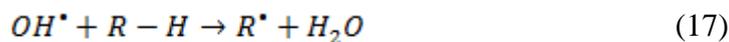
Trasferenza di carica positiva



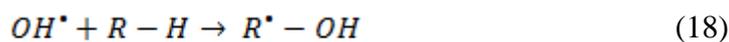
Traferenza di elettrone e altre reazione



L'ossidazione del composto organico R-H



Oppure



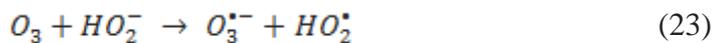
Nelle reazioni Eq (13) - (16) è descritto la decomposizione dell'ozono secondo il meccanismo de Weiss con l'estensione di Buhler et al. [3]. La differenza tra la decomposizione dell'ozono fotocatalitico e la decomposizione dell'ozono in soluzione acquosa è l'iniziazione della reazione. Il radicale di partenza è formato fotochimica da un trasferimento di elettroni del biossido di titanio per ossigeno e non, come nella meccanismo Weiss, per reazione di ioni OH⁻ con ozono. In entrambi i casi primariamente il O₂ • - è formato . il O₂ • - reagisce con ozono formando lo ione ozonide eq (14). Dopo il radicale protonato OH⁻ si formano ((15) e (16)). la formazione di radicali OH in soluzioni acide tramite trasferimento diretto di elettroni

dal catalizzatore alla molecola di ozono o tramite $O_2^{\bullet -}$ spiega la degradazione di composti organici per ozonizzazione fotocatalitico che reagiscono molto lentamente con la molecola di ozono o con HO_2^{\bullet} , uno dei primarie specie ossidanti nei processi fotocatalitici [3].

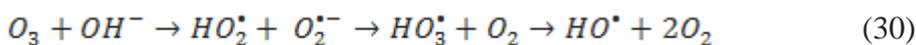
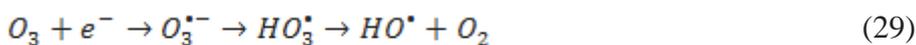
Inoltre, Wang et al. [3] ha indicato nell'indagini che un effetto sinergico quando si è verificato il trattamenti ozonizzazione fotocatalitico vengono effettuate simultaneamente. Due possibili meccanismi sono considerati per l'effetto sinergico. In primo luogo, si ritiene che nel reattore fotocatalitico, l'ozono disciolto era facile di ottenere elettroni sulla superficie del diossido di titanio secondo il meccanismo:

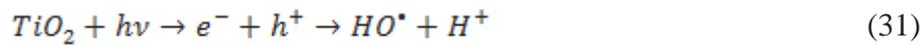


La ricombinazione di elettroni e lacune positive potrebbe essere interferenza dalla reazione tra ozono ed elettroni sulla superficiale di biossido di titanio. Di conseguenza, un numero maggiore di radicali sono prodotti, accelerando così la reazione fotocatalitica. In secondo luogo, si ritiene che un numero maggiore di perossido di idrogeno e radicali ossidrilici sono stati prodotti dall'ozono disciolto come risultato dell'irraggiamento UV- [3]. Nell'ozonizzazione sotto irraggiamento UV, il radicale ossidrile è prodotto secondo il seguente meccanismo [3]:



L'ozonizzazione fotocatalitico è presentato quindi come un sistema di potente ossidazione che coinvolge due principali vie dirette di degradazione e cioè, l'ozonizzazione diretta e fotolisi e almeno quattro percorsi per la generazione HO^{\bullet} d'accordo





4.3 Applicazioni, Vantaggi, svantaggi

I principali vantaggi delle AOP rispetto a quelli classici principalmente sono:

- Trasformano e distruggono chimicamente l'inquinanti fino a la mineralizzazione.
- Generalmente non generano sub prodotti che abbiano bisogno de altri trattamenti.
- Sono molto utili per inquinanti refrattari che resistono ad altri trattamenti classici in speciale a quello biologico
- Hanno un intervallo operativo dove i processi classici non arrivano
- Sono ideali come primo trattamento per dopo trattarli con metodi classici aumentando cosi la biodegradabilità. [2]
- Il uso de UV/ O3 non solo sono legate alle somma dei singolo processo ma anche al fatto che l'ozono può reagire con gli elettroni in superficie del TiO2.
- Questo schema di reazione ha un effetto sinergico che è previsto per la grande quantità di spezi ossidativa, delimitate radicale ossidate e/u fori positivi questo è stato verificato per diversi composti organici in acqua.
- Alcuni radicali composti sotto posti a UV/O3 presentano un alta costante velocità di ozonizzazione organiche anche reazione complicate con differente spezie intermedie [3]

5 STRUMENTI DI MISURA

Per le diverse misurazione abbiamo utilizzato diverse strumenti i principali sono: per determinazione della concentrazione dei composti lungo la reazione vino utilizzato un HPLC, per la determinazione del grado di mineralizzazione, un TOC, per la determinazione della concentrazione dell'ozono un spettrofotometro, per la misura del potere di radiazione per unità di area nella parete esterna UV-A o UV-C un foto-radiometro Delta Ohm 9021

5.1 Cromatografia liquida di alta risoluzione (HPLC)

La cromatografia liquida ad alta prestazione (High Performance Liquid Chromatography) HPLC è un tipo di cromatografia liquida, rappresenta l'evoluzione strumentale della cromatografia in fase liquida su colonna classica.

Questo strumento s'infoca di ottenere informazione sul composto di un campione, la informazione che si può ricavare è l'identificazione, la quantità e la risoluzione di un composto

È una tecnica cromatografica che permette la separazione dei composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" messa all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce nella colonna. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto a una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile.

Il campione da analizzare è iniettato all'inizio della colonna cromatografica dove è "spinto" attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile applicando una alta pressione. Per ottenere un'elevata efficienza nella separazione è necessario che le dimensioni delle particelle del riempimento siano molto ridotte, per questo motivo è indispensabile applicare un'elevata pressione se si vuole mantenere una ragionevole velocità di flusso dell'eluente e quindi un tempo di analisi adeguato.

Per la quantificazione e determinare una concentrazione di un composto sconosciuto si deve iniettare una serie di concentrazioni note della soluzione del composto standard sul HPLC per la sua rivelazione. Il cromatogramma di queste concentrazioni darà una serie di picchi che correlano alla concentrazione di composto iniettato, il cromatografo ha la capacità di separare con molta facilità diversi tipi di composti. Ciascun composto dovrebbe avere un picco

caratteristico a determinate condizioni cromatografiche. A seconda di ciò che deve essere separati e sono così strettamente correlati ai campioni,

L'identificazione di composti di HPLC è la parte fondamentale di qualsiasi analisi HPLC. Per identificare il composto deve prima essere selezionata il rivelatore HPLC. Una volta che il rivelatore è selezionato e impostato le impostazioni ottimali per la rilevazione, l'analisi di separazione deve essere sviluppato. I parametri di queste analisi deve essere tale che un certificato di buona di un campione nota si osserva nel cromatogramma. Il picco è identificato dovrebbe avere un tempo di ritenzione ragionevole e deve essere separato sia picchi estranei nei livelli di rilevamento in cui verrà effettuata l'analisi. Per modificare il tempo di ritenzione di un composto, vari parametri possono essere manipolati. La prima opzione è la colonna, un'altra possibilità è la fase mobile e la seconda opzione di flusso.

La strumentazione di un HPLC è complessa rispetto a quella per altre tecniche cromatografiche. Gli elementi principali dell'apparecchiatura per HPLC sono:

- Contenitori per la fase mobile
- Pompe
- Sistemi d'introduzione del campione
- Colonna
- Riempimento della colonna
- Rivelatori

Pompa LC-20AT -SHIMADZU

Specifiche Tecniche	LC-20AT (SHIMADZU)
Solvent delivery method	Serial-type double plunger
Plunger capacity	Primary side: 47 μ L,
Maximum discharge pressure	40MPa
Flow-rate setting range	0.001 to 10.000 mL/min.
Flow-rate accuracy	No more than 2% or 2 μ L/min., whichever is greater (0.01 to 5 mL/min.)
Flow-rate precision	0.3% max. (RSD: 0.1% max.)
Pulsation	0.3 MPa (for water at 1.0 mL/min. and 7MPa)
Constant-pressure solvent delivery	Supported
Plunger rinsing mechanism	Manual rinsing or automatic rinsing using optional product
Safety measures	Liquid-leakage sensor, high-pressure/low-pressure limits
Operating temperature range	4°C to 35°C (non-condensing atmosphere)

Dimensions, weight	260 (W) x 140 (H) x 420 (D) mm, 11 kg
Power requirements	100 VAC, 150 VA, 50/60 Hz
GRADIENT SYSTEM	LC-20AD/20AT, highpressure GE specifications LC-20AB
Gradient type	High-pressure mixing
Number of mixed solvents	2 or 3 max
Mixing concentration accuracy	1.0% max. (LC-20AT)

Tabella 5.1 Specifiche Tecniche della Pompa LC-20AT

Rivelatori SPD-M20A -SHIMADZU

Specifiche Tecniche	SPD-M20A (SHIMADZU)
Light source	Deuterium (D2) lamp, tungsten (W) lamp
Number of diode elements	512
Wavelength range	190 to 800 nm
Bandwidth, slit width	1.2 nm, 8 nm
Wavelength accuracy	1 nm max.
Wavelength precision	0.1 nm max.
Noise	0.6 X 10 ⁻⁵ AU (under specific conditions)
Drift	5 X 10 ⁻⁴ AU/h (under specific conditions)
Linearity	2.0 AU (ASTM standard)
Functions	Contour output, spectrum library, MAX plotting
Cell	Pathlength: 10 mm
	Volume: 10 μ L
	Pressure: 12 MPa
Cell temperature-control range	5°C above room temperature to 50°C
Operating temperature range	4°C to 35°C (non-condensing atmosphere)
Dimensions, weight	260 (W) x 140 (H) x 420 (D) mm, 12 kg
Power requirements	100 VAC, 150 VA, 50/60 Hz

Tabella 5.2 Specifiche Tecniche del Rivelatori SPD-M20A

Forno CTO-10ASVP

Un forno compatto con un prezzo basso, minimo ingombro, e un dispositivo di raffreddamento. La Temperatura di lavoro è nel intervallo di valori: 4 °C a 80 °C. Le temperature colonna CTO-10ASVP può differire dalla temperatura indicata dal forno, a seconda delle dimensioni della colonna e forma.

Colonna Kinetex™ 00D-4477-EO

Specifiche Tecniche	Colonna Kinitex
Codice:	00D-4477-EO
Descrizione:	Kinetex™ 2.6 micron PFP 100 Å, LC Colonna 100 x 4.6 mm Ea
Fase:	PFP
Misura di particella	2,6 µm
Misura di poro	100 Å
Lunghezza	100 mm
Diametro interno	4,60 mm
Fase stazionaria:	pentafluorofenil con TMS di tappatura
Supporto solido:	core-shell Silica
Formato:	Colonna
Modalità di separazione:	Phase Reversed
Raccomandazione d'uso:	Ultra-alte prestazioni su qualsiasi sistema LC per i composti aromatici e alogenati
USP Designazione:	L 43

Tabella 5.3 Specifiche Tecniche della Colonna Kinetex™ 00D-4477-EO

Per realizzare la determinazione del Fenolo, idrochinone, benzochinone e Catecolo abbiamo utilizzato una colonna Kinetex™ 00D-4477-EO le specifiche si mostra nella tabella 5.4. La fase mobile ha una composizione di 85% di Acqua Demi, 10% Acido Acetico, 5% Acetonitrilo, le condizione di lavoro del HPLC si mostra

Condizione di lavoro	Valore	Unità
Pompa A flow	0,5	ml/min.
Pompa a pressione	110	bar
Modo	Isostatico	
Lamp (PDA)	D28	W
D2 Lamp CH	2921	hr
W Lamp Ch	2303	hr
Temp di Cella	40	°C
Temp del Forno	40	°C
Temp Max	85	°C

Tabella 5.4 Condizione di lavoro nel HPLC

Sostanza	Tempo di Ritenzione (min.)
Fenolo	4.5
Idrochinone	2.5
Benzochinone	3.4
Catecolo	3.0

Tabella 5.5 Tempi di ritenzione in HPLC per i composti standard

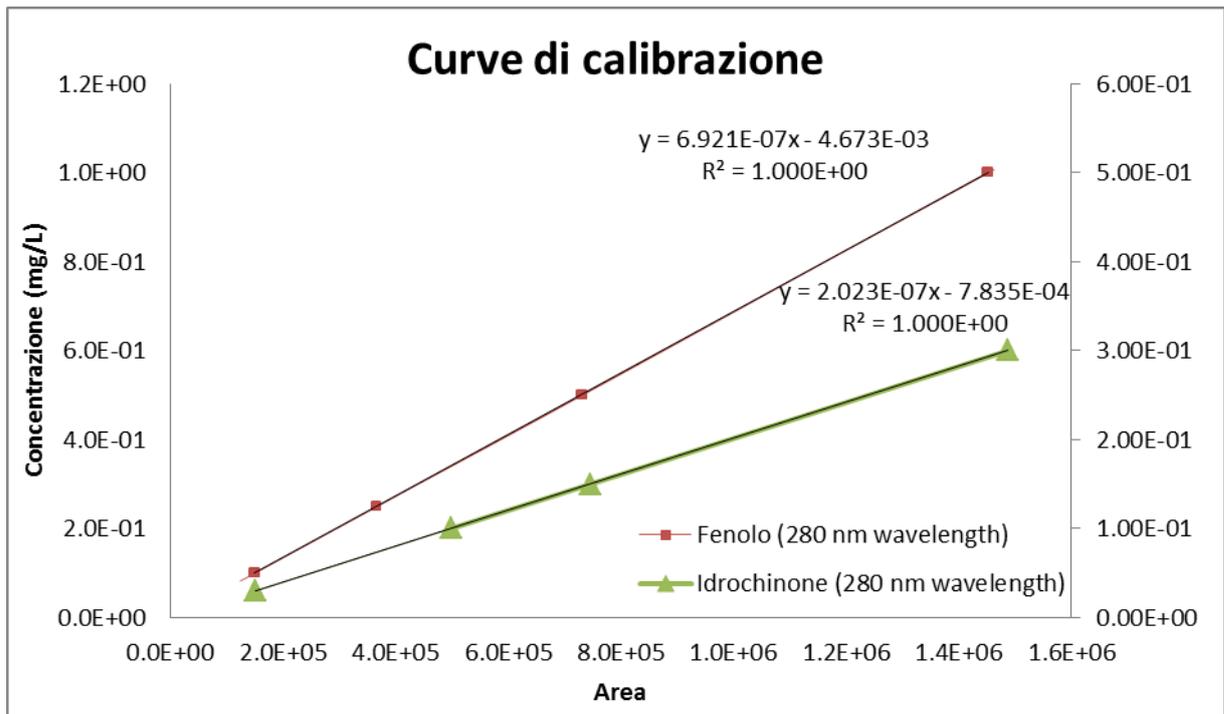


Figura 5.1: Curve di calibrazione del Fenolo e L'idrochinone

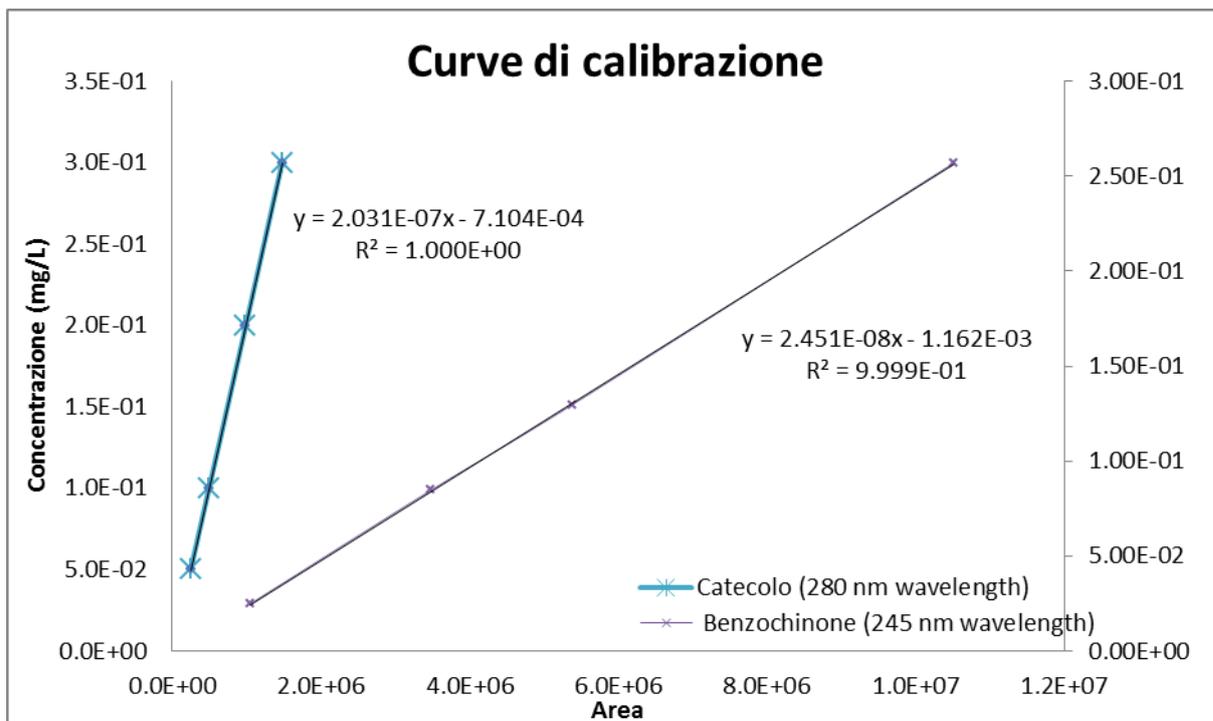


Figura 5.2 Curve di calibrazione del Catecolo e Benzochinone

5.2 Analizzatore di Carbonio organico totale (TOC)

L'analizzatore del TOC (Total Organic Carbon Analyser) utilizzato nel laboratorio è della compagnia Shimadzu modello TOC-5000A con auto campionatore, come si segnala le specifiche tecniche nella tabella 5.6.

Un'aliquota del campione in esame, opportunamente trattata, viene introdotta nell'apparecchiatura dove il carbonio presente viene ossidato a CO_2 . per il Metodo di analisi di combustione non dispersa

Il campione di acqua, diluito e ben omogeneizzato, viene iniettato mediante auto campionatore, nell'apposita apparecchiatura. Il CO_2 formato per ossidazione del carbonio, viene trascinato per mezzo di un opportuno gas di trasporto, a un apposito rivelatore dove viene determinata. Di solito è impiegato un rivelatore infrarosso non dispersivo (NDIR) che rivela il CO_2 . Il rivelatore invia un segnale analogico che genera un picco la cui area è determinata da un integratore.

Il metodo consente di impiegare un micro campione di acqua (50-200 μL) e di eseguire il dosaggio con rapidità e possibilità di automazione.

Attraverso un sistema di misura del segnale prodotto dal campione in esame, corretto del contributo del bianco, si ricava la concentrazione del carbonio organico o totale mediante confronto con una curva di calibrazione

La quantità di carbonio organico totale presente nel campione per la differenza del TC (carbono totale) e il IC (carbono inorganico) misurati per l'istrumento, determinando così il grado di mineralizzazione

Specifiche Tecniche	TOC -5000A (SHIMATZU)
Analisi	TC, IC, TOC (TC-IC), NPOC (non-permeable organic carbon), POC (permeable organic carbon: option)
Metodo	Combustione non dispersa
Temperatura di combustione	680° C
Rango di misura	4ppb a 4000ppm (a 5000ppm per IC)(POC: mass. 400ppm)
Tempo di analisi	4 a 5 min. per entrambe TC e IC
Ripetibilità	Deviazione standard è inferiore 1% sull'intervallo 2000ppm a 5000ppm dove 2500ppm a 5000ppm per IC
Introduzione di campione	Iniezione automatico via siringa microlitro
Volume di iniezione del campione	500 a2000 µL con una siringa di 2500 µL, 4 a 250 µL con siringa 250 µL
Temperatura Ambientale richiesta	5 to 35°C
Potenza	100, 110, 115, 120, 127, 220, 230, 240V come ordinato, ±10%, 50/60Hz, circa 300 VA Consumo energetico. (800-1200VA.)
Dimensioni/ peso	480'' x 525°x480Hmm/ 46 kg

Tabella 5.6 Specifiche Tecniche TOC -5000A (SHIMATZU)

5.3 Lo Spettrofotometro UV-VIS

Per determinare la concentrazione dell'ozono disciolto in acqua demi, viene utilizzato un spettrofotometro UV VIS della compagnia SHIMADZU modello UV-1601; con le specifiche tecniche indicate nella tabella 5.7

Specifiche Tecniche	UV 1601 (SHIMADZU)
Rango lunghezza di onda:	190-1100nm
Accuratezza lunghezza di onda:	±0.3nm
Riproducibilità lunghezza di onda:	±0.15nm
Sistema ottico:	Singolo raggio splittato
Accuratezza:	±0.3%T
Riproducibilità fotometrica:	±0.15%T
Stray light:	0.1%T (NaI at 220nm, NaNO ₂ at 340nm)
Larghezza di banda spettrale:	2nm (0,5 - 1 - 4 - 5nm opzionali)
Modalità operative:	T, A, C, E
Rango fotometrico:	-0.3-3.5A
Rumore di fondo:	±0.001A (a 500nm)
Display:	6" LCD
Detector:	Silicon Photodiode
Sorgente di emissione:	Tungsten halogen lamp, D2 lamp
Alimentazione:	220±10%, 50HZ
Consumo:	180W
Dimensioni:	630×470×210mm
Peso netto:	26kg

Tabella 5.7 Specifiche Tecniche UV 1601 (SHIMADZU)

Lo spettrofotometro permette di misurare l'assorbimento luminoso e viene paragonata con un bianco (acqua demi). Le prove si effettuò a diversi flussi di ossigeno e diversa potenza dell'ozonizzatore.

Per il calcolo abbiamo fatto uso della legge di Lambert-Beer

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-k_\lambda l} = 10^{-A}$$

Dove:

I_1 = Intensità della luce trasmessa

I_0 = Intensità della luce incidente

l = Camino ottico (spessore della cuvetta)

k_λ = coefficiente di assorbimento

A = Assorbanza

$$A = \frac{k_{\lambda} l}{\ln_{10}} = \frac{\varepsilon_{\lambda} l M}{\ln_{10}}$$

ε_{λ} = Coefficiente di estinzione molare

M= Molarità della soluzione

Ricaviamo la relazione tra l'assorbanza e la concentrazione dell'ozono

$$C_{O_3} = \frac{1000 A \cdot PM_{O_3} \cdot \ln_{10}}{\varepsilon_{\lambda} l}$$

C_{O_3} = Concentrazione dell'ozono nella soluzione in mg/L

PM_{O_3} = Massa molecolare dell'ozono

La concentrazione dell'ozono abbiamo calcolato misurando la assorbanza in corrispondenza della lunghezza d'onda di 258 nm (coefficiente di estinzione molare $\varepsilon_{\lambda} = 3200 M^{-1} cm^{-1}$)

$$C_{O_3} = K A_{\lambda=258nm}$$

Dove $K = \frac{1000 PM_{O_3} \cdot \ln_{10}}{\varepsilon_{\lambda} l} = 34.53877639$

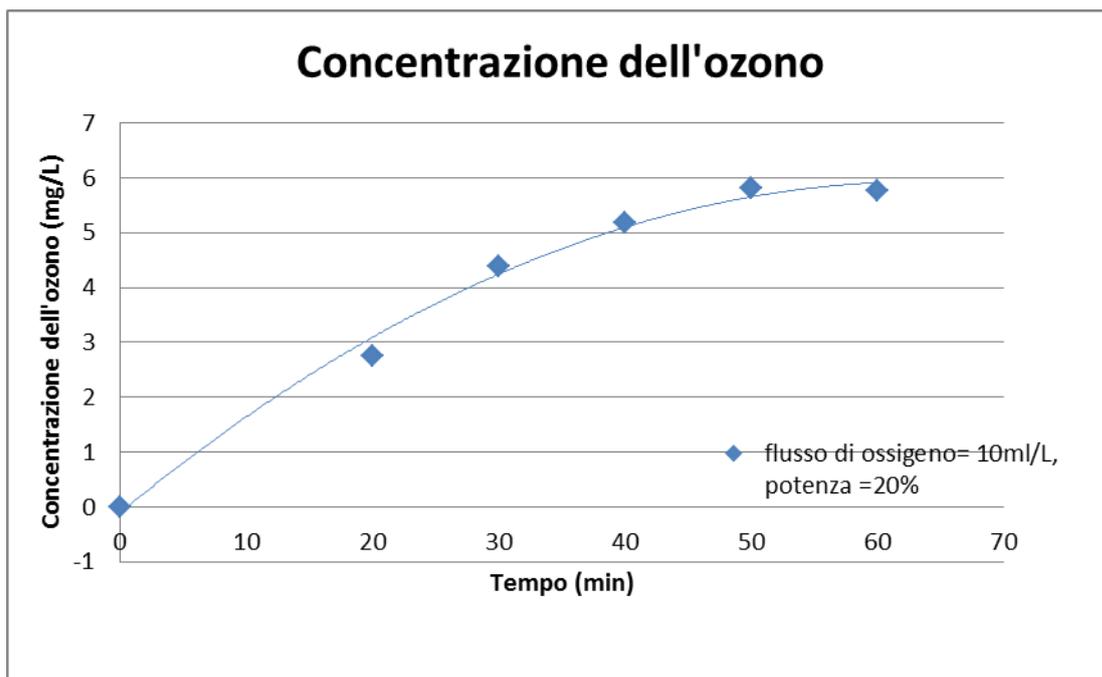


Figura 5.3 Andamento della dissoluzione dell'ozono prodotto dall'ozonizzatore in acqua demineralizzata al variare il tempo

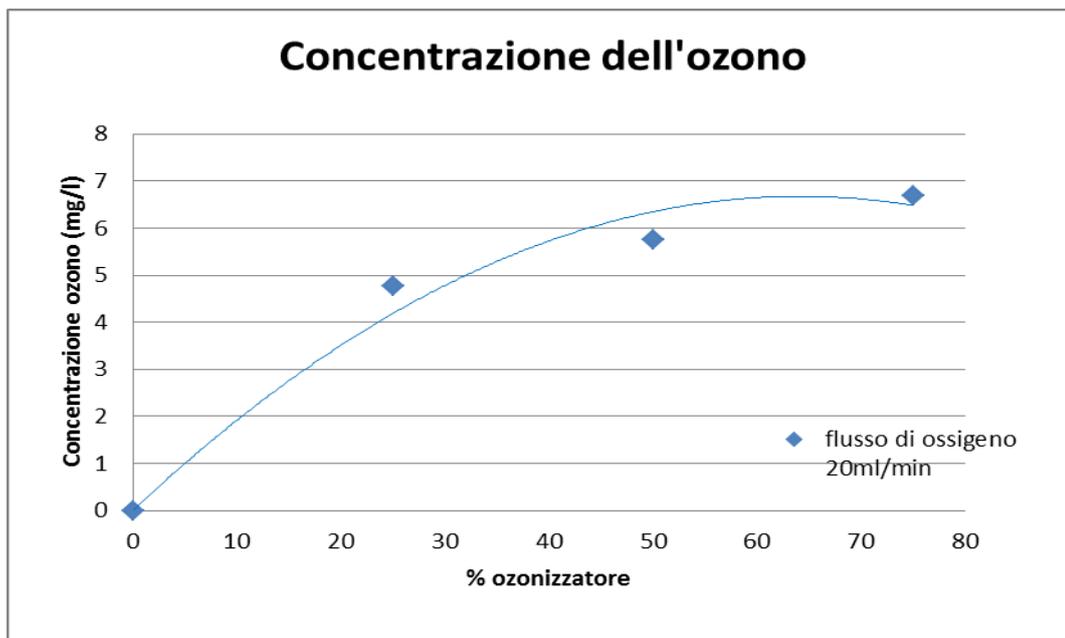


Figura 5.4 Andamento della concentrazione dell' Ozono in acqua demineralizzata al variare la potenza dell'ozonizzatore

5.4 Quantum Foto-Radiometro

Il quantum Foto Radiometro utilizzato è della compagnia Delta Ohm modello HD 9021. La sonda è della Delta Ohm Modello HD 9021 UV-A e UV-B, le specifiche tecniche si trovano nella tabella 5.8

Abbiamo misurato l'intensità della radiazione alla quale è stato sposo il processo fotocatalitico, e ozono fotocatalitico cioè il flusso di radiazione elettromagnetica che investe la superficie per unità di area.

Specifiche Tecniche	QUANTUM - FOTO - RADIOMETRO-HD 9021
Luminanza:	Campo di misura da 0 a 1999x103 candele/m2.
Precisione strumento:	±0,1 rdg ±1 digit riferito alla temperatura di 25°C ±5°C.
Precisione sonde:	Radiometrica ±4%., Fotometrica ±5%.
Linearità:	±1%.
Risoluzione:	≤200 = 0,1 : ≥200 = 1.
Stabilità:	0,15%.
Deriva dello zero:	±0,05%/°C della lettura.
Temperatura di lavoro:	0-50°C.
Temperatura di magazzino:	-20 +60°C.
Unità relativa:	10-85%U.R.

Figura 5.5 Specifiche Tecniche QUANTUM - FOTO - RADIOMETRO-HD 9021

HD 9021 UVA

Sonda radiometrica per la misura della potenza delle radiazioni, IRRADIANZA, comprese nel campo 315÷400 nm., chiamato UVA, con picco a 365 nm.

HD 9021 UVB

Sonda radiometrica per la misura della potenza delle radiazioni, IRRADIANZA, comprese nel campo da 280 a 315 nm., chiamato UVB, con picco a 312 nm.

HD 9021 UVC

Sonda radiometrica per la misura della potenza delle radiazioni, IRRADIANZA, comprese nel campo da 190 a 280 nm, chiamato UVC, con picco a 250 nm.

Tutti tre con un Diffusore per la correzione secondo la legge del coseno in quarzo. Rango di misura da 10 nano watt/cm² a 200 milliwatt/cm²

6 L'IMPIANTO

Le prove realizzate si hanno effettuato in un impianto come si mostra nella figura 6.1

6.1 I costituenti

L'impianto è costituito dei seguenti componenti:

- Un Foto-reattore Anulare
- Un serbatoio
- Due pompe centrifughe, una per circolazione del fluido e una a voto
- Lampadi UV di 8W, modello TUV 8W T5
- Un generatore di Ozono Certizon C 200
- Un bagno termostato
- Una bambola di ossigeno
- Un regolatore del flusso di ossigeno
- Collegamenti, filtri, unioni,

6.2 Reattore e configurazioni

Il Foto-reattore anulare, è costituito da due tubi di vetro pyrex di differente lunghezza e diametro, le specifiche si trova nella tabella 6.1, posizionati coassialmente uno dentro dell'altro, con una testate di teflon in ogni stremita per garantire la tenuta, distribuzione e la opportune circolazione del fluido, consta de 3 pezzi ingranate fra di loro, ogni pezzi ha la sua funzione: il primo pezzo come supporto del tubo di diametro minore, Nell secondo pezzo, in mezzo ha un bocchello de ingresso e un anello di distribuzione del gas/liquido, oppure un bocchello per la uscita del fluido e collegare i tubi di vetro e il terzo pezzo per sostenere il tubo de diametro maggiore; ogni tubo viene messo nella stremita una giunzione di gomma per garantire la tenuta del fluido. La lampada UV viene alloggiata nell'interno del tubo di minore diametro.

La lunghezza del foto-reattore è considerata come la lunghezza del tubo esterno corrispondente a 265 mm che è la zona che viene illuminata per la lampada.

Abbiamo due diverse configurazione: 1 un unico fotoreattore 2, due fotoreattore messi in serie

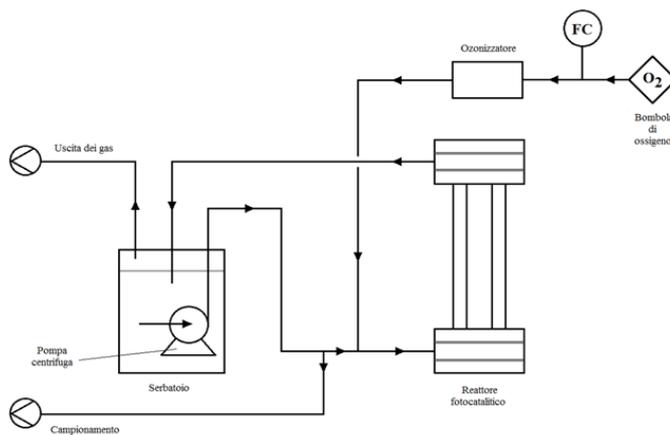


Figura 6.1 Schema del Reattore, e reattore

	Tubo interno	Tubo esterno
Diametro interno (mm)	20	34
Diametro esterno (mm)	24	38
Lunghezza (mm)	375	265

Tabella 6.1 Dimensione dei due tubi del foto-reattore.

Il fluido ha l'ingresso nella parte inferiore del reattore fluendo lungo la sezione anulare tra i tubi ed esce per la parte superiore del reattore.

Questo Foto-reattore viene fissato a supporti metallici per posizionare e fissare.

Il foto-reattore viene smontato ogni volta per realizzare la opportuna pulizia, già che al effettuare le prove, il catalizzatore viene depositarsi in tutte le parti del impianto, questa pulizia si fa con aiuto de spazzolino, ultrasuoni e acqua DEMI

6.3 Serbatoio

Il serbatoio di alimentazione è un recipiente di acciaio inossidabile da resistere alle reazioni ossidative che si danno, ha un volume di 1.5 L. Il recipiente è chiuso con un tappo a pressione che conta con una guarnizione in gomma in anello che garantisce la tenuta; conta con diversi bocchelli per l'ingresso e uscita delle corrente: L'ingresso e uscita della corrente ricircolante, l'alimentazione della corrente gassosa (ossigeno/ ozono), uscita del gas il quale va al sistema di scariche gassose del laboratorio.

6.4 Pompe

Vengono utilizzate due pompe centrifughe messe in serie una fra l'altra, una sommersa nella soluzione contenuta nel serbatoio e l'altra a monte del serbatoio, queste servono per la circolazione della corrente nel foto-reattore.

La pompa centrifuga sommersa nel serbatoio è la pompa Atman PH 500 con girante ad aghi

Caratteristiche tecniche:

Potenza 9 Watt;

Portata massima 490 L/H;

Prevalenza 93 cm.

Dimensioni 45x60x75 mm.

La pompa a monte del serbatoio è una pompa a palette New Jet 800.

Caratteristiche tecniche:

Potenza 9 Watt;

Portata Regolabile da 300 a 800 L/H;

Prevalenza 120 cm.

Dimensioni 15 x 7 x 10 (h) cm.

Queste pompe sono per acquario per uso interno ed esterno, completamente ermetiche, relativamente basso consumo di energia smontabile e di facile pulizia



Figura 6.2 Pompe centrifuge Atman PH 500 e New Jet 800

6.5 Lampada UV

Si ha utilizzato due lampade

Lampada Philips modello TL 8W BLB 1FM Blacklight blue UV-A con le sue dimensione e specifiche nella tabella 6.2, 6.3

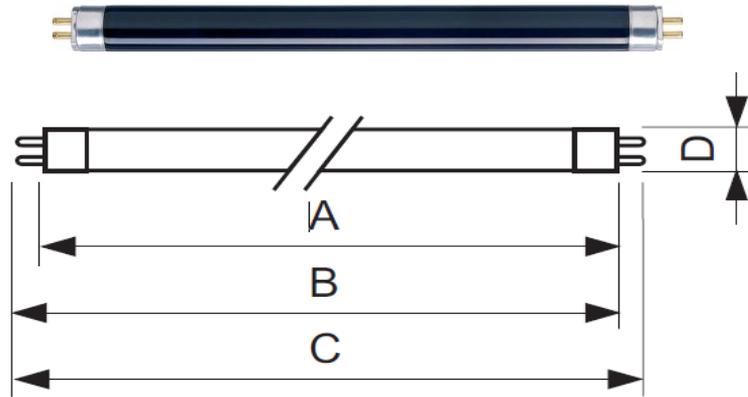


Figura 6.3 Lampada Philips modello TL 8W BLB 1FM 'Blacklight Blue'

Dimensione	Lunghezza
A massimo (mm)	288,3
B minimo (mm)	293
B massimo (mm)	295,4
C massimo (mm)	302,5
D massimo (mm)	16

Tabella 6.2 Dimensioni della lampada Philips modello TL 8W BLB 1FM, modello TUV 8W T5

Specifica	TL 8W (UV-A)	TUV 8W T5 (UV-C)
Tensione (V)	56	56
Intensità di corrente (A)	0.145	0.145
Potenza (W)	8	8
Radiazioni UV (W)	1.3	2.4
UV-B/UV-A (IEC)	0.25%	0.25%
Peso (g)	25.3	25.3

Tabella 6.3 Caratteristiche della lampada Philips modello TL 8W, modello TUV 8W T5

Lampada Philips modello TUV 8W T5

Lampada speciale con alto rendimento di radiazione UV-C realizzati tutto in quarzo trasparente e con la finalità principale della sterilizzazione del ambiente per il trattamento di acqua, Usato in molti processi fotochimici.



Figura 6.4 Lampada Philips modello TUV 8W T5

6.6 Generatore di Ozono

L'ozonizzatore Certizon C200 capaci di produrre 200 mg/h per effetto corona con una potenza di 6W, è un dispositivo atto a generare ozono dall'aria oppure ossigeno puro, ed esso è stato sviluppato particolarmente per il settore acquari e stagni, Utilizzando aria ambiente (umidità atmosferica ca. 40-50%), la resa in ozono si riduce di ca. il 50%. Impiegando ossigeno, tale resa aumenta del 100% (raddoppio).

Il CERTIZON è dotato di un regolatore (potenziometro) . Con esso è possibile impostare in continuo la portata di ozono. A titolo di valore orientativo si consideri, per 100 l di acqua di mare, ca. 10 mg di ozono/ora e per 100 l di acqua dolce ca. 5 mg di ozono/ora.

N° tacca	Intensità dell'ozonizzatore (%)
1	14,29
2	28,57
3	42,86
4	57,14
5	71,43
6	85,71
7	100,00

Tabella 6.4 Graduatoria della Potenza dell'ozonizzatore



Figura 6.5 Immagini dell'ozonizzatore Sander Certizon C 200.

6.7 Bagno termostato

Bagno Termostato di circolazione con controllo di temperatura manuale per vasche Adatto per Bagni Termostatici e per termostatazioni routinarie. Morsetto per il montaggio su vasche con spessore fino a 26 mm. La profondità di immersione è di circa 16 cm.

6.8 Prove di tenuta

Si monta l'impianto, si mette nel serbatoio 1L de acqua Demi e chiudiamo il sistema, si mette in marcia le pompe una dopo l'altra e si verifica che non si disperda il fluido per nessuna giunzione del circuito e nel foto-rattore, si lascia per un tempo accurato in circolazione (+-10 min.) per essere sicuri che resista alle condizione di esercizio, posteriormente si apre il sistema e si svuota il acqua del serbatoio e si fa passare una corrente di aria per fare uscire il liquido rimanente e secare l'impianto.

7 METODOLOGIA SPERIMENTALE

Il nostro obiettivo è la valutazione della degradazione del Fenolo e la sua mineralizzazione nei diversi processi Ozonizzazione, Fotocatalisi e il effetto sinergico di questi due, avendo come variabile indipendente: la concentrazione del catalizzatore, concentrazione del ossigeno, concentrazione del Ozono riferito a la potenza di generazione, volume del foto-reattore, realizzando le tre prove alle stesse condizione.

7.1 Preparazione della soluzione reagente

Si ha preparato 1 litro de una soluzione di fenolo di 1 mM facendo la dissoluzione de una soluzione madre anteriore mente preparata de 10 mM, si è pesato diossido di Titanio Degussa P25 il quale viene aggiunta posteriormente alla soluzione di fenolo procurando di non disperdere la polvera fina, ottenendo cosi una sospensione che viene messa per 10 min. a trattamento ultrasuoni per rompere i possibile agglomerazione formati del diossido di Titanio

7.2 Procedura sperimentale

Le prove sono state realizzate della seguenti maniera:

Prova di concentrazione disciolta di ozono

Si colloca un litro di acqua DEMI nel serbatoio facendo circolare per l'impianto e si fa passare un flusso di ossigeno scelto, accendendo al stesso tempo l'ozonizzatore a una potenza scelta, viene campionato ogni 10 minuti dopo i primi 20 min. trascorsi, la misura si fa nello spettrofotometro valutando la assorbanza relativa alla lunghezza di onda 258nm. Questa misura si deve fare lo più veloce possibile per evitare la decomposizione del Ozono nel campione

Prova di Ozonizzazione

La sospensione e il reagente viene messa all'interno del serbatoio e si chiude il sistema, si fa circolare per l'impianto, se prende il primo campione e iniziando la prova si accende il flusso di ossigeno, dopo 30 min. trascorsi si prende il secondo campione e si accende l'ozonizzatore e si campiona ogni 30 min. per effettuare le analisi nel HPLC e ogni ora per il TOC; ogni campione si preleva e si filtra con un filtro Whatman de membrana PTFE di polipropilene con una porosità di 0.2 μm da un diametro di 25 mm del disco, ritirando cosi i solidi sospeso esistente nei campioni per la sicurezza degli strumenti.

Prova di Fotocatalisi

La sospensione e il reagente viene messa all'interno del serbatoio e si chiude il sistema, si fa circolare per l'impianto e si prende il primo campione e iniziando la prova si accende il flusso di ossigeno, dopo 30 min. trascorsi si prende il secondo campione e si accende la lampada UV e si campiona ogni 30 min. per effettuare le analisi nel HPLC e ogni ora per il TOC; ogni campione si preleva e si filtra con un filtro Whatman de membrana PTFE di polipropilene con una porosità di 0.2 μm da un diametro di 25 mm del disco, ritirando così i solidi sospeso esistente nei campioni per la sicurezza degli strumenti. Si misura la potenza della radiazione passante nel foto-reattore mediante il foto-radiometro lungo il foto-reattore facendo una media per 10 sec già che è variabile.

Prova Integrata (Ozonizzazione Fotocatalitica)

La sospensione e il reagente viene messa all'interno del serbatoio e si chiude il sistema, si accende le pompe, facendo circolare per l'impianto, si prende il primo campione e iniziando la prova si accende il flusso di ossigeno, dopo 30 min. trascorsi si prende il secondo campione, si accende la lampada UV e l'ozonizzatore, si campiona ogni 30 min. per effettuare le analisi nel HPLC e ogni ora per il TOC; ogni campione si preleva e si filtra con un filtro Whatman de membrana PTFE di polipropilene con una porosità di 0.2 μm da un diametro di 25 mm del disco, ritirando così i solidi sospeso esistente nei campioni per la sicurezza degli strumenti. Si misura la potenza della radiazione passante nel foto-reattore mediante il foto-radiometro lungo il foto-reattore facendo una media per 10 sec già che è variabile.

Per le prove termostatate il serbatoio è venuto sommerso in un bagno a temperatura di 25 °C. Alla fine di ciascuna prova si spegne la lampada UV, l'ozonizzatore, si lascia passare un tempo per la eliminazione del ozono del nostro sistema e si spegne il flusso di ossigeno, le pompe, si smaltisce la soluzione e i campioni prelevati versando nel rispettivo contenitori per lo smaltimento dei rifiuti, si smonta la apparecchiatura per pulire.

Si ha realizzato la misura del attraversamento della radiazione nel passare del foto-reattore, con acqua per valutare la percentuale che si disperde in diverse punti come nelle parete e nel liquido; per le lampade da 13W/m² una media da 10.81 con un 83.15% passante e un 16.85% dispersa, per la lampada 21W/m² una media di 15.35 con un 73, 09 % passante e un 26.9% dispersa.

8 DISCUSSIONE DI RESULTATI

8.1 Degradazione del Fenolo

La cinetica di degradazione del fenolo per fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica è stata studiata a lungo tempo[30,33,38] e si ha trovato che la degradazione ha un comportamento di pseudo primo ordine,[3,37] La equazione 1 descrive la relazione tra la velocità iniziale di degradazione e la concentrazione della specie organiche.

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = -k_{Ph} C_{Ph} \quad (1)$$

Da questa correlazione si può andare a calcolare la costante cinetica della reazione, e così trovare una relazione matematica per ogni andamento nelle diverse combinazioni considerate. Per le prove sono state concepite due configurazioni, la prima di un foto-reattore, circa 120 ml. e la seconda configurazione di 2 foto-reattori di ugual volume messi in serie, tutti due con un volume totale di 1000 ml, si cerca di analizzare i diversi andamenti percorsi nelle reazioni del fenolo al variare delle condizioni operative nei processi di fotocatalizzazione, ozonizzazione e il processo di ozonizzazione fotocatalitica. come si presenta nelle seguenti figure a continuazione.

Il comportamento delle reazioni, può essere di diverse conseguenze d'accordo alla presenza di un largo numero di radicali ossidativi generati, Legrini et. riporta che la degradazione e la mineralizzazione dei composti organici in presenza di ozono segue una alta efficienza intorno al 90 a 99% in corti periodi di reazioni.

Andamento della degradazione del fenolo

Nella grafica 8.1 si evidenzia che al lavorare con una elevata concentrazione dell'ozono (5.67 ml/min.) nelle condizioni operative di flusso di ossigeno 40ml/min. a una potenza del 100% il andamento delle reazioni nell'ozonizzazione e nell'integrato sono molto simili quindi non si evidenzia l'effetto sinergico nel processo integrato e in tutti e due i casi si arriva alla completa mineralizzazione e un 20% degradato per fotocatalisi in una durata di 4.5 ore

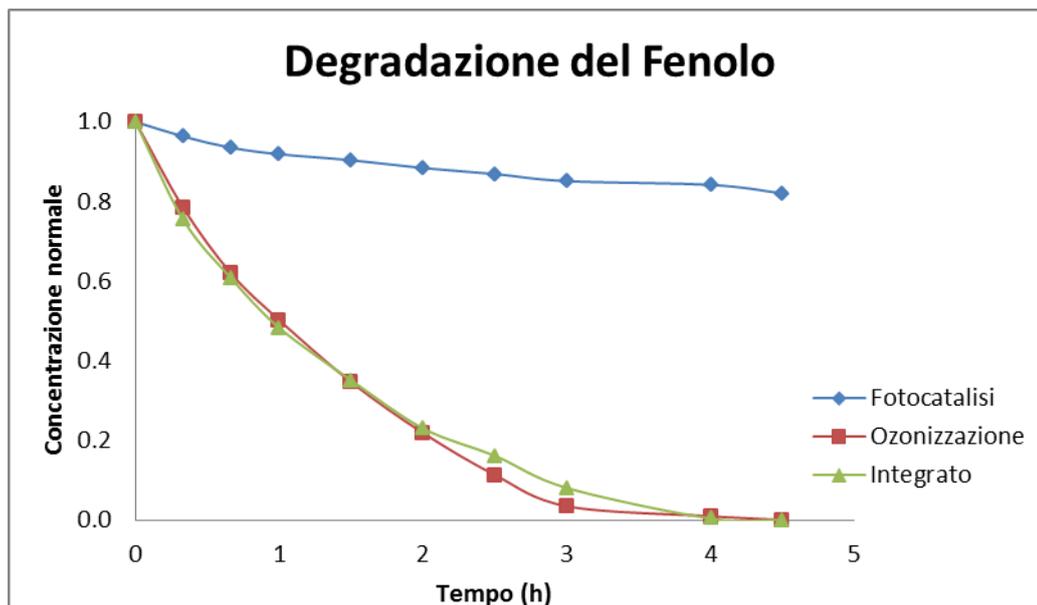


Figura 8.1 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

Nelle condizioni della figura 8.2 la velocità nel processo integrato è superiore degli altri due processi separati, qui si può osservare l'effetto sinergico dei processi, ma ancora non si ottiene un buon fattore di miglioramento, sono stati abbattuti per la fotocatalisi, l'ozonizzazione e l'integrato, 20 %, 63.8%, 76.3 % della concentrazione del fenolo, rispettivamente.

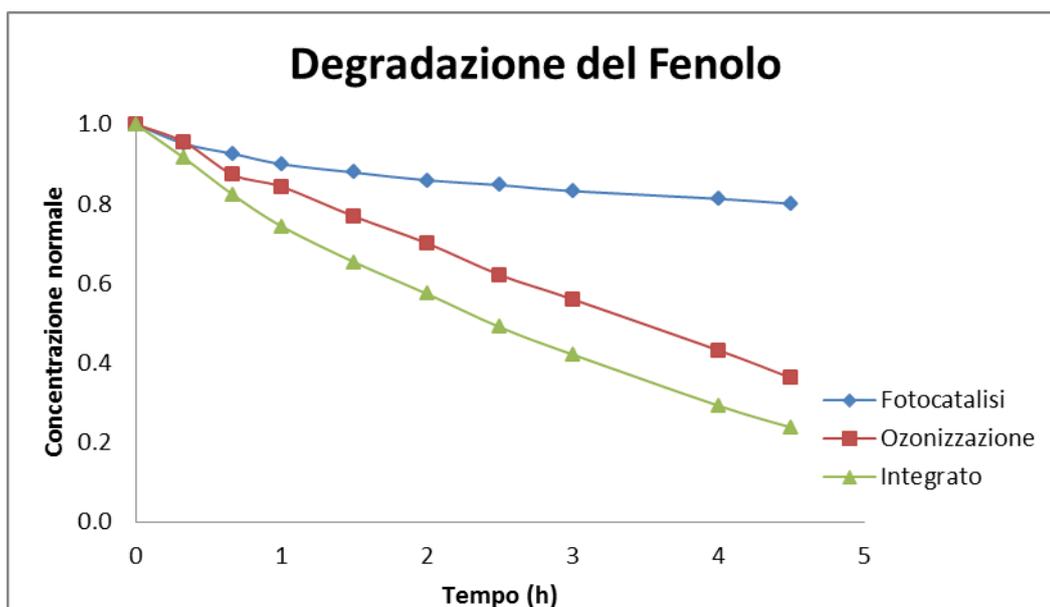


Figura 8.2 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

Nelle prove ripresentate nella figure 8.3, si osserva che con una concentrazione di catalizzatore $[\text{TiO}_2]$ 0.125g/L, Flusso di O_2 15 ml/min., Potenza 20%, conf. 1, la reazione del processo di ozonizzazione tende ad avvicinarsi al processo integrato, ottenendo un basso peso relativo delle reazioni di fotocatalisi e ozonizzazione corrispondente a 0.391, e con un fattore di miglioramento 0.925 evidenziato nella grafica 8.36

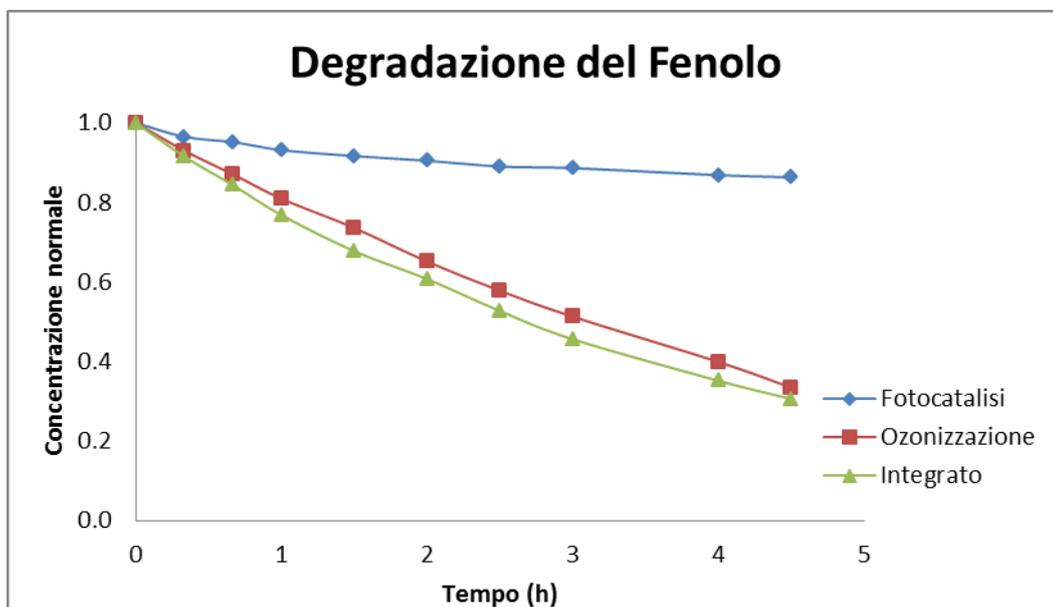


Figura 8.3: Andamento della concentrazione normalizzata in sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1

Nelle condizione, quelle corrispondente della grafica 8.4, è una delle migliore condizione ottenuta si evidenzia un fattore di miglioramento pari a 1.106 e un peso relativo dei processi 1.007, si osserva chiaramente l'andamento del processo integrato è superiore a quelli altre due processi, con una degradazione del fenolo 20%, 38.6%,72.5%, per i processi fotocatalisi, ozonizzazione, integrato, rispettivamente nella fine della prova.

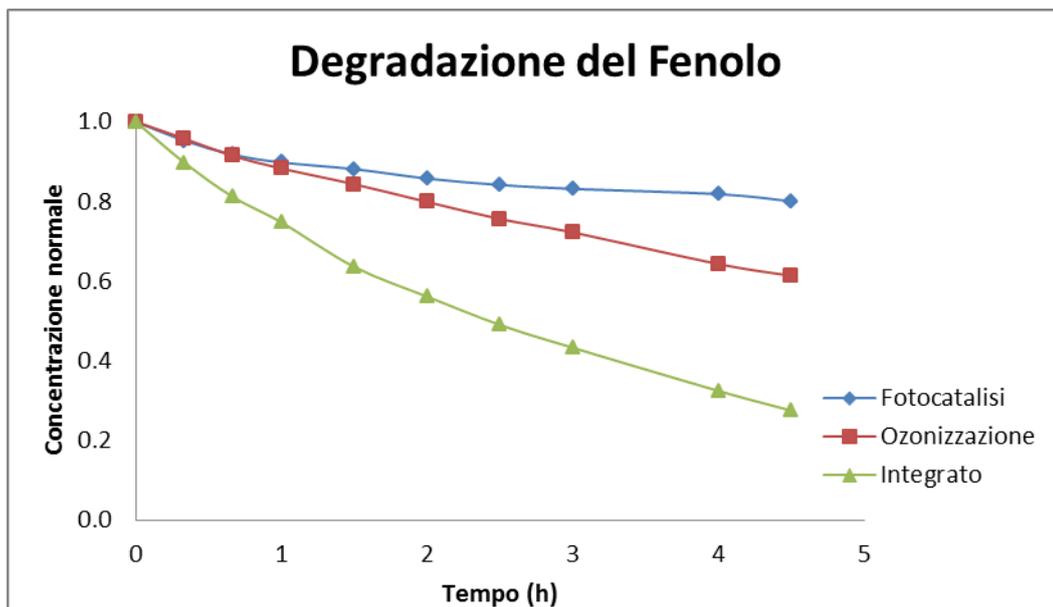


Figura 8.4 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

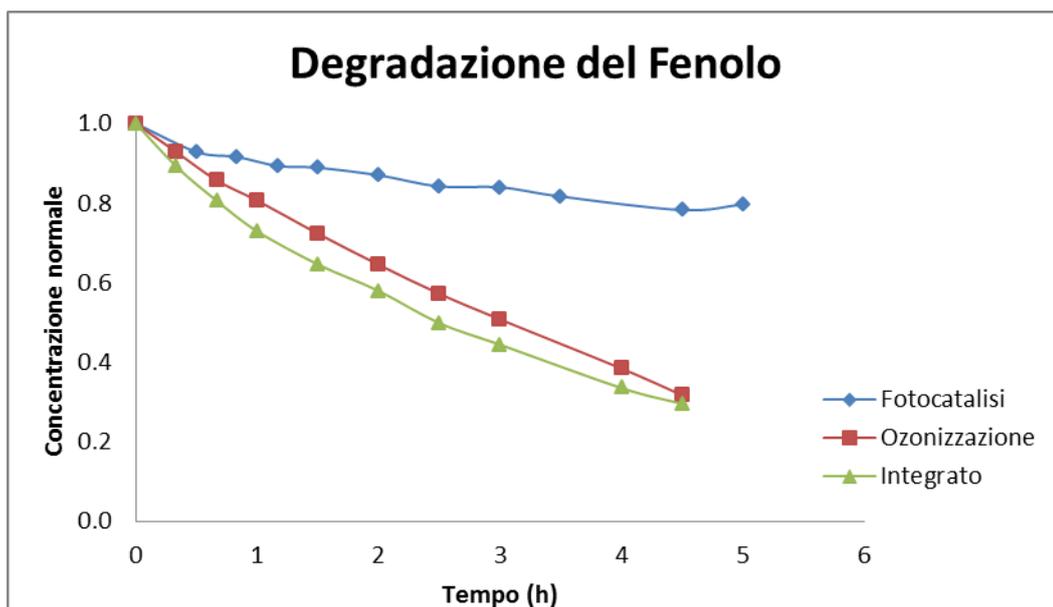


Figura 8.5 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 200%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2

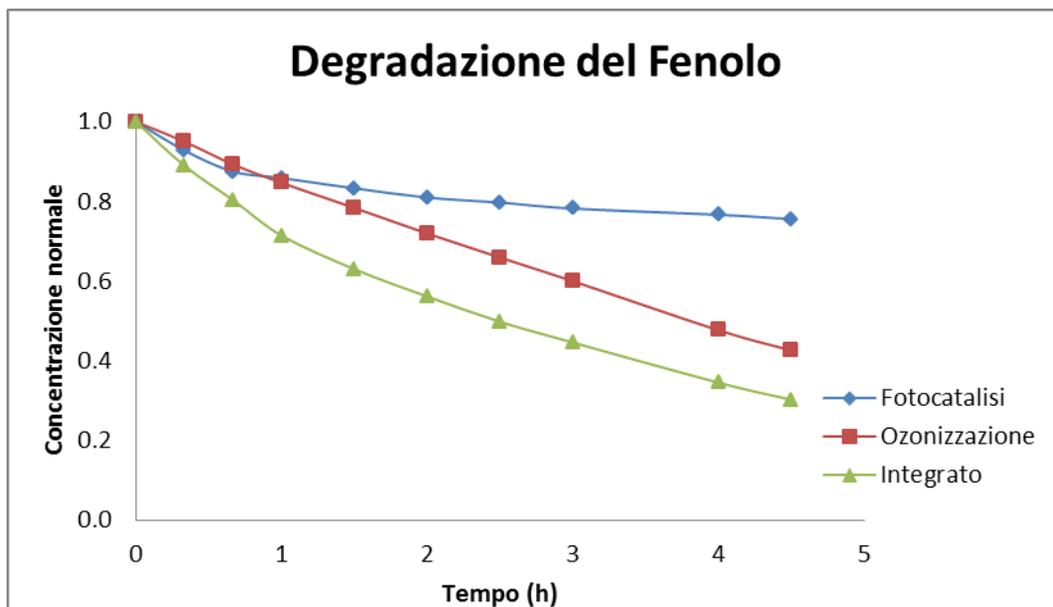


Figura 8.6 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 2, $T=25^{\circ}\text{C}$

Nelle prove corrispondente della figura 8.7 ha un fattore di miglioramento 1.022 è un peso relativo 1.0278, osservando la sinergia nei processi a quelle condizioni operative, nelle prove rappresentate nelle grafiche 8.8 e 8.9 non si mostra un effetto sinergico forte tra i processi

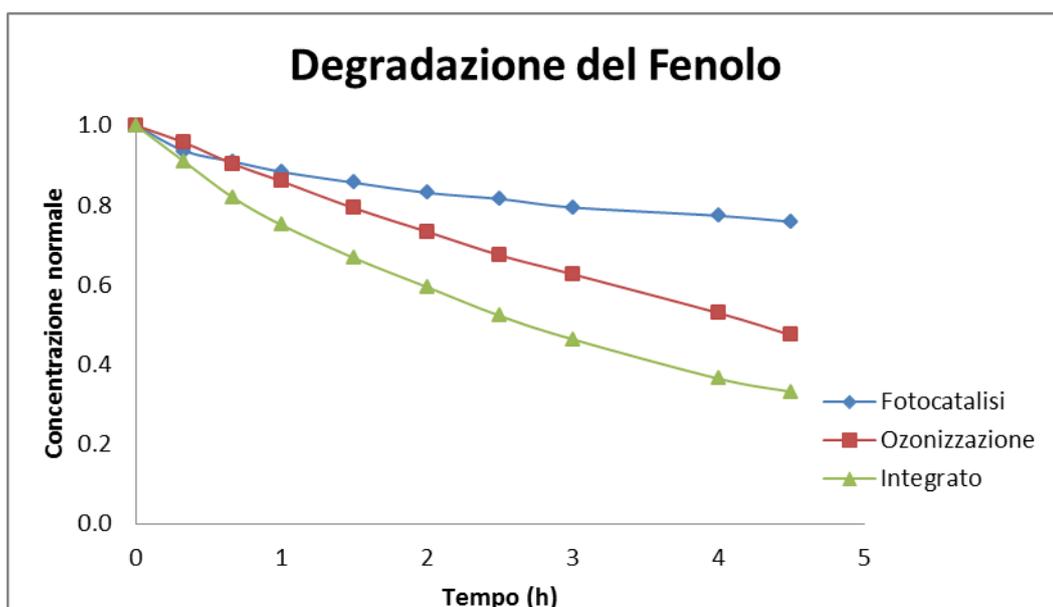


Figura 8.7 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2, $T=25^{\circ}\text{C}$

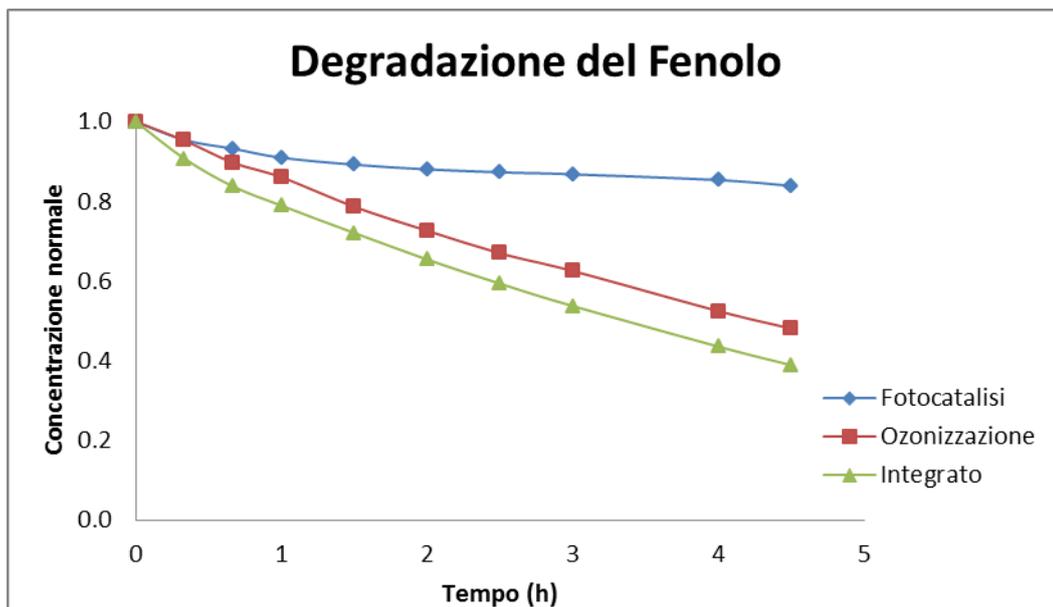


Figura 8.8 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2, T=25°C

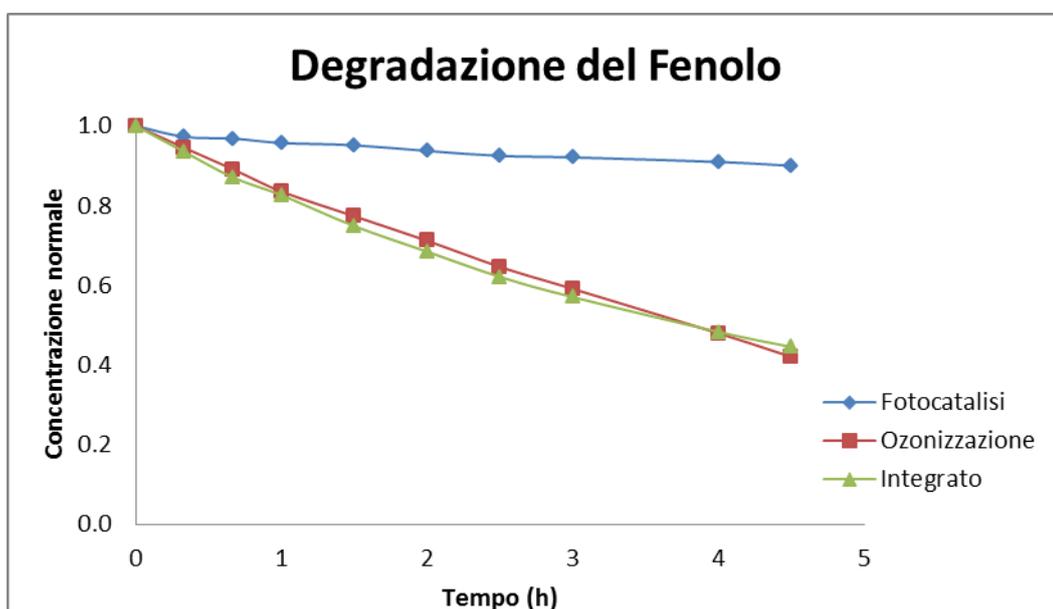


Figura 8.9 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 2, T=25°C

Nella degradazione di fenolo nei diversi processi di ossidazione realizzati alle stese condizioni operative: [TiO₂] 0.25 g/L, flusso di ossigeno di 40 ml/min., potenza 25%, configurazione 1, l'andamento si mostra nella figura 8.10 a continuazione, si trova che la velocità di degradazione nel processo integrato con UVC è molto più veloce delle altre,

questo per la differenza della lunghezza di onda fra il UVC e UVA che viene migliorato a una lunghezza minore

La velocità iniziale nella fotocatalisi UVC è più di 2 volte maggiore alla fotocatalisi UVA, invece nel processo integrato è quasi 5.5 volte superiore alla fotocatalisi UVA e 2,5 volte superiore alla fotocatalisi UVC, il processo di fotocatalisi UVC ha una degradazione maggiore alla fotocatalisi UVA e viene migliorata con il foto-catalizzatore

Dal confronto nei diversi processi, nella degradazione per l'ozonizzazione e l'integrato con UVC, hanno una velocità iniziale maggiore alle altre, nel andamento della reazione nell'ozonizzazione e nell'integrato alla terza a quarta ora della reazione si arriva alla completa degradazione del fenolo, ma fanno diverse corse. Sia preferita la corsa dell'integrato

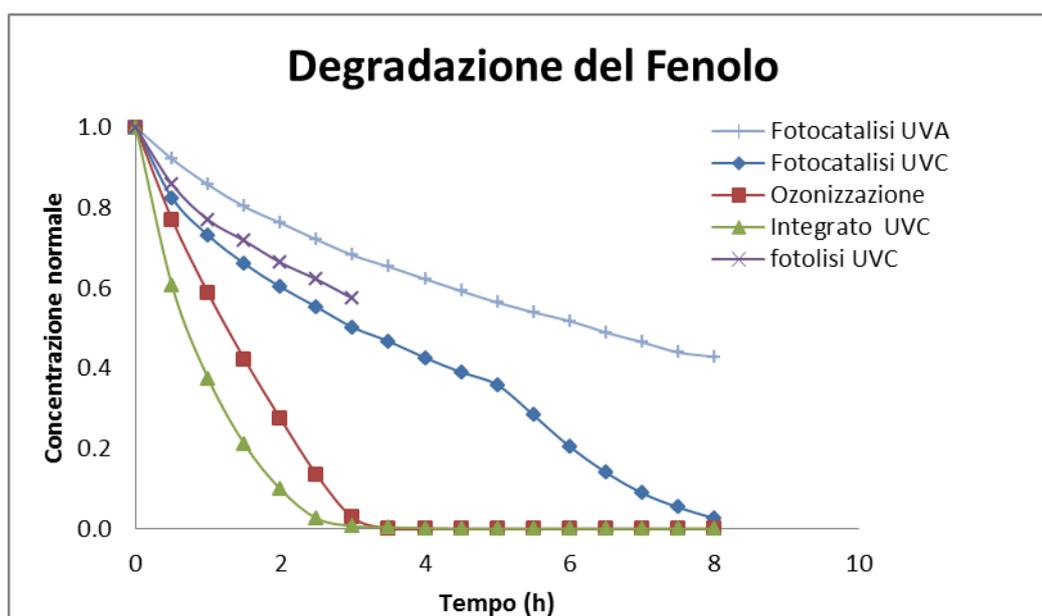


Figura 8.10 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1, T=25°C

8.2 Degradazione del TOC

Andamento della degradazione del TOC

Il comportamento dei dati riportati nella figura 8.11, Si evidenzia che la reazione ha un comportamento lineare nei primi tempi per quasi tutte le prove di fotocatalisi, questo implica che il ordine di reazione è zero anche nelle condizioni più efficienti si osserva una piccola variazione nella pendenza a basse concentrazioni. La letteratura indica che la velocità di mineralizzazione del fenolo è di pseudo ordine zero per i processi [37], su questa informazione si calcola la costante cinetica di reazione

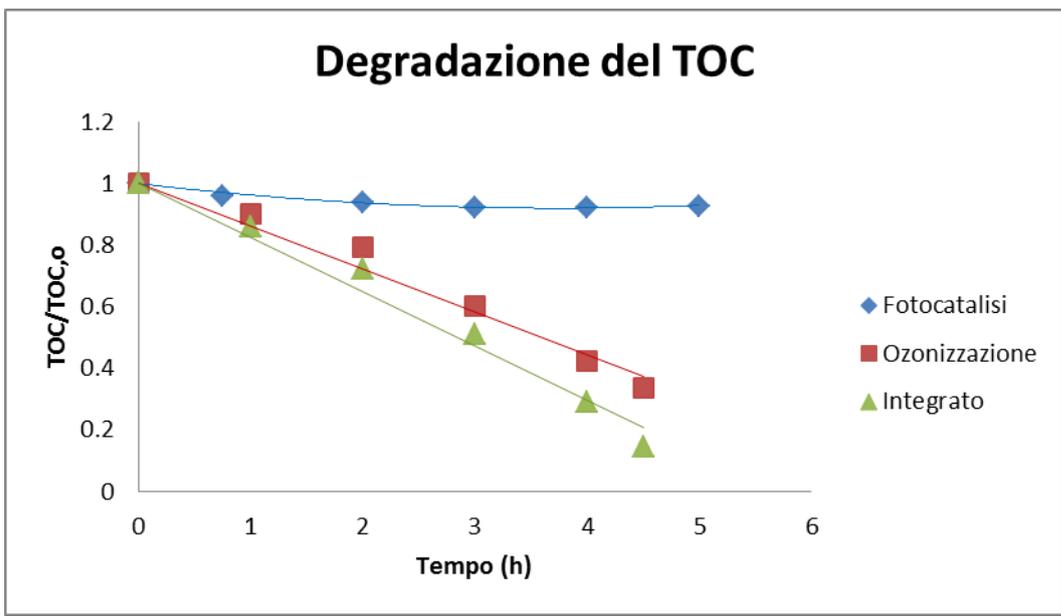


Figura 8.11 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

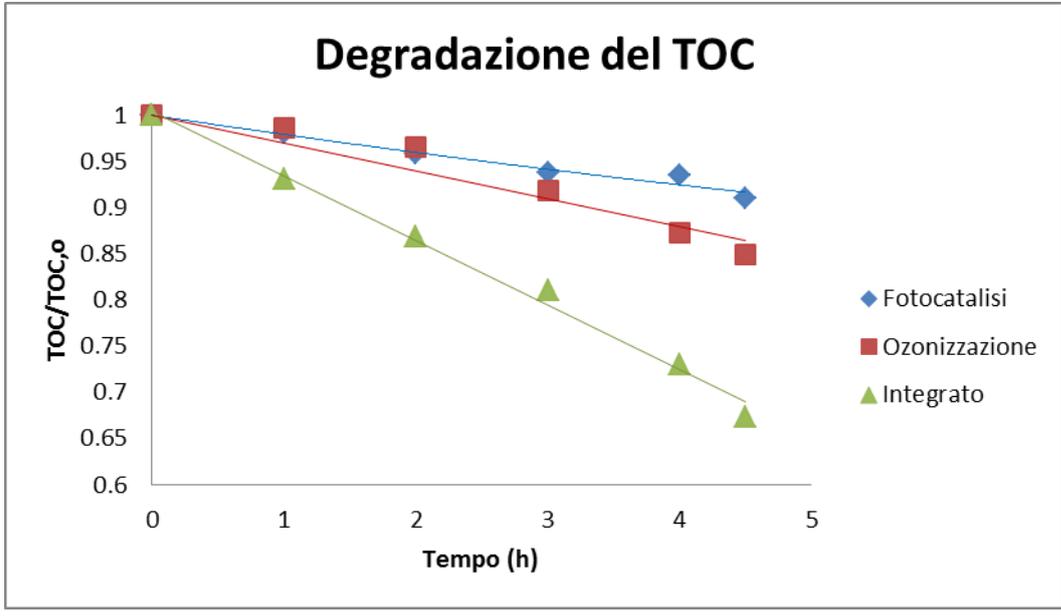


Figura 8.12 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

Degradazione del TOC nei diversi processi alle condizione operative [TiO2] 0.25g/L, Flusso di O2 15 ml/min., Potenza 20%, conf. 1

Nel processo integrato al raddoppiare la concentrazione del catalizzatore trascorsi un tempo di 4,5 ore, si trova una rimozione di carbonio totale 17,57% e 27,31 % rispettivamente visti nelle grafiche 8.12,8.13 Dopo 2 ore viene rimosso il TOC in un 14% per il processo integrato, essendo maggiore alla somma degli altri due 8%

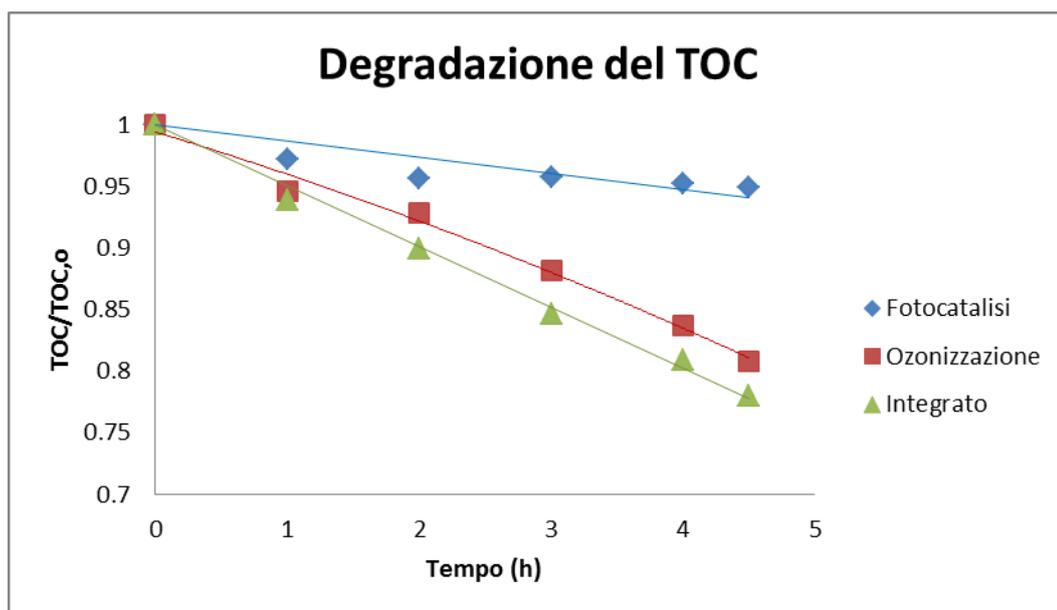


Figura 8.13 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1

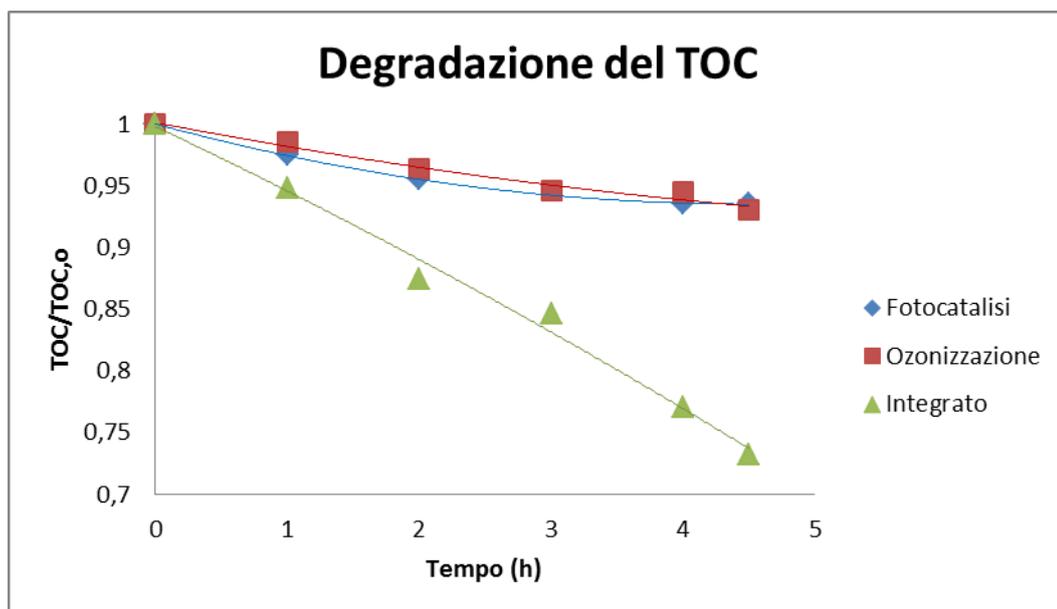


Figura 8.14 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

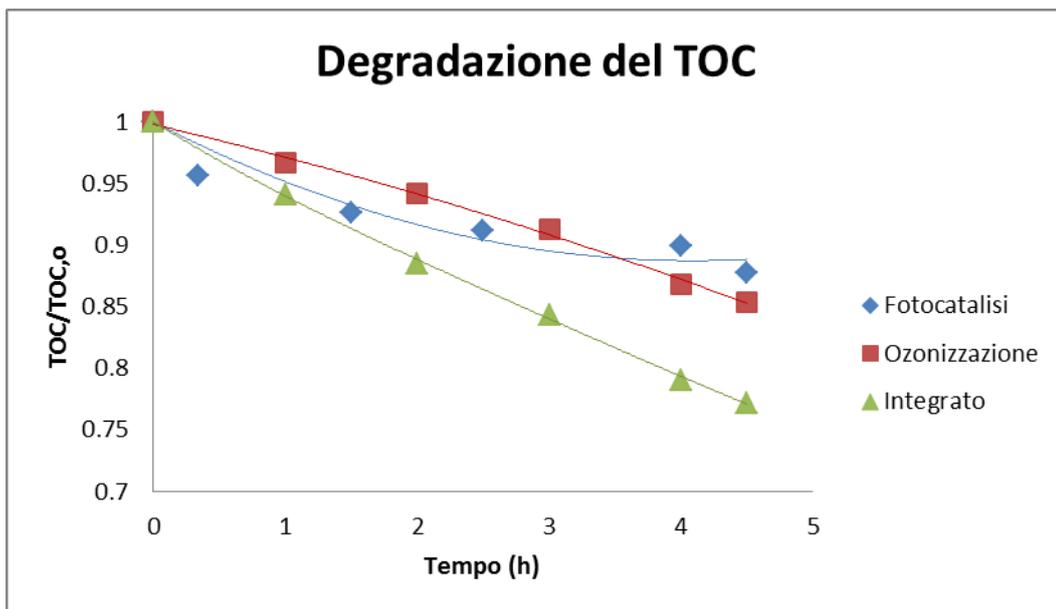


Figura 8.15 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2

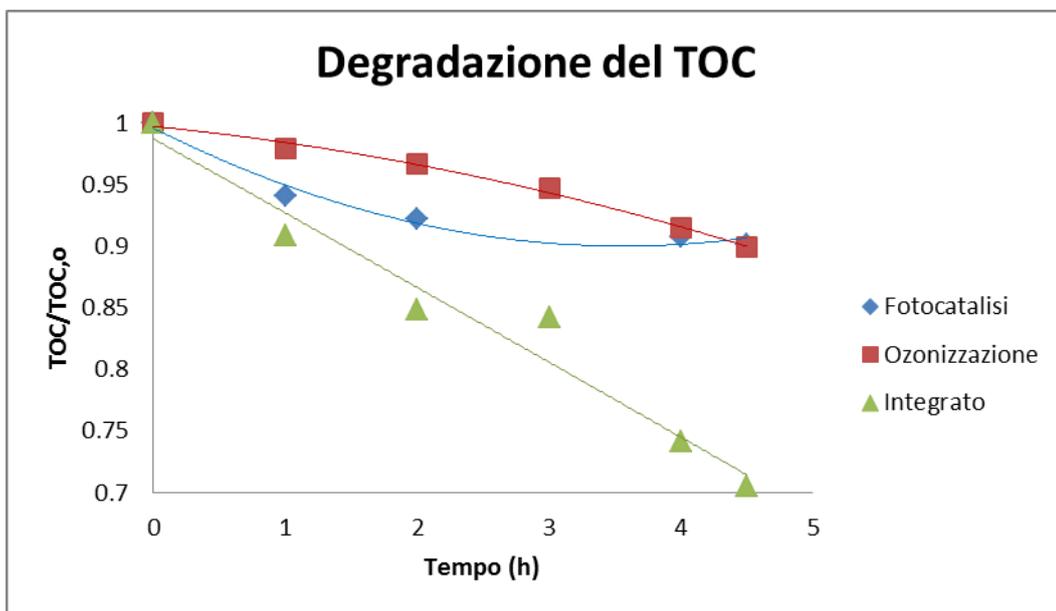


Figura 8.16 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 2

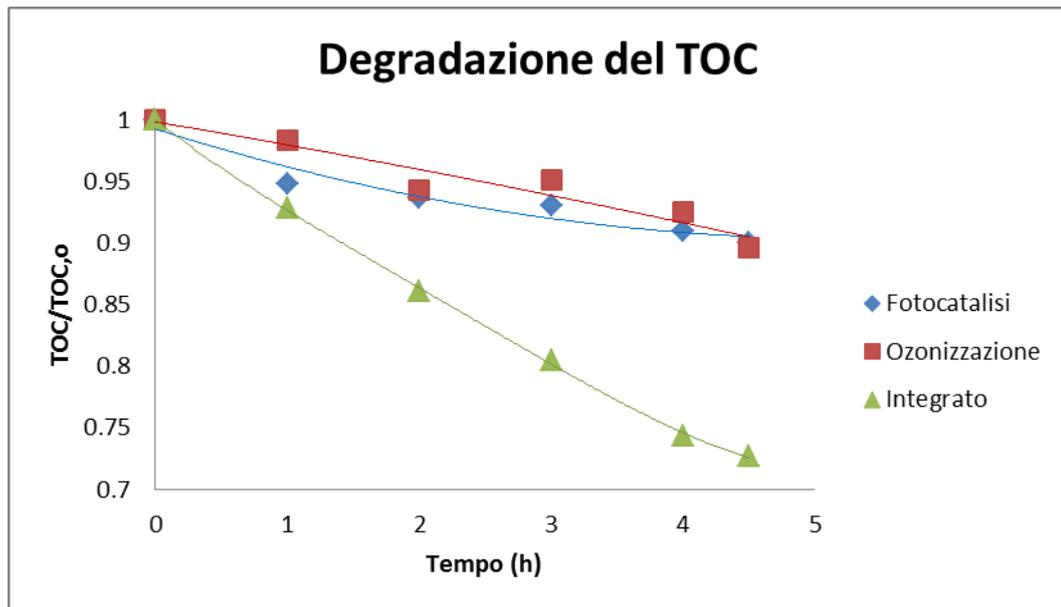


Figura 8.17 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2

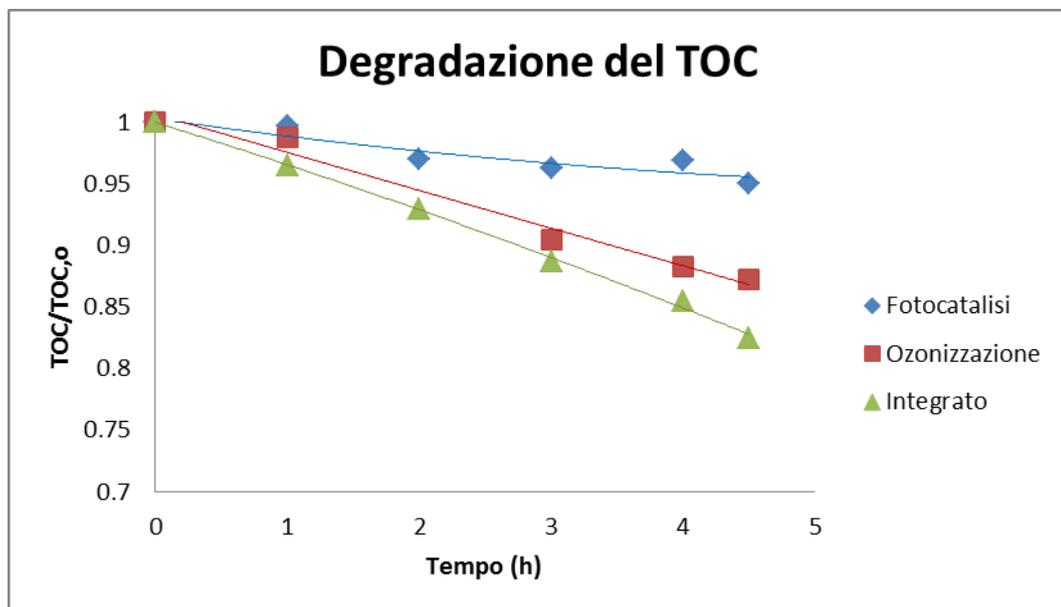


Figura 8.18 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2

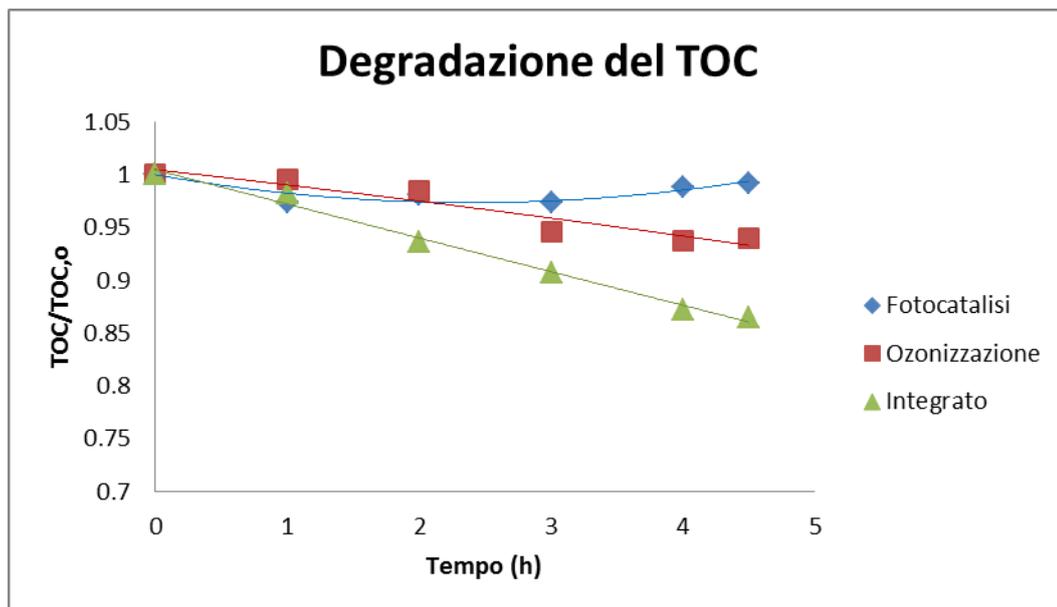


Figura 8.19 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 1

Si può vedere nella figura 8.20, che la velocità maggiore si trova nel processo integrato ozono foto-catalisi con UVC,

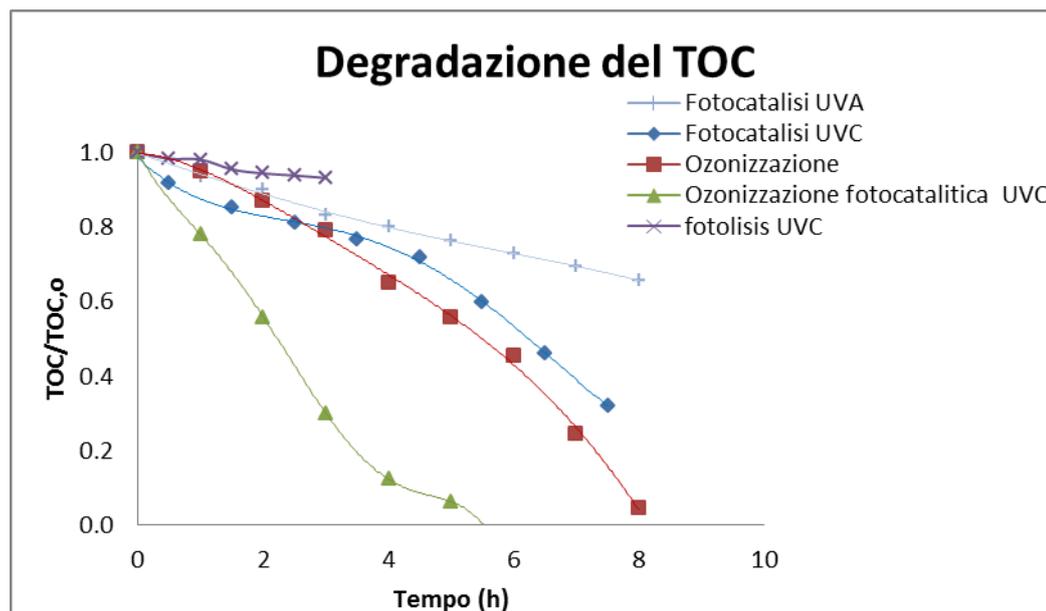


Figura 8.20 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

8.3 Valutazione della influenza dei parametri su la velocità di reazione

Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore nella degradazione del fenolo

Il dosaggio è un parametro importante per fotoreazioni in sospensione perché la fotodegradazione avviene nella superficie del catalizzatore, è la velocità e proporzionale alla superficie del catalizzatore illuminata, che è in funzione della concentrazione iniziale del fenolo l'indice dell'intensità di luce, concentrazione del catalizzatore, coefficiente di assorbimento della luce

Nella variazione del foto-catalizzatore da un 0,125 a 0,25 mg/L alle condizioni di flusso di ossigeno a 15 ml/min., 20% di potenza nell'ozonizzatore, nella configurazione 1, si può vedere nelle grafiche 8.2,8.3 ; la velocità di reazione nel processo di fotocatalisi non si raddoppia ma è migliorata 60% questo sarebbe influenzato dall'efficienza del grado di irraggiamento UVA dall'altra parte il processo di ozonizzazione si riduce 15%, tenendo nel totale un incremento di 10,95%

Posiamo vedere che all'inizio della reazione si ha una maggiore velocità e mano a mano che prosegue varia la pendenza questo è dovuto alla presenza dei composti intermedi formati che entrano in competizione con la reazione del fenolo. Questo stesso effetto si guarda nelle grafiche 8.21

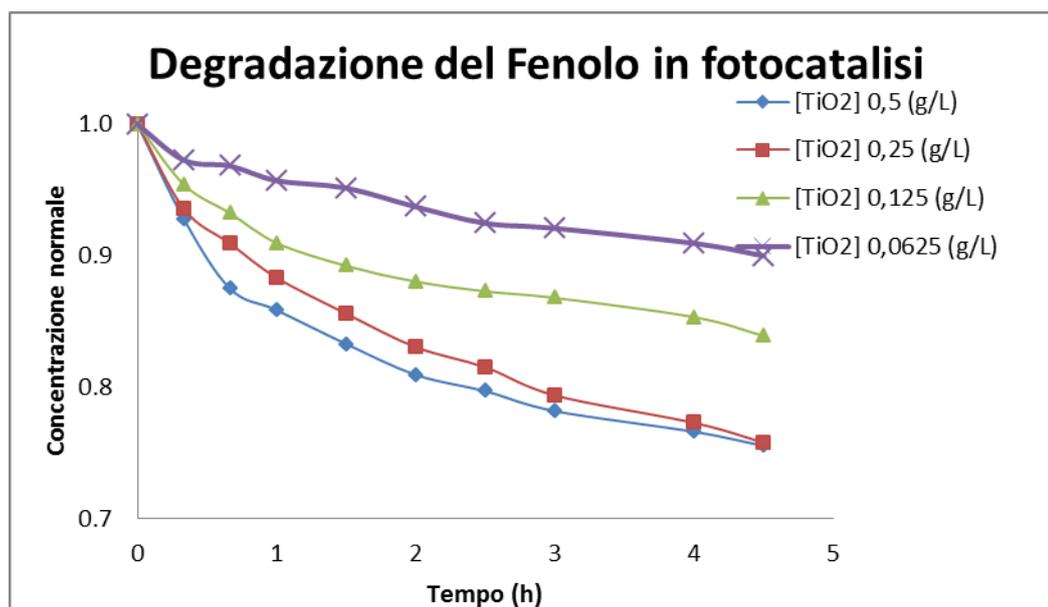


Figura 8.21 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

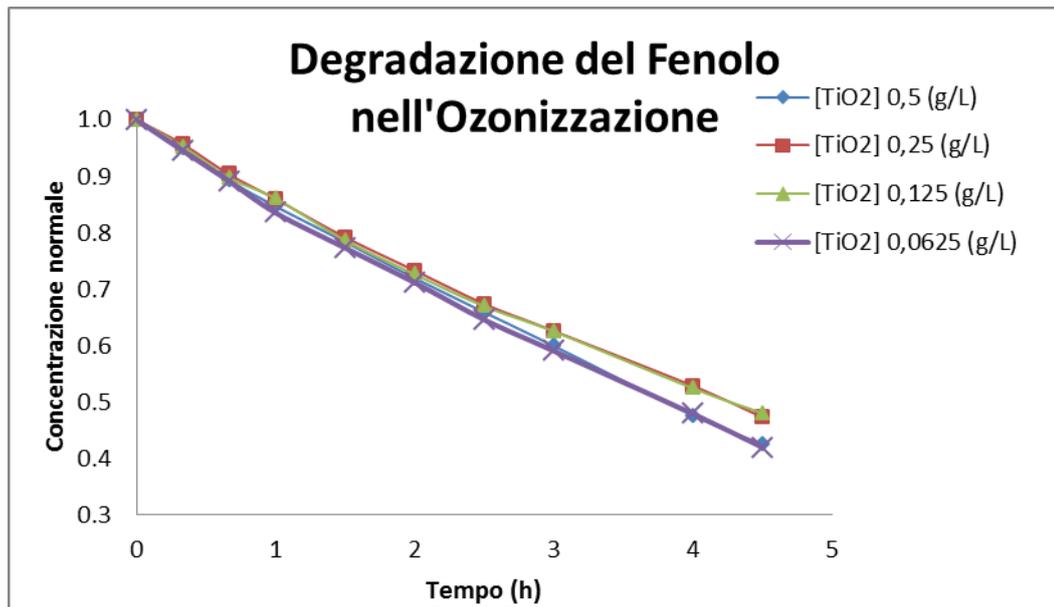


Figura 8.22 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

Nella seconda configurazione nel processo integrato grafiche 8.23 si può vedere che al variare la concentrazione del catalizzatore nelle stese condizione, si trova un migliore spostamento nella degradazione del fenolo alla concentrazione di 0,25 g/L di TiO₂

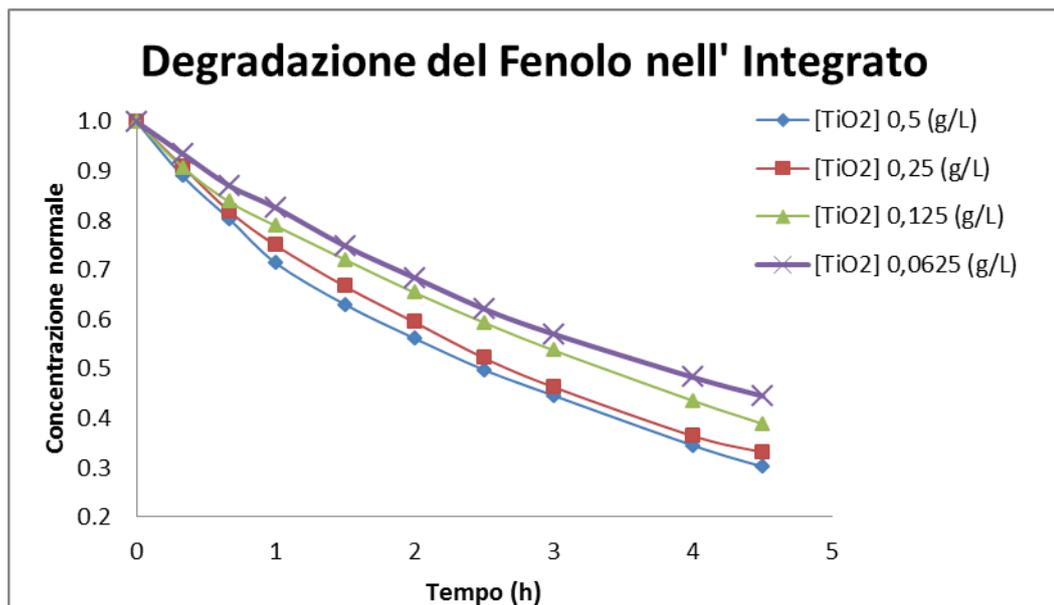


Figura 8.23 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

Effetto del flusso di ossigeno nella degradazione del fenolo

D'accordo ai principi della velocità d'ossidazione nei fori, deve essere equilibrato per la velocità di riduzione degli elettroni generati, reazione per ossidazione o per riduzione, può essere la velocità di governo sia. L'accumulo di elettroni possono anche comportare

una aumento della reazione di ricombinazione elettrone lacuna, diminuendo la ossidazione nei fori, per questo motivo l'eccesso di elettroni fotogenerati deve essere rimosso al fine di evitare la ricombinazione

Abbiamo osservato nelle prove di fotocatalisi al variare il flusso di ossigeno da 10,15,40 ml/min., nelle stese condizione operative nella prima configurazione, con concentrazione del [TiO₂] pari a 0.25g/L, irraggiato con UVA, si ha visto che non abbiamo una forte variazione nella velocità di reazione nel processo integrato, vuole dire che la a quelli flussi d'ossigeno non ha una forte influenza nella velocità della reazione .

Al variare il flusso di ossigeno de 15 a 10 ml/min., nella prima configurazione, nelle condizione operative, 0,25 mg/L di catalizzatore e 20 % di potenza nell'ozonizzatore, si ha ottenuto un incremento nel processo di fotocatalisi di un 10,6% migliorando anche il processo integrando pari a 5,6%

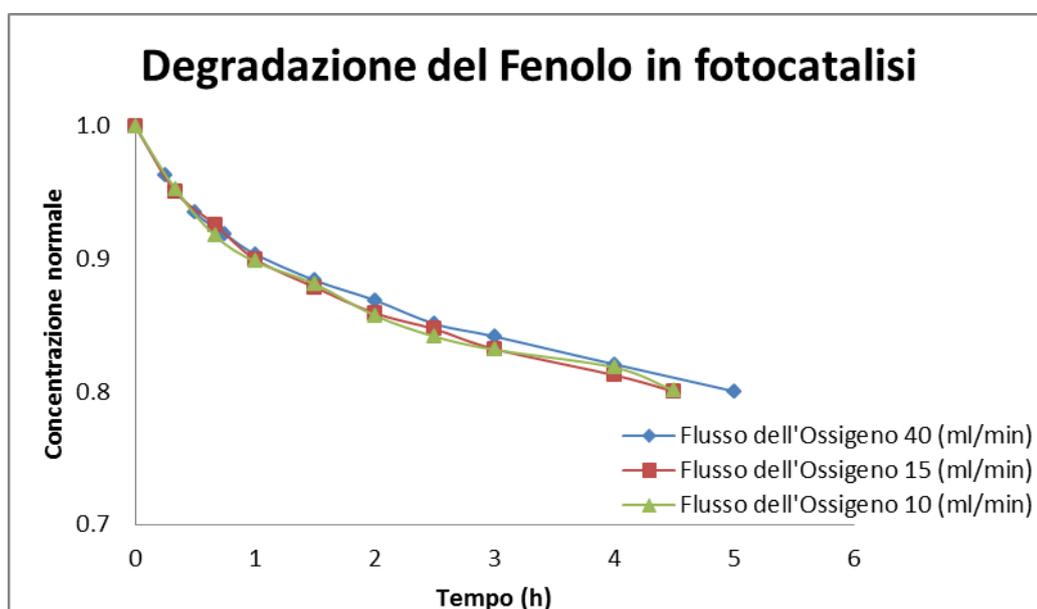


Figura 8.24 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno in fotocatalisi alle condizione operative,, [TiO₂] 0.25g/L conf. 1

Il dosaggio dell'ozono per la ossidazione del fenolo si trova per via sperimentale, anche nella maggioranza dei casi si ha la necessità di qualche mg O₃ /L di soluzione per reagire con il fenolo Nel variare della concentrazione dell'ozono. In funzione del flusso di ossigeno e potenza nell'ozonizzatore, 40 ml/min., 100% pari a 5.676 mg/L; 15 ml/min., 20% pari a 4.99 mg/L; 10 ml/min., 20% pari a 4.896 mg/L ; Riportato nel grafico si osserva che ha un effetto positivo dobbiamo considerare anche l'incremento della concentrazione del Ossigeno sciolto

In queste condizioni e intorno a pH =7, 0.48 mol di fenolo sono degradati per mol dell'ozono

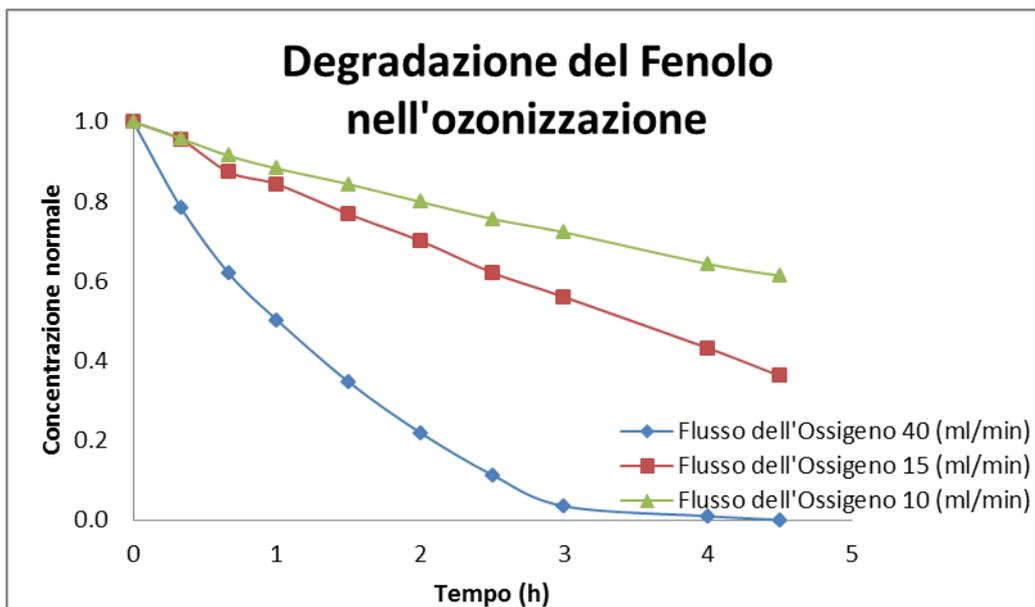


Figura 8.25 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno nell'ozonizzazione alle condizioni operative,, [TiO₂] 0.25g/L, potenza 100,20,20,rispettivamente conf. 1

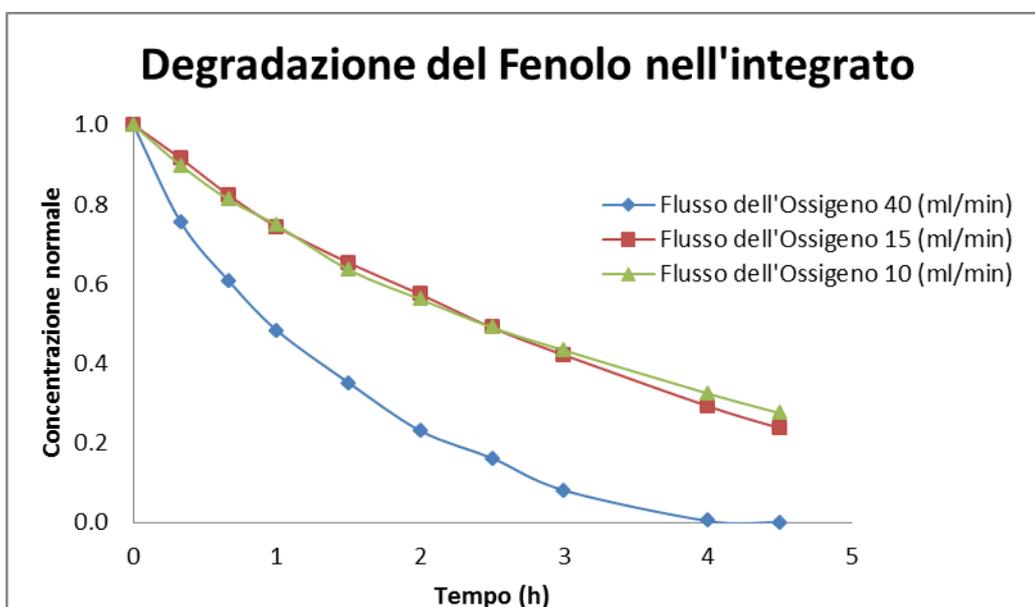


Figura 8.26 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno nell'integrato alle condizioni operative,, [TiO₂] 0.25g/L, potenza 100,20,20,rispettivamente conf. 1

Effetto del flusso di ossigeno nella degradazione del TOC

Si evidenzia che si ha una migliore mineralizzazione a maggiore flusso dell'ossigeno alimentato, dato che il passo dei composti intermedi è più veloce alla mineralizzazione se non viene limitata per la concentrazione dell'ossigeno sciolto nella soluzione.

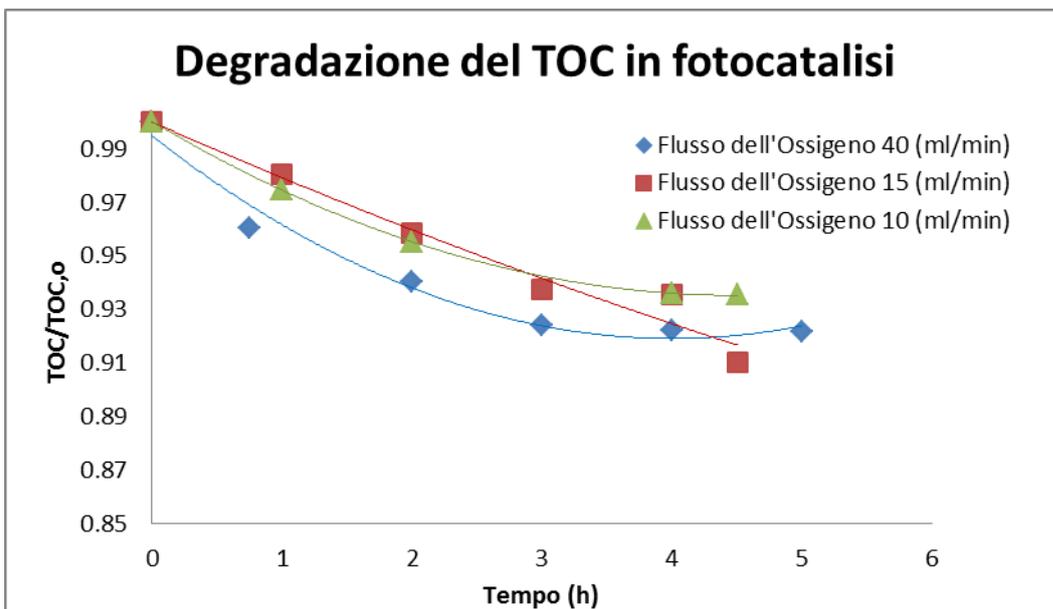


Figura 8.27 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

L'incremento del la concentrazione del flusso dell'ozono

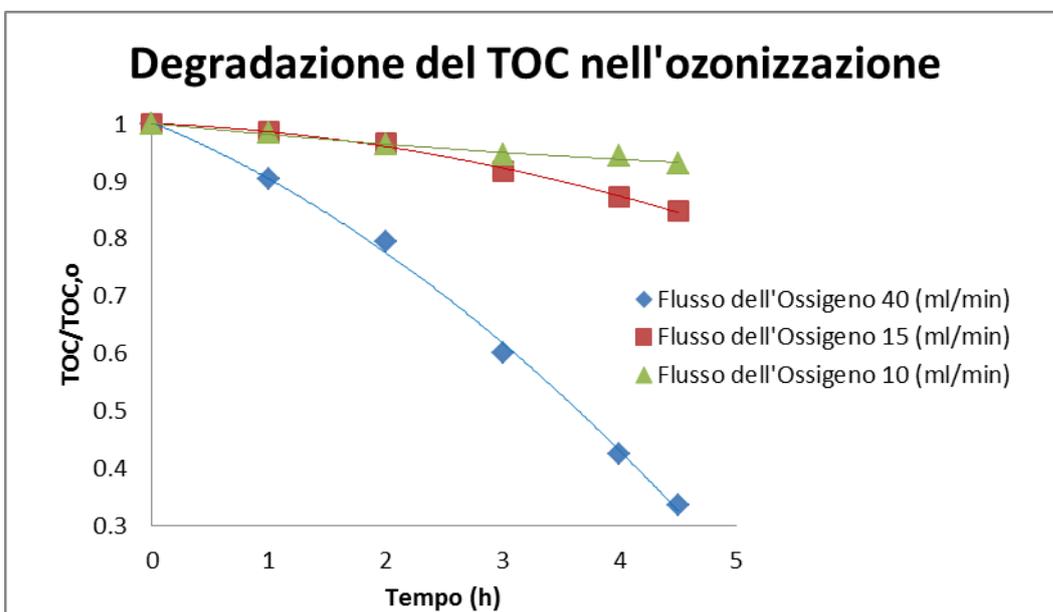


Figura 8.28 Andamento del TOC nei sperimenti di ozonizzazione, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

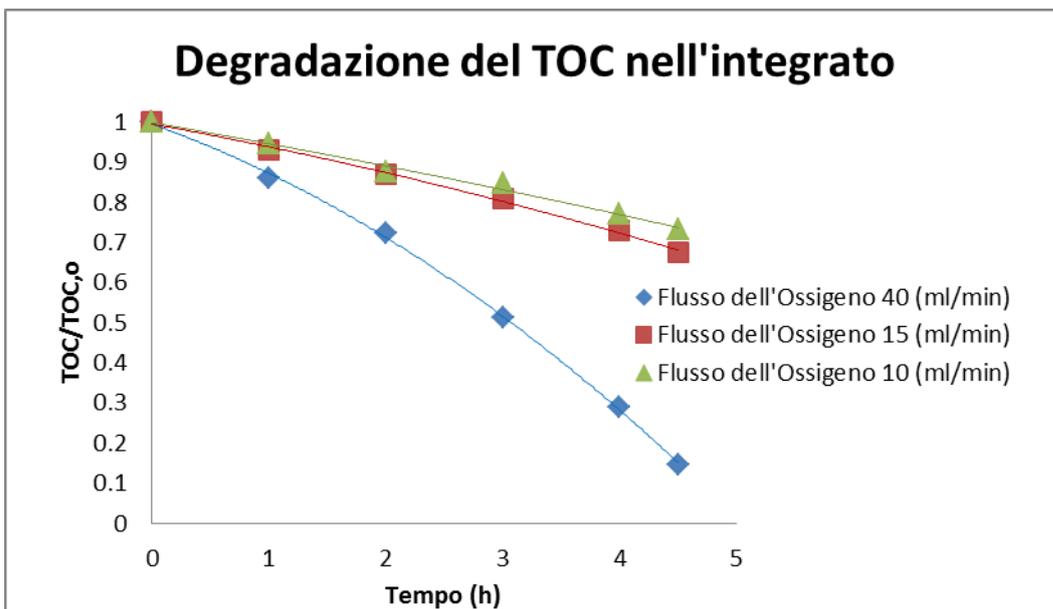


Figura 8.29 Andamento del TOC nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore nella degradazione del TOC

Inoltre l'incremento della concentrazione del foto-catalizzatore causa un incremento nella mineralizzazione

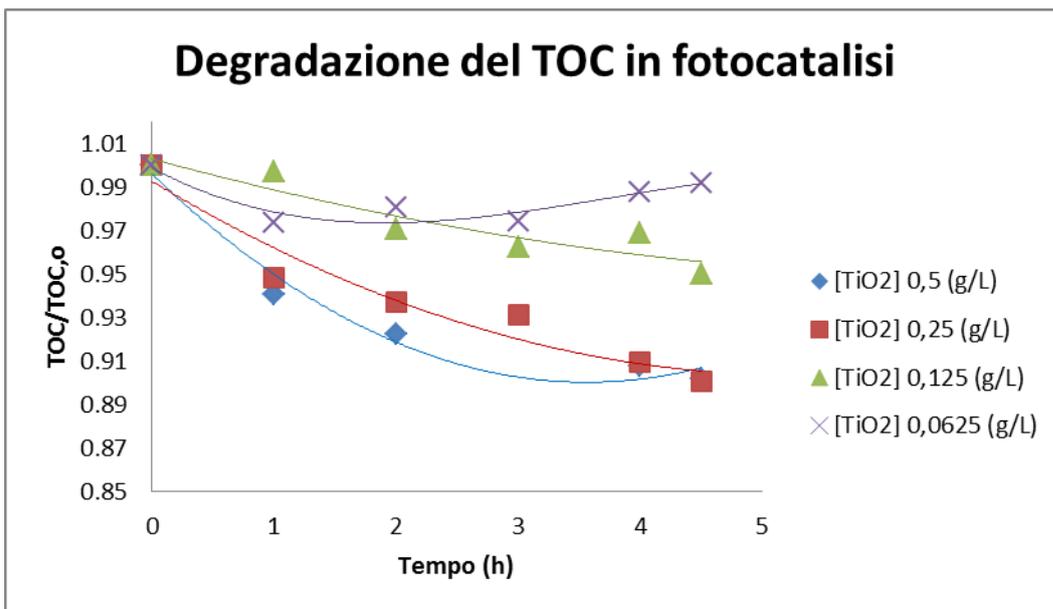


Figura 8.30 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

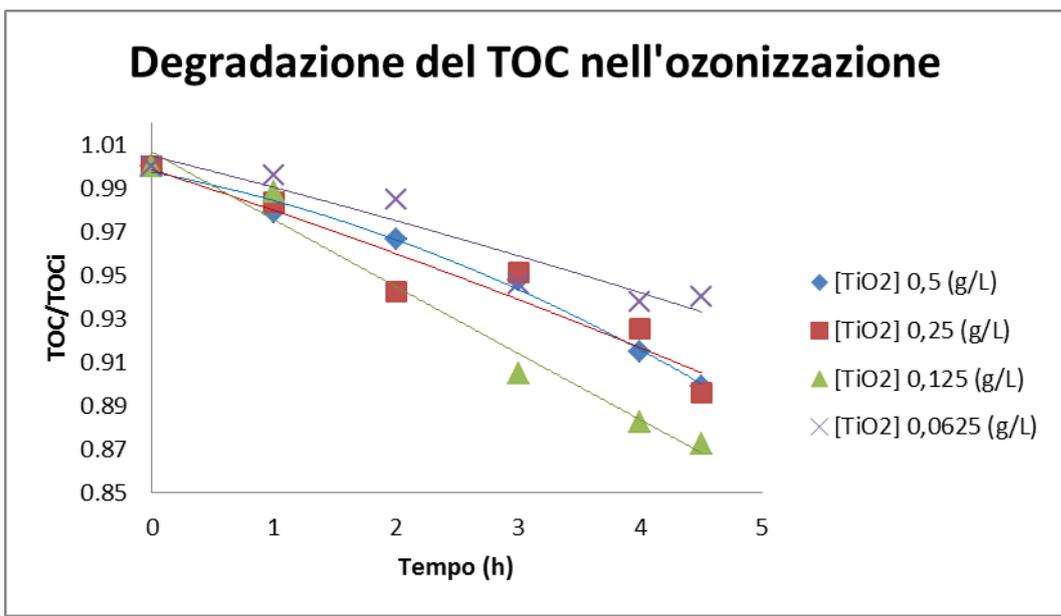


Figura 8.31 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

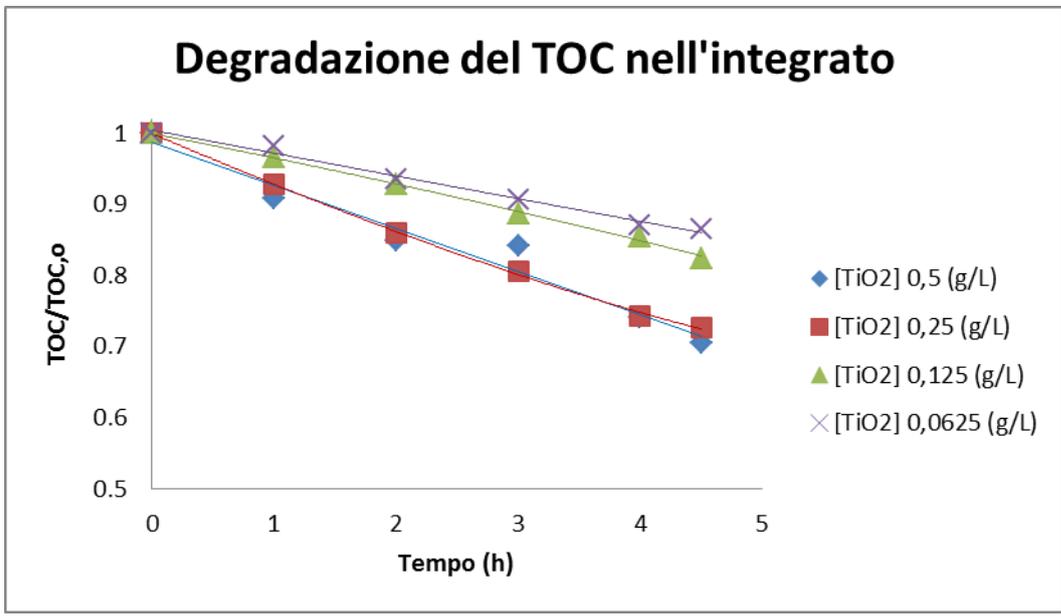


Figura 8.32 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

Guardando le grafiche 8.33 Nella variazione del foto-catalizzatore da un 0,125 a 0,25 mg/L alle condizone di flusso di ossigeno a 15 ml/min., 20% de potenza nell'ozonizzatore, configurazione 1; la velocità de reazione nel processo di fotocatalisi non è raddoppiata ma è migliorata 60% questo sarebbe influenzata dalla efficienza del grado de irraggiamento UVA dall'altra parte il processo di ozonizzazione si riduco 15%, tenendo nel integrato un incremento di 10,95%

Posiamo vedere che al inizio della reazione si ha una maggiore velocità e mano a mano che prosegue varia la pendenza questo è dovuto alla presenza de i composti intermedi formati che entrano in competizione con la reazione del fenolo.

Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore nella velocità di degradazione del fenolo

L'effetto del dosaggio del catalizzatore per le condizone lavorate di flusso di Ossigeno 10 ml/min., potenza 20% nella configurazione di reattori in serie (volume 240 ml.) è una funzione logaritmica ha un massimo torno a 0.75 mg/L foto-catalizzatore, dopo si rallenta la velocità di degradazione del fenolo questo si produce per diversi motivi come agglomerazione del foto-catalizzatore, deposizione nelle superficie del sistema, effetto schermo, cc. riducendo l'area superficiale sposta al irraggiamento e l'efficienza fotocatalitica

Pertanto, qualsiasi foto-reattore deve essere utilizzato sotto la saturazione di livello di foto-catalizzatore (TiO₂) utilizzato, per evitare catalizzatore in eccesso e garantire l'efficiente assorbimento di fotoni. In questo senso, sia di carico del catalizzatore e leggero effetto di dispersione possono essere considerati come una funzione della lunghezza del cammino ottico nel reattore.

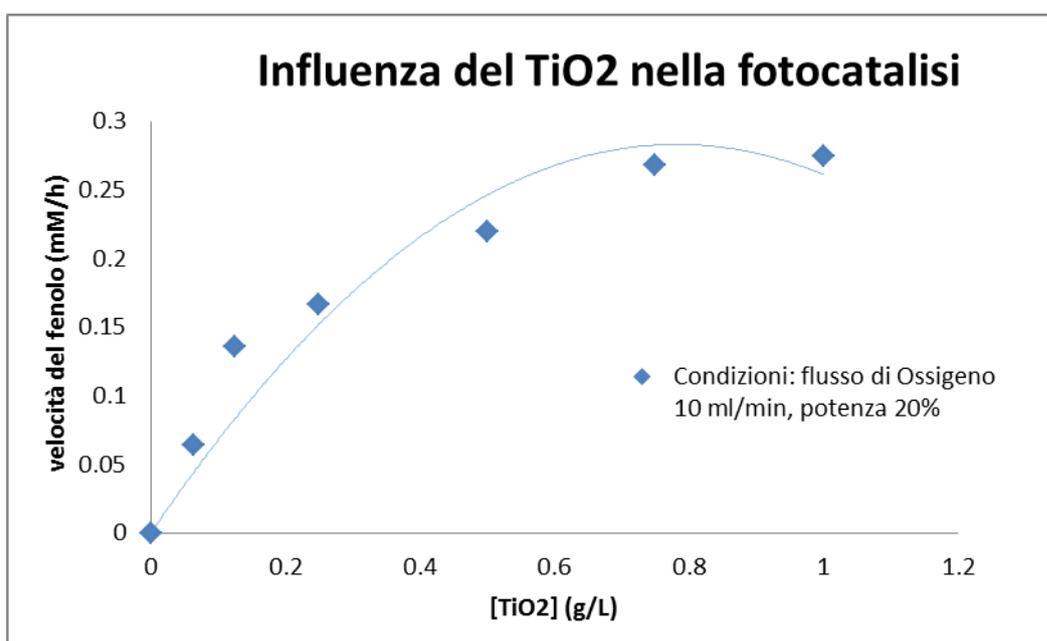


Figura 8.33 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

Nela grafica 8.34 Si osserva che la influenza della concentrazione del fotocatalizzatore nelle prove dell'ozonizzazione no ha una tendenza, quindi la concentrazione con quelle che si lavoro non hanno un effetto significativo sulla reazione nell'ozonizzazione

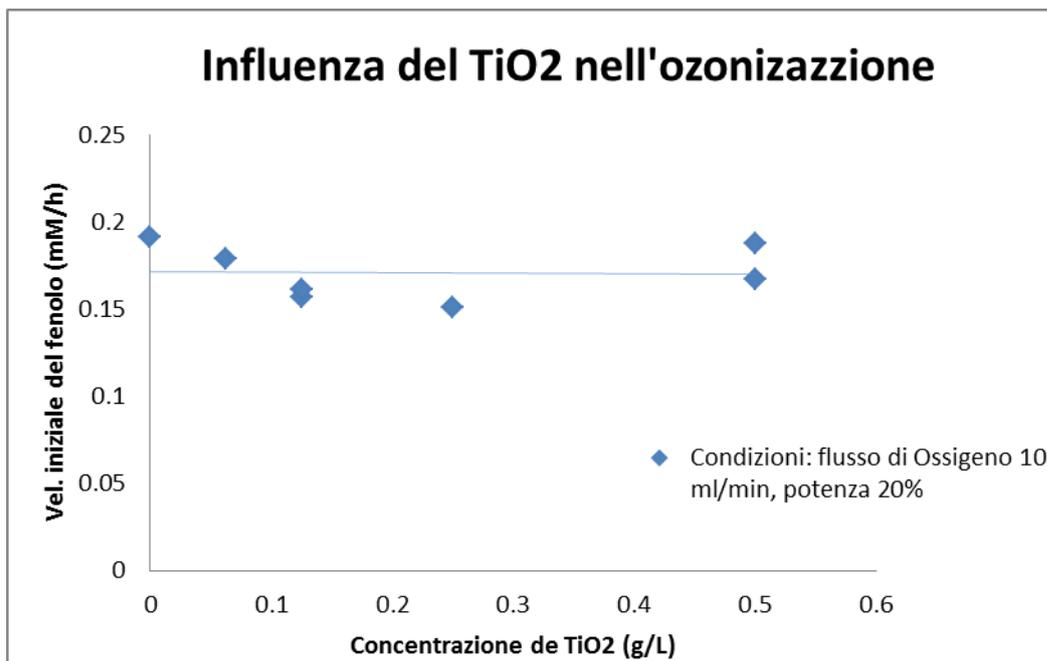


Figura 8.34 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

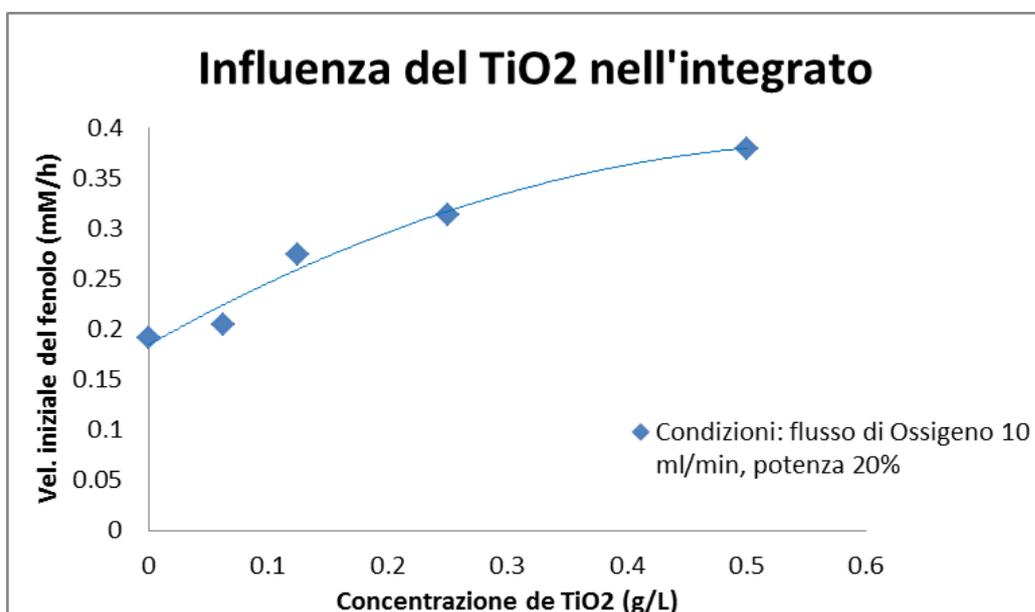


Figura 8.35 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C

L'effetto della sinergia

Dei risultati di diversi prove sperimentali è stato calcolati diversi contributi della velocità di degradazione, della altra parte, quando gli sperimenti singoli ozonizzazione sono state effettuate si deve di considerare i contributi delle reazione diretta e indiretta, il contributo della reazione indiretta diventa molto importante a un pH di 7, invece che per un pH 3, il contributo della reazione indiretta può essere trascurato, in questo caso il contributo della

reazione indiretta può essere calcolato sottraendo la velocità di reazione dell'ozono diretta calcolata a Ph 3 nelle stesse condizione operative alla velocità osservata di degradazione del fenolo nel processo dell'ozonizzazione. In quanto riguarda al contributo fotocatalitico ed evidente l'aumento subito della velocità di reazione indotta quando l'ozono era presente (integrato) rispetto a quello della ossidazione foto-catalitica nelle stesse condizione operative. La massima resa quantica a pH basico neutro quando il ozono sta presente non sta accuratamente calcolata dalla reazione indiretta, sono strettamente collegate alle reazioni che coinvolgono specie foto-generate, così i valori sembrano essere ragionevole, anche si debbono essere prese con cautela, dove il contributo delle reazione indiretta del l'ozono è stata preso come singola ozonizzazione.

Dal altra parte il contributo fotocatalitico deve de essere considerato dovuto a la specie del fotone ossidativi generato h^+ e $\bullet OH$, dalla Eq nel paragrafo 4 inoltre il meccanismo di dell'ozonizzazione diretta e indiretta

Nonostante è chiaro che l'ozono esercita un effetto positivo sulle reazione fotocatalitiche indotte a causa di due fattori principali 1. Atto dell'ozono come accettore d'elettroni 2.formazione di perossido di idrogeno durante la reazione diretta dell'ozonizzazione che reagisce anche come un accettore d'elettroni, sia che porta di una maggiore quantità di radicali idrossile per fotone assorbito e anche ridurre il processo di ricombinazione a una certa misura.

La costante cinetica indicata nella reazione di fotocatalisi del fenolo e la mineralizzazione è incrementa prossimata mente 23 % quando il foto-catalizzatore incrementa da 0.125 a 0,250 g/L , dall'altro la reazione della degradazione del fenolo fu prossimata mente incrementata in 20%.

Il fattore di miglioramento prodotto nell'integrato viene calcolato come segue:

$$Ei = \frac{r_{integrato}}{r_{fotocatalisi} + r_{ozonizzazione}}$$

Si trova un fattore migliore per la condizione operative: configurazione 1 di $[TiO_2]$ 0.25 g/L flusso di ossigeno di 10 ml/min., e una potenza pari a 20% trovando 1.105 ; e anche alle stesse condizione per la configurazione 2 con un fattore di 1.023

Il peso relativo dei processi viene calcolato tra le velocità de foto-catalisi e la velocità dell'ozonizzazione.

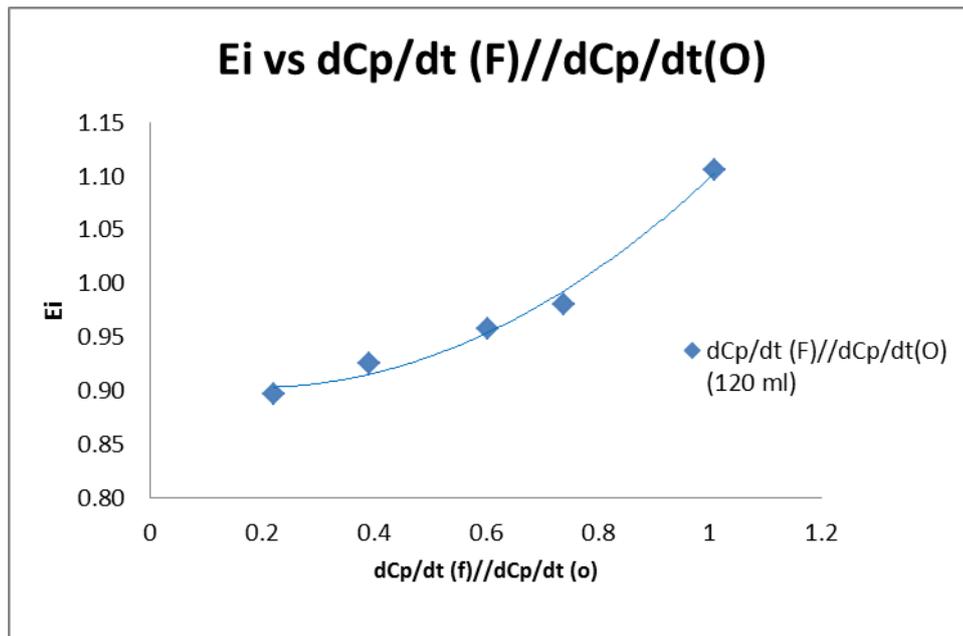


Figura 8.36 E_i vs $dCp/dt (F) // dCp/dt(O)$ conf. 2

8.4 Valutazione del grado di abbattimento degli intermedi

Gli intermedi identificati nei diversi processi di ossidazione si può vedere con qualche eccezione la natura degli intermedi è simile indipendentemente del processo applicato, con eccezione della benzochinone, gli intermedi possono essere raggruppati in tre categorie diverse come polifenolo, tale come resorcinolo catecolo e idrochinone, acido carbossilico insature tale fumarico e acido maleico e acidi carbossilico sature tale come acido glicosidico, acido ossalico . tuttavia le concentrazione degli intermedi variano con il processo di ossidazione applicato

In termini delle formazione con radiazione UV e foto-catalizzatore portano solo a intermedi di polifenoli (l'idrochinone e il catecolo)

Dei dati cinetici disponibili, data la concentrazione iniziale di fenolo, si ritiene che questo composti e alcuni polifenoli vengono rimossi principalmente durante i primi minuti di reazione tramite attacco diretto ozono per sostituzione elettrofila

Il cromatograma della reazione fotocatalitica indica la presenza degli seguenti aromatici organici prodotte nella degradazione del fenolo, sia la idrochinone, la benzochinone e il catecolo identificati e quantificati, si mostra nella seguente figura , chiaramente è indicato questi prodotti formati e consumati nel percorso della degradazione del fenolo

Nel grafico mostra che ha una buona velocita di formazione dell'idrochinone fino al minuto 40 della reazione a partire della quale decresce e si trova quasi costante , la produzione del benzochinone e quasi costante, invece il catecolo arriva a un punto dove non varia la sua concentrazione

La fotoreazione di tutti tre composti seguono un comportamento di primo ordine, quindi la reazione di ossidazione fotocatalitica dei tre composti intermedi sono competitive all'ossidazione del fenolo

Andamento degli intermedi

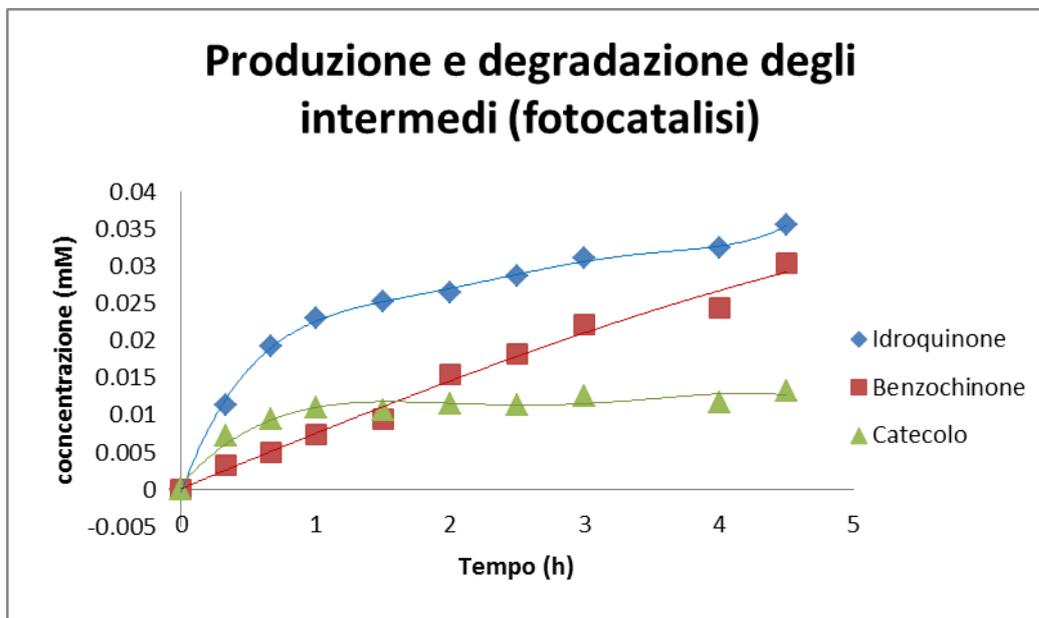


Figura 8.37 Andamento della concentrazione normalizzata in sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1

Nel processo dell'ozonizzazione, che si mostra nella figura 8.37 la distribuzione della produzione e degradazione degli intermedi, il benzochinone è quello che si genera di più, dato che viene favorita per la produzione di più radicali ossidrilici, le continua l'idrochinone che è circa 4 volte inferiore a quello del benzochinone e il catecolo che molte volte non s'individua in queste condizioni, la presenza massima di questi intermedi è in torno a la seconda ora, si evidenzia che la velocità di produzione è relativamente superiore alla sua degradazione

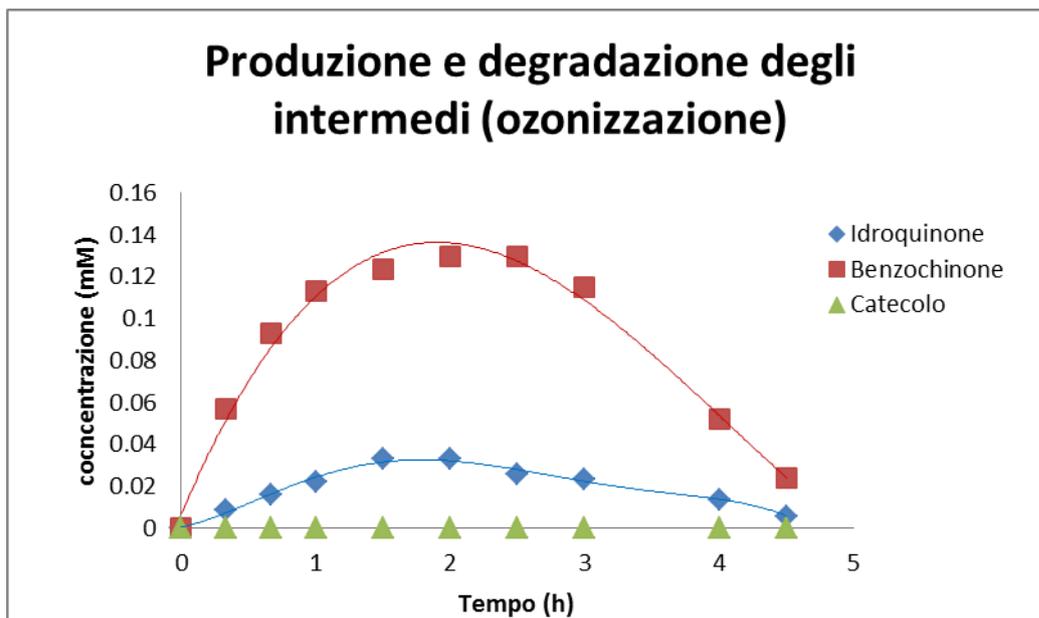


Figura 8.38 Degradazione degli intermedi nell'ozonizzazione alle condizioni operative $[TiO_2]$ 0.25g/L, Flusso di O_2 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1

Nel processo dell'integrato l'effetto dell'ozono nella distribuzione dei prodotti organici durante la degradazione del fenolo indica la presenza dell'idrochinone, Benzochinone e Catecolo che hanno la massima concentrazione a tempi più brevi rispetto alla solo fotocatalisi e l'ozonizzazione, in generale il bilancio indica che tutti i composti aromatici nella reazione del processo integrato sono rapidamente trasformati in oltre composti organici che non sono stati identificati ne quantificati in questo studio.

Nella grafica 8.38 del processo integrato si osserva che la presenza del benzochinone e bassa rispetto dell'idrochinone e il catecolo, il catecolo si genera più veloce e si degrada anche più veloce dell'idrochinone; in queste condizione si arriva alla completa degradazione di questi composti in un tempo di 4.5 ore.

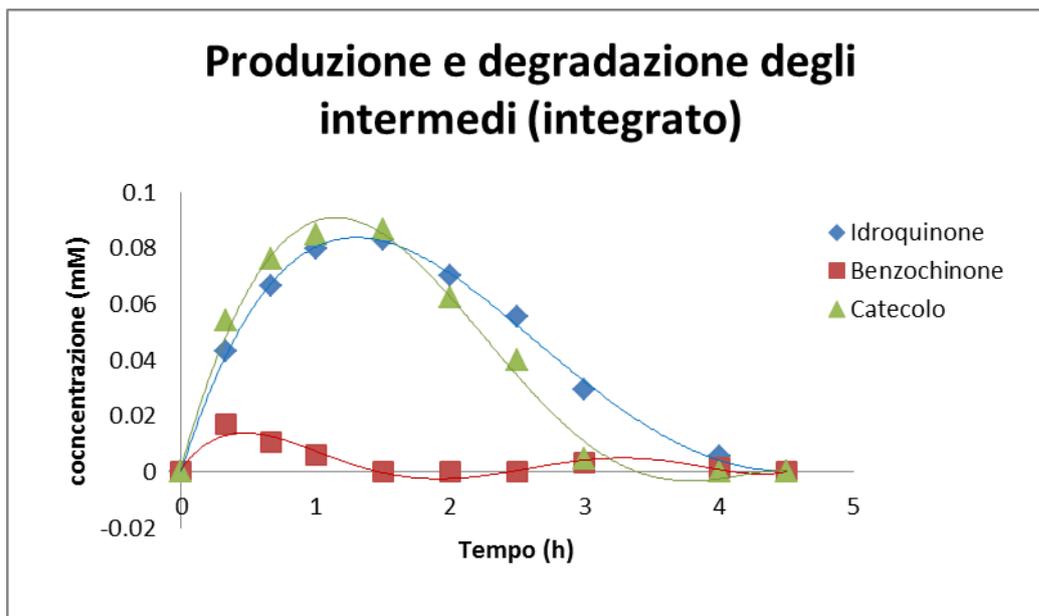


Figura 8.39 Degradazione degli intermedi nell'integrato alle condizioni operative $[TiO_2]$ 0.25g/L, Flusso di O_2 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1

Si può dire che la generazione e degradazione dei composti su questi tre processi sono molto diversi a parità di tempo quelli che mi genera più intermedi è nel processo di ozonizzazione, seguito dall'integrato e il fotocatalitico che mi dà la più bassa formazione degli intermedi.

Come si può vedere, questi risultati sono d'accordo con quanto è riportato in letteratura. Per quanto riguarda la degradazione concernente fotocatalisi del fenolo, Grabowska et al. [38] in una revisione, presenta i sottoprodotti del fenolo descritti in letteratura. Le strutture chimiche dei subprodotti di fenolo riportati da Grabowska et al. sono illustrati nella Figura 8.39. Anche se l'elenco dei subprodotti di fenolo riportati in figura 8.40 è lungo, solo alcuni degli intermedi di cui sono presenti in quantità maggiore e quindi solo pochi di essi contribuiscono significativamente "costruire" le vie di degradazione del fenolo. Tuttavia, in letteratura i risultati riguardanti il percorso di fenolo per degradazione fotocatalitica sono un po' contrastanti, suggerendo che il percorso di reazione dipende in parte anche dalle condizioni operative e composizione. Per esempio, Zemeño et al. [33] ha osservato che catecolo, resorcina, idrochinone e 1,2,3-benzenetriol sono stati i principali intermedi aromatici e che benzoquinone non è stata rilevata, mentre Sobczynski et al. [39] ha affermato che catecolo, idrochinone e p-benzoquinone sono stati i principali intermedi osservati. Tuttavia, indipendentemente dalle discrepanze, vi è accordo in letteratura sul percorso complessivo di degradazione. In particolare, il percorso globale di degradazione può essere brevemente descritto nella figura 8.39.

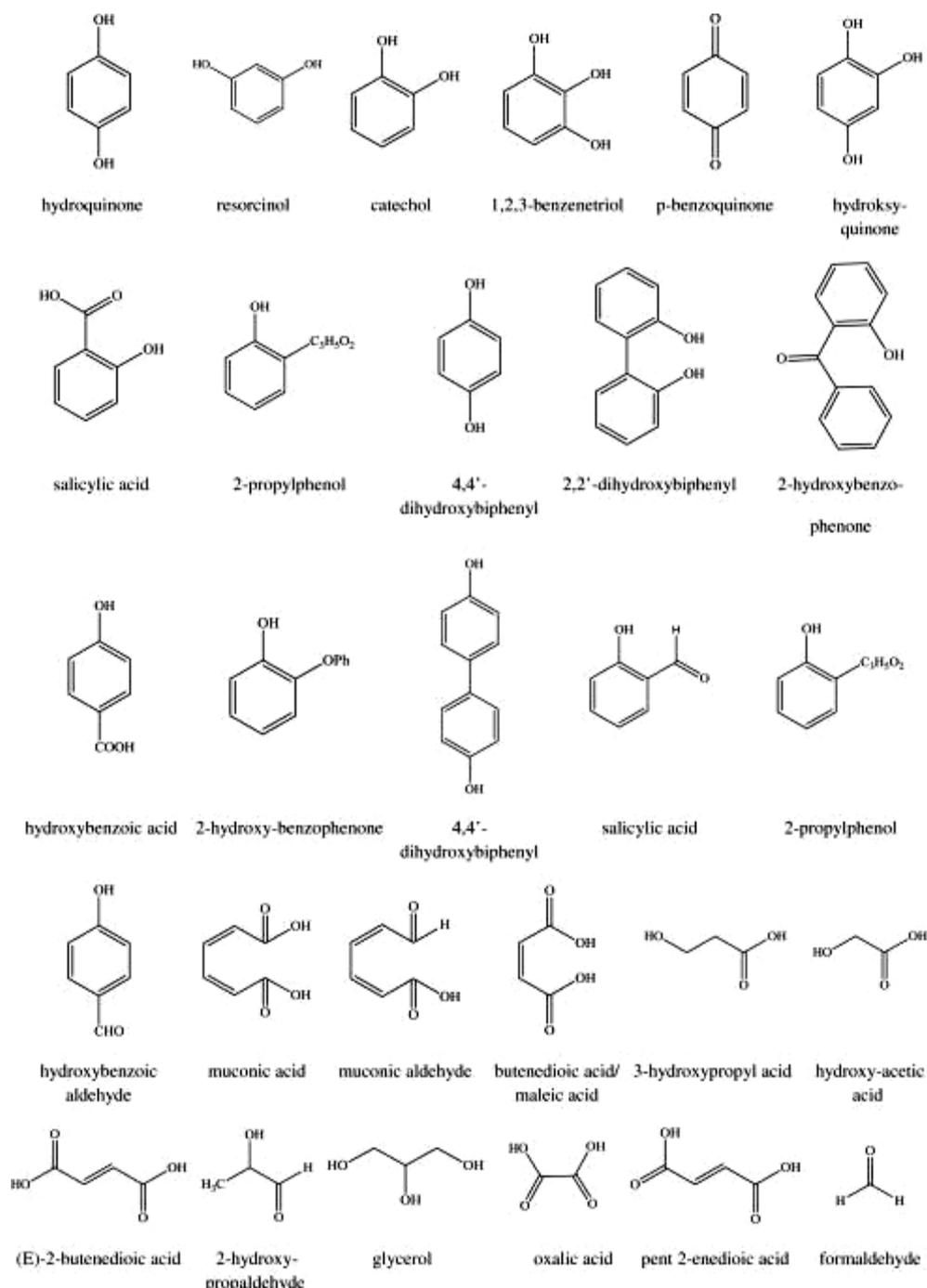


Figura 8.40 Struttura chimica del fenolo per produzione di fotocatalisi per Grabowska [38]

Fenolo \rightarrow di idrossibenzene, \rightarrow alifatici intermedi \rightarrow CO₂

Poiché l'ossidazione fotocatalitica dei composti organici su TiO₂ illuminata proveniente tramite l'attacco °OH sul substrato, i di idrossibenzene sono i prodotti primari del processo [38]. Pertanto, i radicali OH attaccano l'anello fenilico cedendo alla formazione di catecolo, idrochinone e resorcinolo. Tuttavia, secondo le regole di sostituzione • OH radicali attaccano l'anello fenilico nella posizione 2 e 4 con maggiore probabilità [39] e quindi si prevede che si è generato resorcinolo quest'ultimo è presente in concentrazioni molto inferiori a quelli del

catecolo e dell'idrochinone . Inoltre, p-benzochinone dovrebbe essere presente in quantità elevate relativi in quanto è stato dimostrato che l'idrochinone e p-benzochinone esistono in equilibrio in soluzione aerata, anche in presenza di illuminazione TiO₂ [39]. Idrochinone può dar luogo a il p-benzochinone attraverso tre possibili percorsi i) • OH ossidazione radicale idrochinone ii) per reazione tra idrochinone nel halo fotogenerati in biossido di titanio iii) mediante ossidazione diretta dell'idrochinone dall'ossigeno disciolto in acqua [39]. Idrochinone può anche essere ulteriormente idrossilata e non è certo, se l'apertura ossidativo di un anello aromatico procede esclusivamente via ossidazione della benzochinone [39]. Il Catecolo, analogamente a idrochinone, viene ossidato a o-benzochinone. Tuttavia, o-benzochinone è una specie chimiche molto instabili e quindi non viene rilevato nella soluzione acquosa. Inoltre è possibile che alcuni composti polimerici sono formati, tra cui difenoli, ma a concentrazioni più basse. Infine, la degradazione dei suddetti intermedi aromatici procede attraverso la scissione del benzene diidrossi che porta alla formazione di acidi carbossilici, che a loro volta sono ulteriormente degradato a CO₂ mediante decarbossilazione.

Per quanto concerne l'ozonizzazione, gli intermedi rilevati nel presente lavoro, anche in questo caso, sono coerenti con altri risultati in letteratura. E 'stato già detto nella parte teorica che l'ozono può reagire con il modello inquinante mediante l'ozonizzazione diretto o indiretto. Per quanto riguarda l'attacco diretto, l'ozono molecolare reagisce bene con il fenolo in quanto il primo è un forte agente elettrofilo, invece l'anello aromatico è un gruppo ricco di elettroni che nel caso di fenoli viene attivato anche il gruppo alcolico. L'ozonolisi di fenolo produce un insieme d'intermedi aromatici che sono simili a quelle prodotte utilizzando fotocatalisi. Grazie alla stabilizzazione di risonanza, elettrofila aggiunta di O₃ avviene a posizione orto e para , producendo un anione triossido come illustrato in figura 8.41 [40].

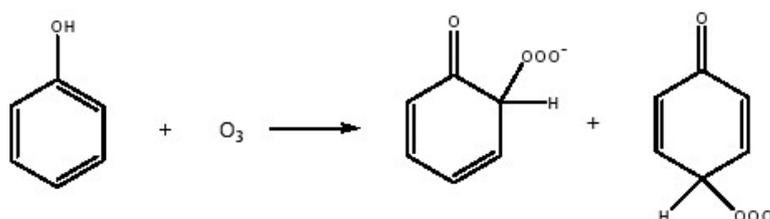


Figura 8.41 Adiciones electrófilas de ozono en las posiciones orto y parámetros del anillo fenil [40].

Questi due anioni triossido così formate possono perdere ossigeno molecolare per generare rispettivamente catecolo e idrochinone come illustrato in figura 8.43 [40].

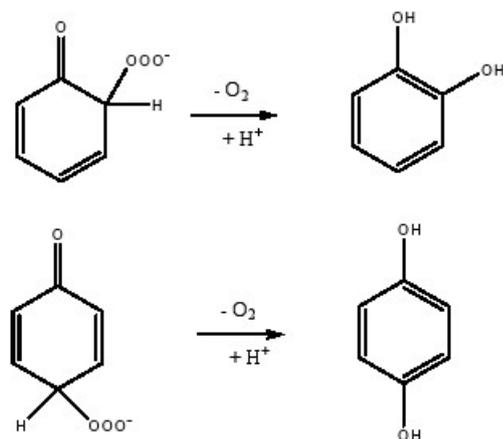


Figura 8.42 formazione del catecolo e l'idrochinone de anioni triossidi [40]

Oltre alle reazioni raffigurati nella figura 8.42, l'anione triossido potrebbe anche vicino a dare l'intermedio Criegee come illustrato in figura 8.43 [40].

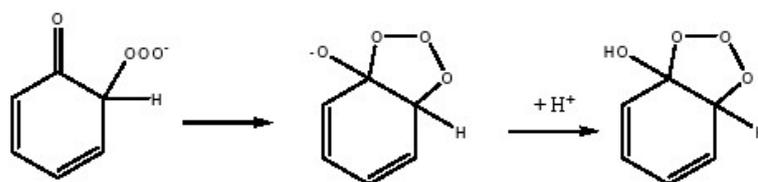


Figura 8.43 Formazione de intermedi dal anione triossido [40].

Catecolo e idrochinone potrebbe anche subire ulteriori reazioni-anello di apertura in base al meccanismo di Criegee rappresentato in figura 8.43 [40]. Indipendentemente dal substrato iniziale che dà luogo alla formazione intermedia Criegee, il destino di quest'ultimo è sempre lo stesso, cioè subisce anello fenditura secondo il meccanismo Criegee generare acidi carbossilici lineari olefinici muconico, maleico, e altri come illustrato in figura 8.44 [40]. Inoltre, così come per fotocatalisi, anche nell'ozonizzazione p-benzochinone è formato mediante l'ossidazione di idrochinone. O-benzochinone è formata dall'ossidazione del catecolo, ma è così instabile per la identificazione nel HPLC[41].

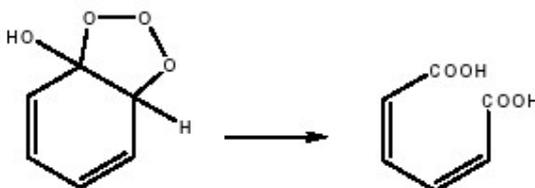


Figura 8.44 Formazione de acido carbossilico olefinico a partir de intermedi Criegee [40].

Per discutere il percorso di reazione che dà luogo alla generazione di p-benzochinone, ma qui è importante citare alcuni risultati di Ramseier e von Gunten. Ramseier e von Gunten [41] hanno osservato che durante ozonizzazione di idrochinone come substrato formazione iniziale

di p-benzochinone è stata notevolmente migliorata in presenza di t-BuOH. Questo fatto è in accordo con i risultati del presente lavoro che mostrano, a parità di condizioni operative, ozonizzazione solo produce maggiore quantità di p-benzochinone che il processo integrato. Infatti, come la quantità di benzochinone generato viene aumentata quando i radicali ossidrilici è scavenging (secondo Ramseier e von Gunten), si prevede che quando la quantità di radicali idrossilici aumenta (si noti che nel processo di integrato la formazione di radicali ossidrilici viene aumentata dal maggiore degrado dell'ozono attraverso i percorsi di reazione discusse prima, la quantità di diminuzioni di benzochinone generata pure. D'altra parte, in base ai risultati del presente lavoro, idrochinone è prodotto in maggiore quantità nel processo integrato rispetto ozonizzazione, considerando catecolo viene prodotto in quantità simili nei due processi.

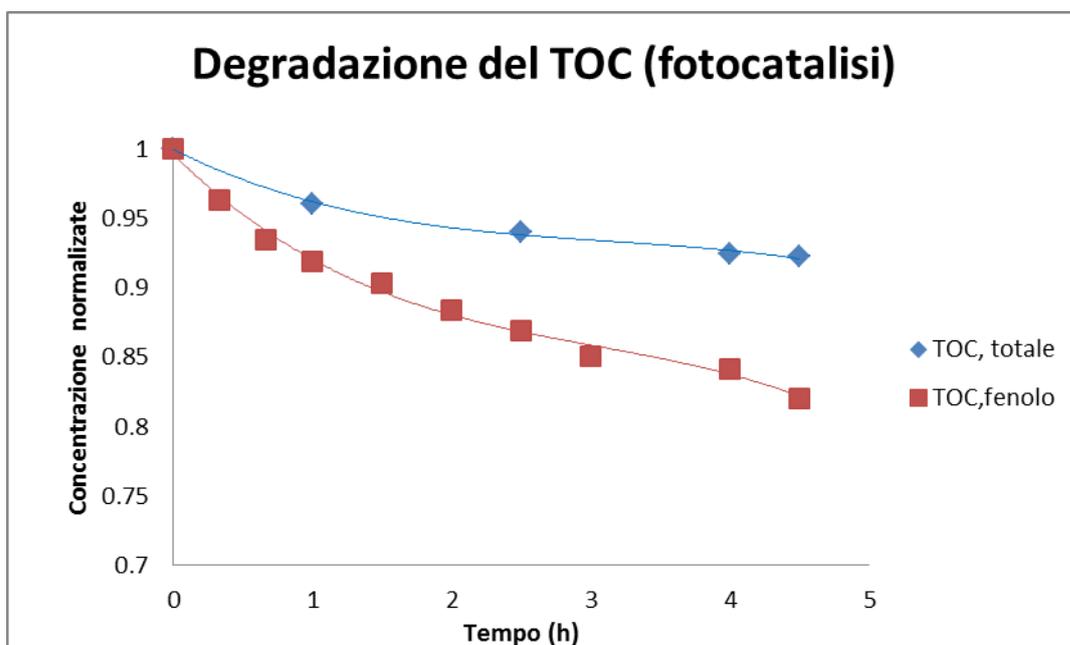


Figura 8.45 Degradazione del TOC in fotocatalisi alle condizione operative $[TiO_2]$ 0.25g/L, Flusso di O_2 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1

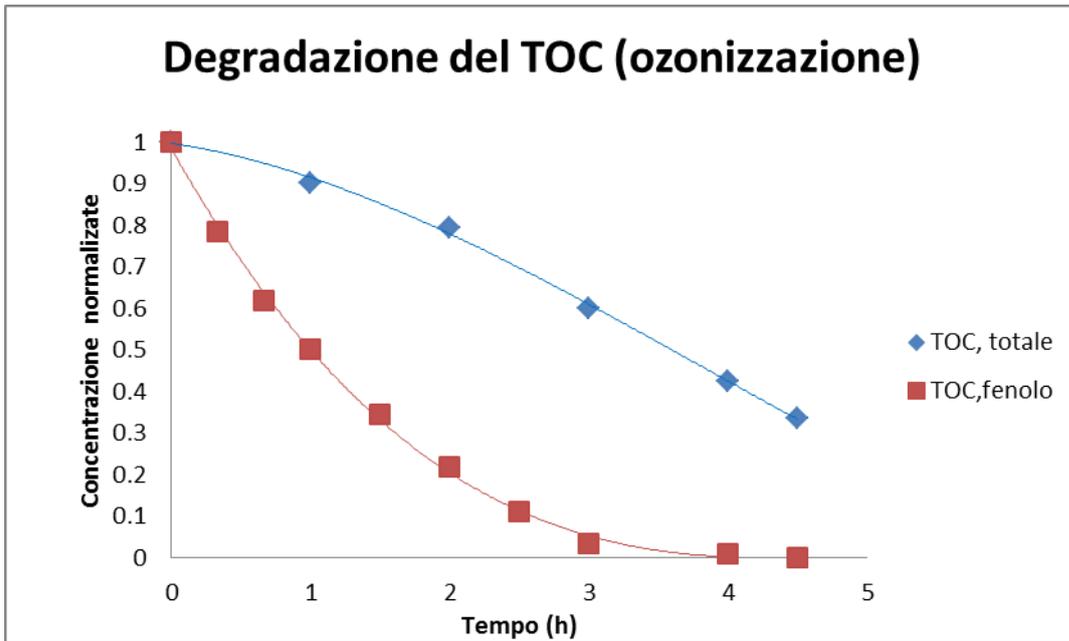


Figura 8.46 Degradazione del TOC nell'ozonizzazione alle condizione operative $[TiO_2]$ 0.25g/L, Flusso di O_2 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1

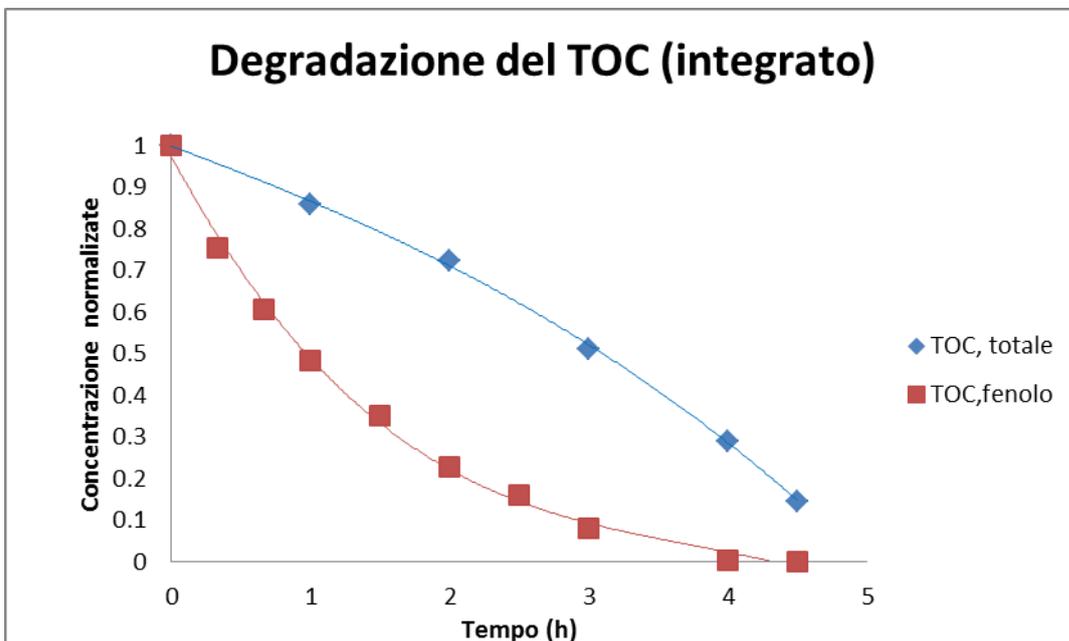


Figura 8.47 Degradazione del TOC nell'integrato alle condizione operative $[TiO_2]$ 0.25g/L, Flusso di O_2 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1

Andamento TOC intermedi

Nelle seguente grafiche 8.47 si può vedere la formazione e la degradazione degli intermedi confrontati tra i processi visti

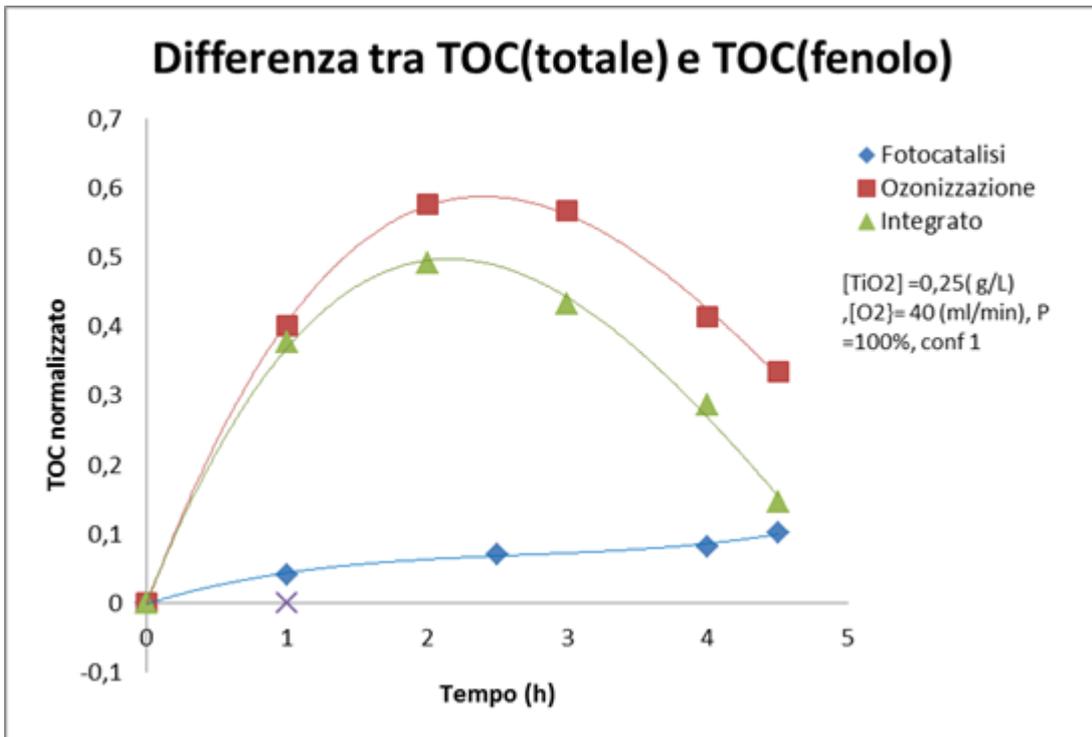


Figura 8.48 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,

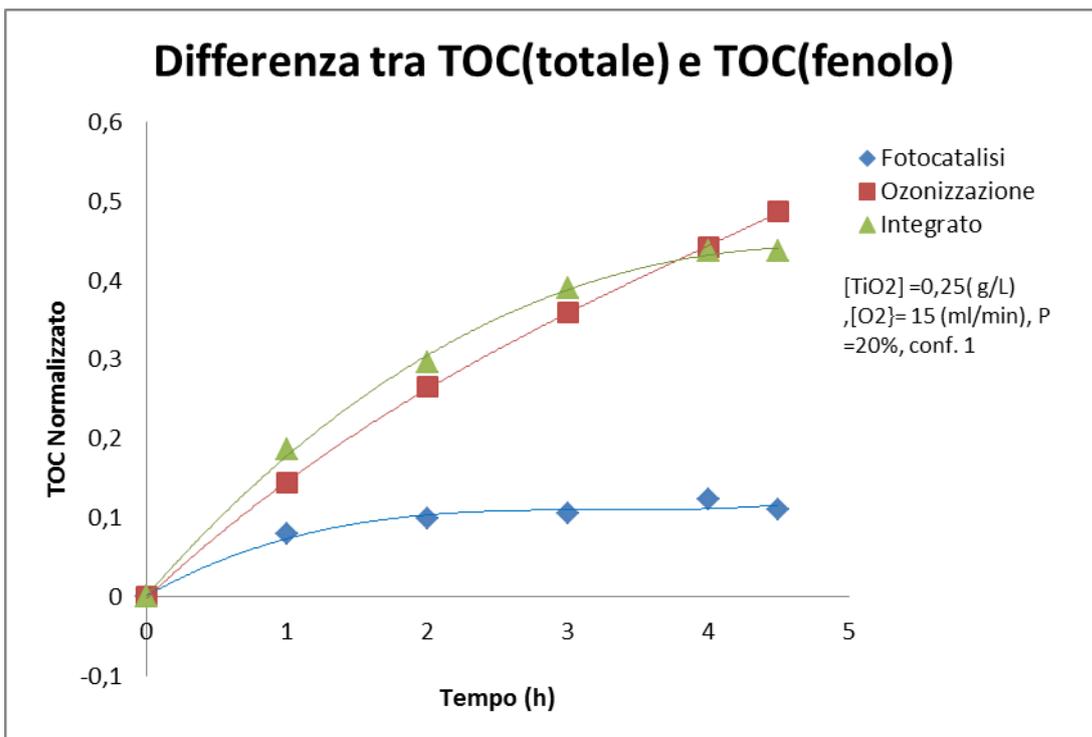


Figura 8.49 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,

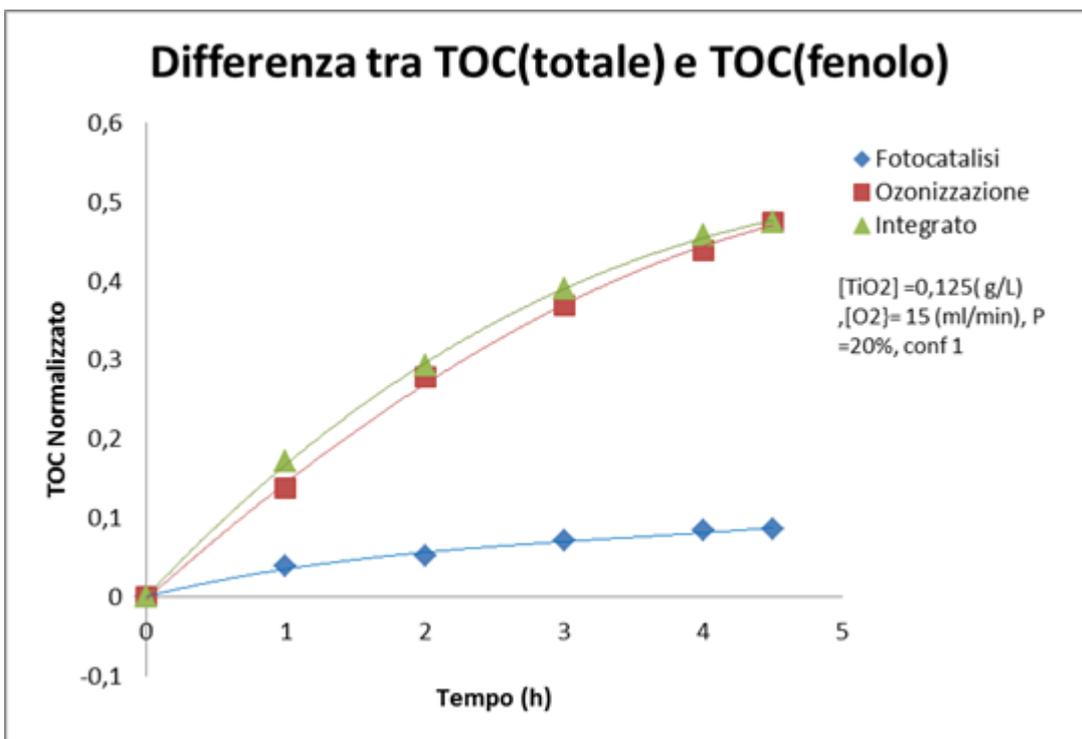


Figura 8.50 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1,

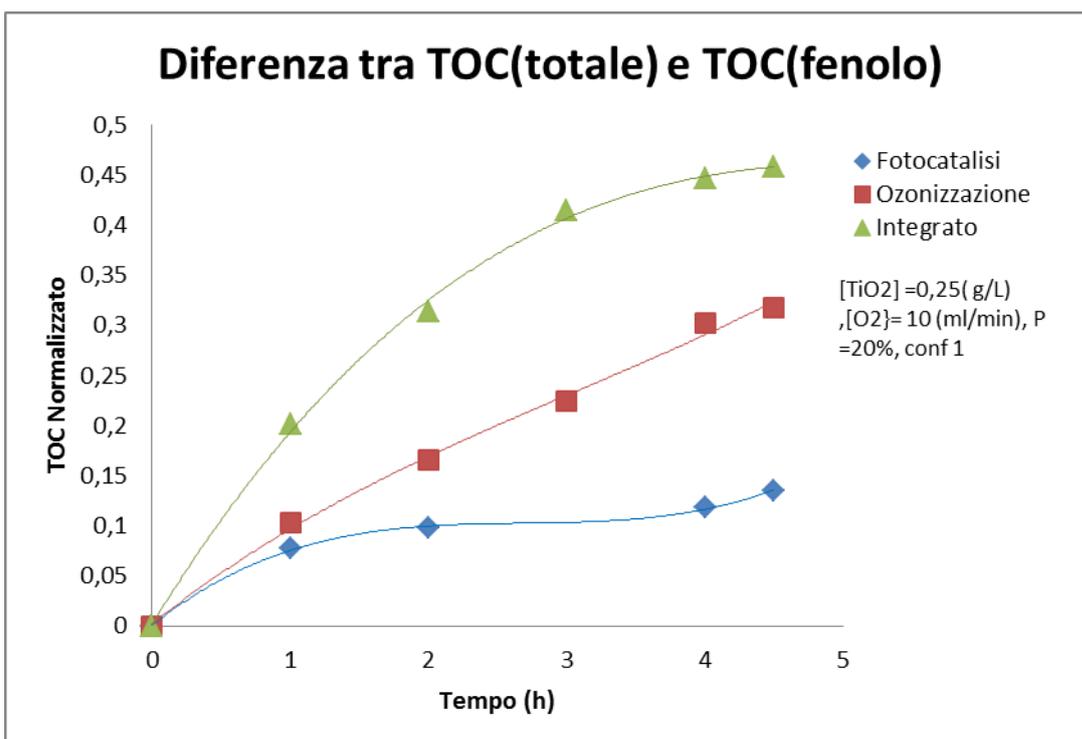


Figura 8.51 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,

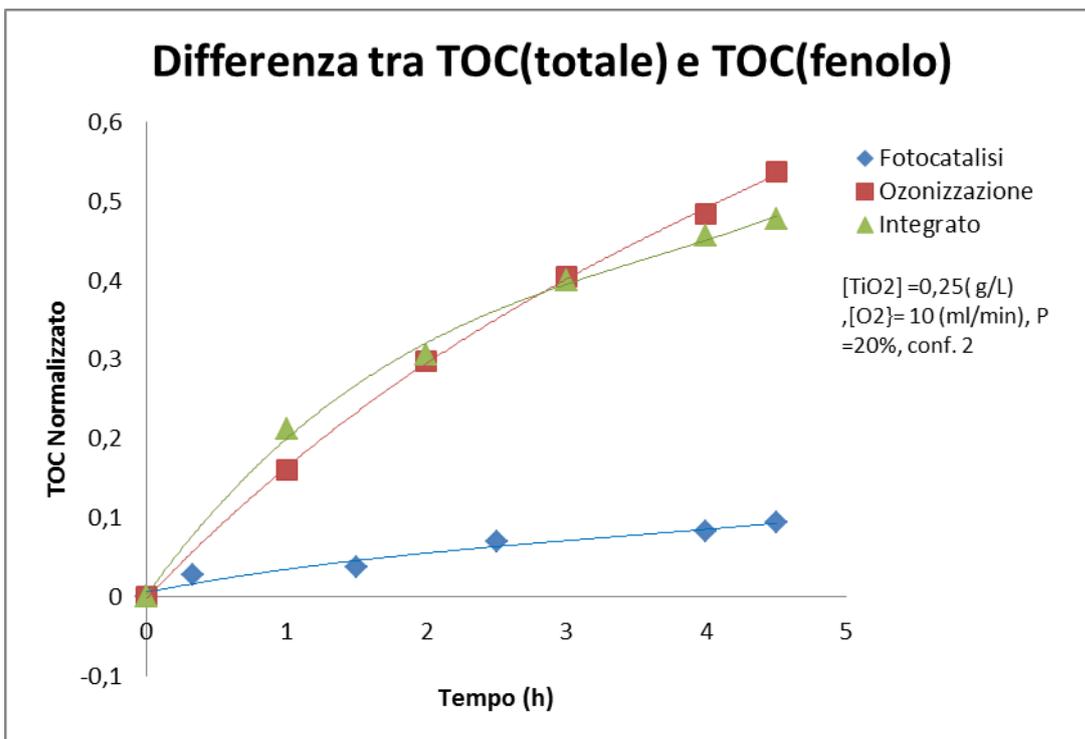


Figura 8.52 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2,

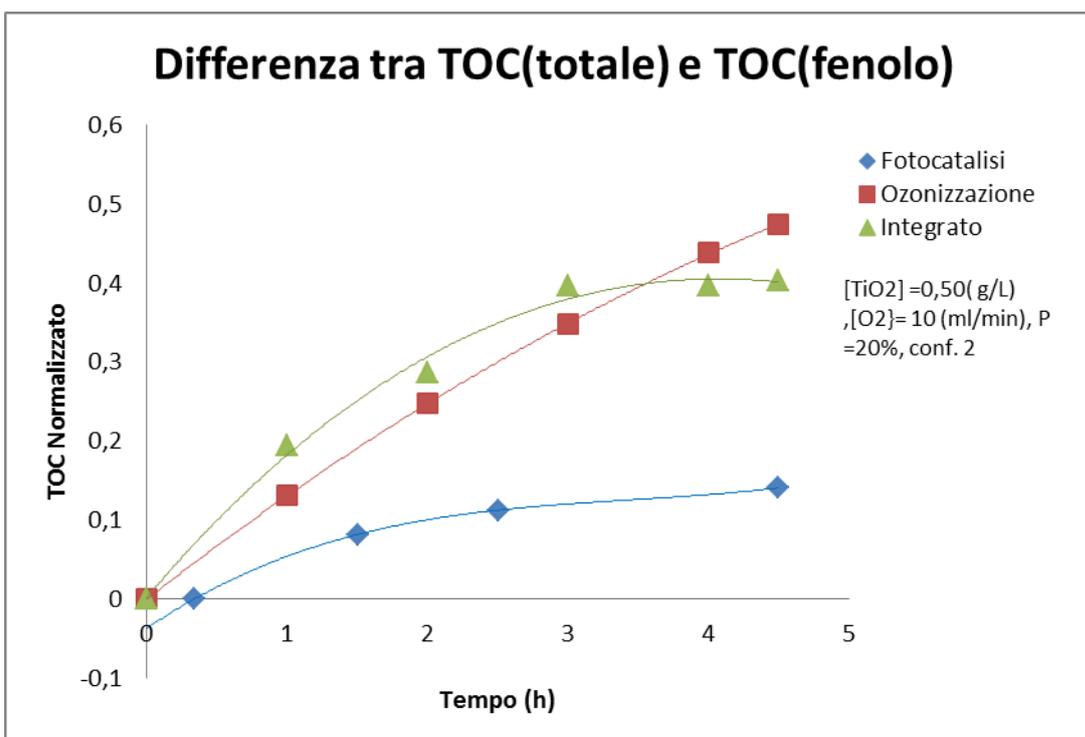


Figura 8.53 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 1,

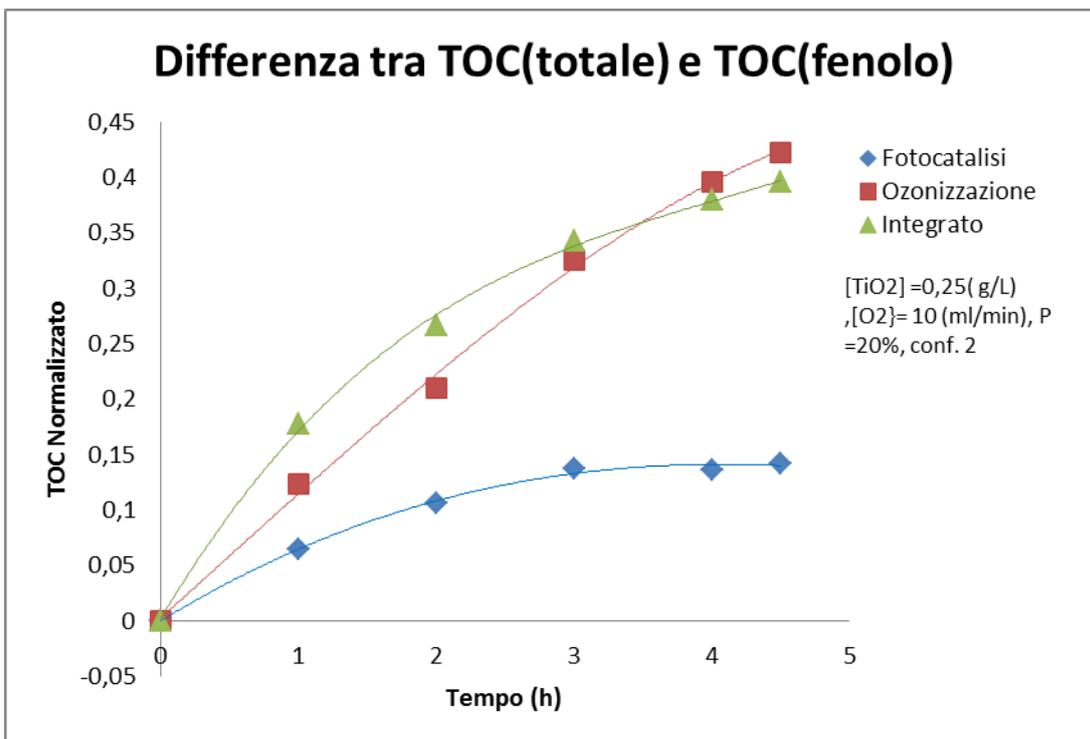


Figura 8.54 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2

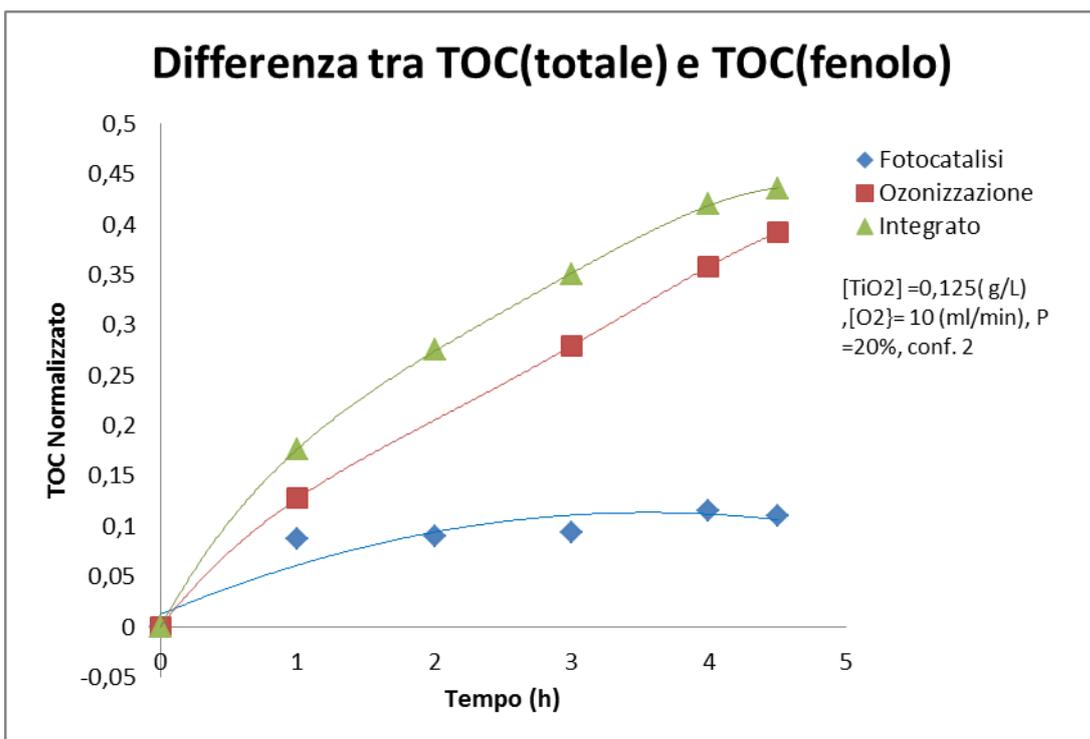


Figura 8.55 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2,

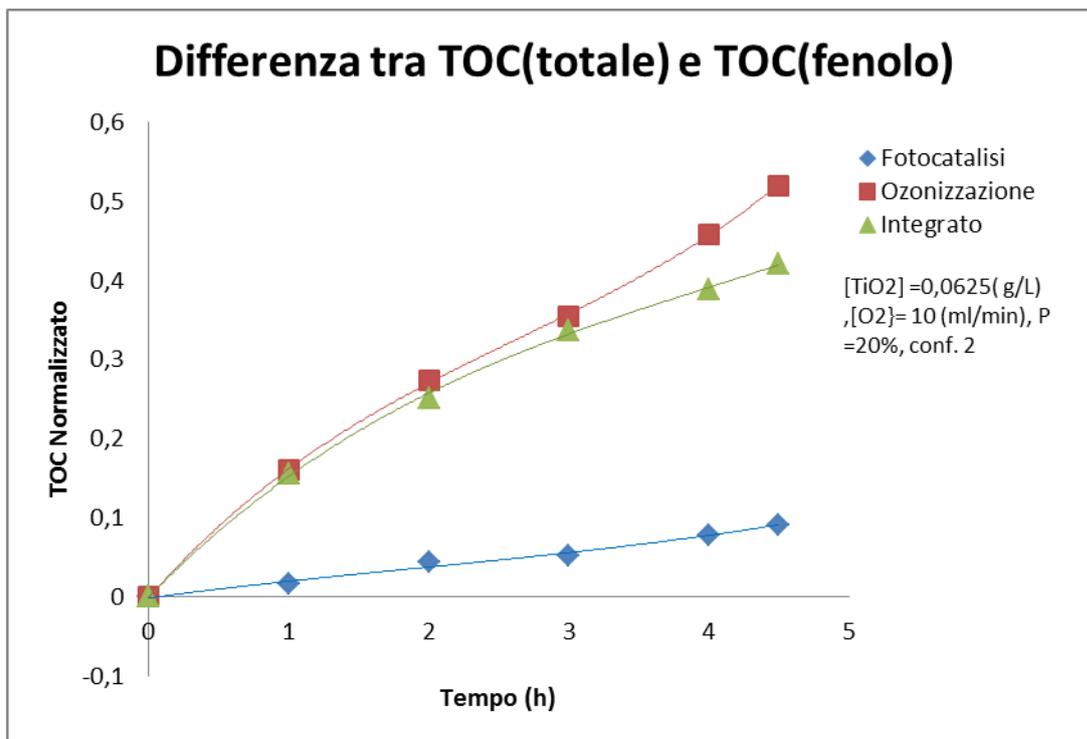


Figura 8.56 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 1,

Nei dati che sono ripresentati nella grafica 8.56, si può vedere la formazione e degradazione degli intermedi, chiaramente si osserva che il processo che ha la maggiore quantità di produzione dei intermedi e stata l'ozonizzazione, e quella di minore produzione degli intermedi è il processo integrato UVC, anche il tempo di reazione e molto minore rispetto al d'ozonizzazione e molto di più degli altri, come si è riferito, le prove di fotocatalisi sono a tempo lungo, tutta via si osserva che fra questi due prove di fotocatalisi, a parità de tempo la minore produzione degli intermedi è stata la de fotocatalisi UVA con 46% minore rispetto alla fotocatalisi UVC nel punto più alto corrispondente alle quarte ore delle prove.

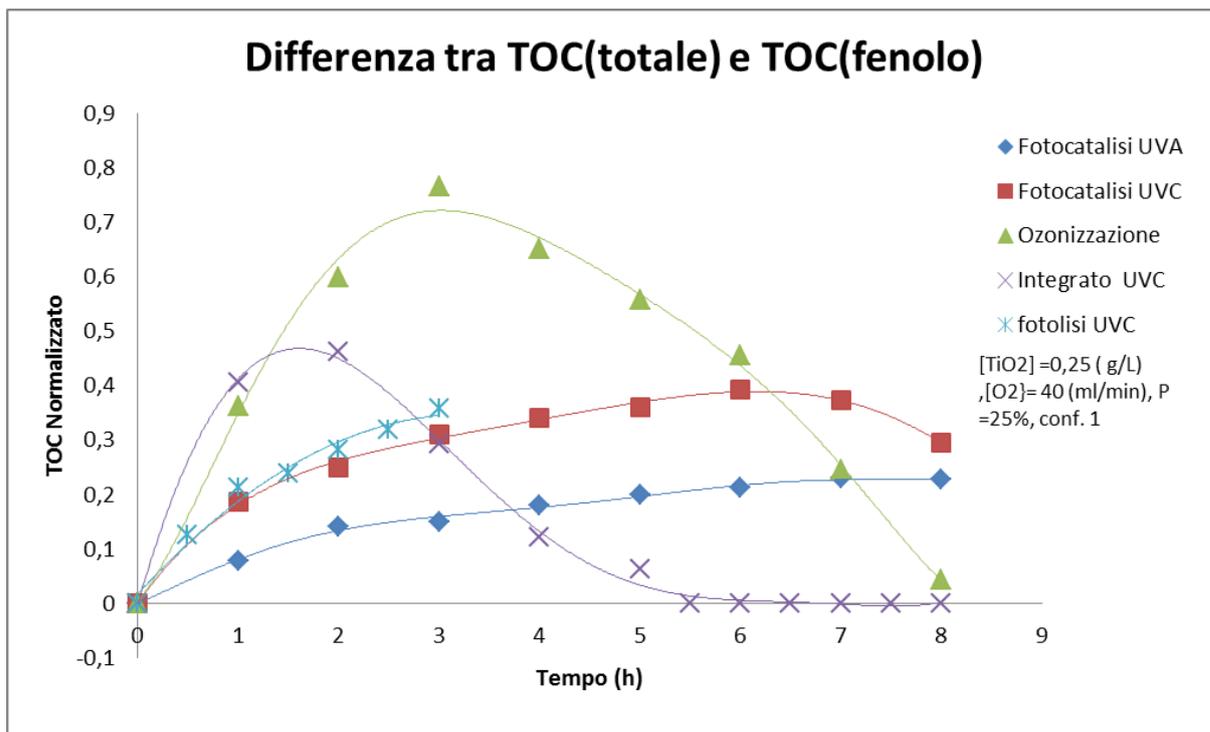


Figura 8.57 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,

8.5 Riassunto delle Prove

Basati nella informazione delle prove, le costante cinetica sono state calcolate e si mostrano nelle tabelle 8.1,8.2 per la degradazione del fenolo .e mineralizzazione nelle tabelle 8.3,8.4 .

I dati delle reazioni cinetiche che si ha presso nei processi fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica per la degradazione del fenolo, si trova in concentrazione del fenolo (mM) e il tempo (h), per la investigazione della cinetica conviene avere i dati nella forma di velocità di reazione in funzione della concentrazione del fenolo, la convezione dei dati concentrazione in funzione del tempo a percentuale se non sono trattati bene i dati, il rumore sarà amplificato portando a risultati inaffidabili.

La equazione può essere dedotta la costante cinetica, dalla esaminazione della pendenza iniziale dei dati concentrazione- tempo, queste equazione sono integrate per ottenere la concentrazione dei reagenti e prodotti in funzione del tempo e la costante della velocità

$$r_{(t)} = \frac{dc_{(t)}}{dt}$$

$$c_{(t)} = \int_{t'=0}^t r(t') dt' + c_0$$

Acontinuazione si mostra il elenco delle prove

Prova	Volume di reazione	TiO ₂ (g/L)	Flusso (ml/min.)	Potenza (%)	(-) dC_p/dt	E _i	dC_p/dt (F)// $dC_p/dt(O)$	k (h ⁻¹)
Fotocatalisi	120	0.25	40	0	0.1398			0.0405
Ozonizzazione	120	0.25	40	100	0.6293			1.1622
Integrato	120	0.25	40	100	0.6899			1.2166
						0.8971	0.2221	
Fotocatalisi	120	0.25	15	0	0.1317			0.0445
Ozonizzazione	120	0.25	15	20	0.1782			0.2198
Integrato	120	0.25	15	20	0.3040			0.3130
						0.9809	0.7391	
Fotocatalisi	120	0.125	15	0	0.0823			0.0297
Ozonizzazione	120	0.125	15	20	0.2101			0.2385
Integrato	120	0.125	15	20	0.2707			0.2625
						0.9257	0.3919	
Fotocatalisi	120	0.25	10	0	0.1457			0.0435
Ozonizzazione	120	0.25	10	20	0.1446			0.1072
Integrato	120	0.25	10	20	0.3210			0.2813
						1.1059	1.0075	
Fotocatalisi	240	0.25	10	0	0.1381			0.0439
Ozonizzazione	240	0.25	10	20	0.2289			0.2476
Integrato	240	0.25	10	20	0.3514			0.2660
						0.9577	0.6034	

Tabella 8.1 Riasunto della velocità di degradazione del fenolo nelle prove realizzate a diverse
Condizione operative e temperatura variabile fornita delle reazione

Prova	Volume di reazione	TiO2 (g/L)	Flusso (ml/min.)	Potenza G22(%)	(-)dCp/dt	Ei	dCp/dt (F)//dCp/dt(O)	k (h ⁻¹)
Fotocatalisi	240	0.5	10	0	0.2191			0.0533
Ozonizzazione	240	0.5	10	20	0.1676			0.1874
Integrato	240	0.5	10	20	0.3802			0.2586
						0.9831	1.3071	
Fotocatalisi	240	0.25	10	0	0.1559			0.0555
Ozonizzazione	240	0.25	10	20	0.1516			0.1639
Integrato	240	0.25	10	20	0.3144			0.2452
						1.0225	1.0278	
Fotocatalisi	240	0.125	10	0	0.1300			0.0326
Ozonizzazione	240	0.125	10	20	0.1570			0.1623
Integrato	240	0.125	10	20	0.2748			0.2030
						0.9574	0.8280	
Fotocatalisi	240	0.0625	10	0	0.0630			0.0209
Ozonizzazione	240	0.0625	10	20	0.1790			0.1882
Integrato	240	0.0625	10	20	0.2048			0.1801
						0.8463	0.3519	
Fotocatalisi UVC	120	0.25	40	0	0.3472			0.3707
Ozonizzazione	120	0.25	40	25	0.4901			1.6364
Integrato UVC	120	0.25	40	25	0.8751			1.6536
						1.0451	0.7084	

*Tabella 8.2 Riasunto della velocità di degradazione del fenolo nelle prove realizzate a diverse
Condizione operative e temperatura 25 °C*

Prova	Volume di reazione	TiO2(g/L)	Flusso(ml/min.)	Potenza(%)	k (ppm. h ⁻¹)
Fotocatalisi	120	0.25	40	100	1.1001
Ozono	120	0.25	40	100	10.7654
Integrato	120	0.25	40	100	13.7597
Fotocatalisi	120	0.25	15	20	1.2687
Ozono	120	0.25	15	20	2.5030
Integrato	120	0.25	15	20	4.9908
Fotocatalisi	120	0.125	15	20	0.6627
Ozono	120	0.125	15	20	3.2455
Integrato	120	0.125	15	20	3.2652
Fotocatalisi	120	0.25	10	20	0.9559
Ozono	120	0.25	10	20	1.0052
Integrato	120	0.25	10	20	3.7696
Fotocatalisi	240	0.25	10	20	1.5371
Ozono	240	0.25	10	20	2.2112
Integrato	240	0.25	10	20	3.5289

Tabella 8.3 Riasunto della costante della velocità di degradazione del TOC nelle prove realizzate a diverse Condizioni operative e temperatura variabile fornita delle reazione

Prova	Volume di reazione	TiO ₂ (g/L)	Flusso(ml/min.)	Potenza(%)	k (ppm. h ⁻¹)
Fotocatalisi	240	0.5	10	0	1.1436
Ozono	240	0.5	10	20	1.4717
Integrato	240	0.5	10	20	4.1823
Fotocatalisi	240	0.25	10	0	1.4201
Ozono	240	0.25	10	20	1.5275
Integrato	240	0.25	10	20	4.0885
Fotocatalisi	240	0.125	10	0	0.7952
Ozono	240	0.125	10	20	2.1362
Integrato	240	0.125	10	20	2.8975
Fotocatalisi	240	0.0625	10	0	0.0247
Ozono	240	0.0625	10	20	1.1526
Integrato	240	0.0625	10	20	2.4618
Fotocatalisi UVC	120	0.25	40	0	5.6880
Ozono	120	0.25	40	25	8.1633
Integrato UVC	120	0.25	40	25	9.1609

Tabella 8.4 Riasunto della costante della velocità di degradazione del TOC nelle prove realizzate a diverse Condizioni operative e temperatura 25 °C

9 CONCLUSIONI

L'ossidazione degli inquinanti organici consente di trasformarli in composti innocui, in particolare se si arriva alla «mineralizzazione».

Il modello Langmuire Hinshelwood descrive adeguatamente il comportamento del sistema eterogeneo ed è stato possibile trovare le costanti cinetiche di reazione per i diversi composti.

Dai risultati presentati nel presente lavoro, si può concludere che la cinetica di reazione della fotocatalisi del solo fenolo segue un modello dello pseudo primo ordine mentre la cinetica di reazione per la mineralizzazione sembra avere ordine zero.

In tutti i processi considerati: fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, si è osservata la degradazione dei composti organici fino a mineralizzazione. In ogni caso è stato possibile osservare la presenza di reazioni di ossidazioni dirette, indirette e reazioni competitive, per il fenolo e per gli intermedi di reazione.

Il fenolo è quindi ossidato formando idrochinone e catecolo e benzochinone, successivamente si ha l'apertura dell'anello benzenico e la formazione di acidi carbossilici che vengono infine mineralizzati fino a CO_2 e H_2O .

I risultati sperimentali confermano che il processo integrato è in grado di degradare il fenolo più velocemente. La reazione di decomposizione dell'ozono aumenta il numero di radicali ossidrilici, specie più reattiva dell'ozono, aumentando quindi la velocità di mineralizzazione.

Per i tempi di reazione presi in considerazione, non è stato sempre possibile osservare la completa mineralizzazione nei processi di fotocatalisi mentre per i processi di sola ozonizzazione si ha una veloce degradazione degli aromatici ma è più difficile arrivare a completa mineralizzazione quando la concentrazione dei composti organici scende sotto i 20ppm, a conferma dell'intensificazione dovuta all'integrazione dei due processi.

È stato confermato che la concentrazione del fotocatalizzatore influisce sulla velocità di reazione e che, nella configurazione utilizzata per gli esperimenti, si ha un massimo per concentrazioni comprese tra 0.75 e 1 g/L di TiO_2 .

Per quanto riguarda il processo integrato le condizioni operative migliori si hanno per: $[\text{TiO}_2]$ 0.250 g/L, Flusso di O_2 10 ml/min., Potenza 20%, conf. 1. In questo modo si ha un fattore di miglioramento $E_i=1.106$ e rispettivamente si avrà che degradazione del fenolo a fine prova di 20% per la fotocatalisi, 38.6% per l'ozonizzazione e 72.5% per l'ozonizzazione fotocatalitica. Se invece si valuta la mineralizzazione si ottengono i seguenti valori: 8.98% per la fotocatalisi, 15.11% per l'ozonizzazione e 32.6 % per l'ozonizzazione fotocatalitica.

Dalle varie prove di processo integrato effettuate, variando il peso delle velocità di reazione dei singoli processi, si può concludere l'intensificazione di processo è massima quando il rapporto tra la velocità di fotocatalisi e la velocità di ozonizzazione è circa uguale a 1.

Infine sono stati confrontati i risultati che si ottengono utilizzando gli UVA o gli UVC per le reazioni di fotocatalisi e di ozonizzazione fotocatalitica.

RIFERENZE BIBLIOGRAFICHE

- [1] Benito Serrano, Jesus Moreira, Alfonso Talavera, Jorge Salinas, Gloria Contreras, Hugo de Lasas, Miguel Salaices, Degradacion fotocatalitica de fenol y plata y estudio de la hidrodinamica del reactor y campo de irradiacion.
- [2] Jorge-Enrique Forero*1, Olga-Patricia Ortiz2 y Fabian Rios3, 2005, Aplicaciòn de procesos de oxidaciòn avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 3 Núm. 1 Dic. 2005
- [3] T.E. Agustina, H.M. AngAuthor Vitae, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Volume 6, Issue 4, December 2005, Pages 264–273
- [4] Dana Dvorannová, Vlasta Brezová, Milan Mazúr, Mounir A. Malati. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. Applied Catálisis B, Emvioremental Vol 37, 2001.
- [5] Jorge Villaseñor, Patricio Reyes, Gina Pecchi, 2002. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts. Catalysis Today 76 121–131
- [6] Kadir Turhana, Suheyla Uzmanb Removal of phenol from water using ozone Sciene Direct Desalination 229 (2008) 257–263
- [7] Olga Gimeno, F. Javier Rivas, Fernando J. Beltran and Maria Carbajo. 2007. Photocatalytic Ozonation of Winery Wastewaters. MEC of Spain and the European Region (Proj. CTQ2006-04745/PPQ)
- [8] F. Javier Rivas*, Fernando J. Beltrán, Angel Encinas, Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis Departamento de Ingeniería Química y Energética, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain
- [9] Internet <http://it.wikipedia.org/wiki/Fenolo>
- [11] Internet <http://it.wikipedia.org/wiki/Idrochinone>
- [13] Internet <http://it.wikipedia.org/wiki/Chinoni>
- [15] Internet <http://it.wikipedia.org/wiki/Pirocatecolo>
- [17] Internet http://it.wikipedia.org/wiki/Biossido_di_titanio
- [19] Internet <http://it.wikipedia.org/wiki/Ozono>
- [20] TOXICOLOGICAL REVIEW OF Phenol In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) September 2002 EPA/635/R-02/006
- [21] Int.<http://www.lenntech.it/biblioteca/ozono/generazione/ozono-produzione.htm>

- [22] H. Lawrence Clever, Rubin Battino, Hiroshi Miyamoto, Yuri Yampolski, and Colin L. Young IUPAC-NIST Solubility Data Series. 103. Oxygen and Ozone in Water, Aqueous Solutions, and Organic Liquids (Supplement to Solubility Data Series Volume 7) J. Phys. Chem. Ref. Data 43, 033102 (2014).
- [23] Jacek Nawrocki, Barbara Kasprzyk-Hordern, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, Applied Catalysis B: Environmental Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 27–42
- [24] Fernando J. Beltran Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, 1955.
- [25] Jiangning Wu, U. Klaas Rudy, Josef Spark, Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase, Advances in Environmental Research 4 _2000. 339]346
- [26] Eino Mvula, and Clemens von Sonntag, Ozonolysis of phenols in aqueous solution, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY 2003
- [27] Dingwang Chen, M. Sivakumar and Ajay K. Ray* Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation, Dev. Chem. Eng. Mineral Process., 8(5/6), pp.505-550, 2000.
- [28] Santiago Esplugas, Jaime Gimenez*, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation . Water Research 36 1034-1042
- [29] Marissa Choquette-Labbé, Wudneh A. Shewa, Jerald A. Lalman, Saravanan R. Shanmugam Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO₂ Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology Water 2014, 6, 1785-1806; doi:10.3390/w6061785
- [30] S. Lathasree, A. Nageswara Rao, B SivaSankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 223 (2004) 101–105.
- [31] Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. water research 44 (2010) 2997-3027.
- [32] Jean-Marie Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today 53 (1999) 115–129.
- [33] Zhifeng Guo, Ruixin Ma, Guojun Li. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. Chemical Engineering Journal 119 (2006) 55–59.
- [34] Dingwang Chen, Ajay K. Ray , Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 143–157
- [35] Ali Nickheslat, Mohammad Mehdi Amin, Hassan Izanloo, Ali Fatehizadeh, and Seyed Mohammad Mousavi, Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process

under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide, Hindawi Publishing Corporation Journal of Environmental and Public Health Volume 2013, Article ID 815310, 9 pages

[36] Suja P. Devipriya and Suguna Yesodharan ,Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, Journal of Environmental Biology 31 247-249 (May 2010)

[37] Brenda B. Zermeño, Edgar Moctezuma and Ricardo Garcia alamilla. 2011. Photocatalytic degradation of phenol and 4- chlorophenol with titania, oxygen and ozone. Environ Res. 21(5) 299-305.

[38] Ewelina Grabowska, Joanna Reszczynska, Adriana Zaleska. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. Water research 46 (2012) 5453 - 5471.

[39] Andrzej Sobczynnski, Lukasz Duczmal, Wojciech Zmudzinski. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213 (2004) 225–230.

[40] Timothy Lesko, Agustin Colossi and Michael R. Hoffmann Sonochemical Decomposition of Phenol: Evidence for a Synergistic Effect of Ozone and Ultrasound for the Elimination of Total Organic Carbon., Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 6818-6823

[41] Clemens Sonntag, Urs von Gunten. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing, 2012.

[42] E. Mena a, A. Rey a,† , B. Acedo a, F.J. Beltrán a, S. Malato On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis, Chemical Engineering Journal 204–206 (2012) 131–140

[43] Eino Mvula † a and Clemens von Sonntag Ozonolysis of phenols in aqueous solution, The Royal society of chemistry 2003,1, 1749 1756

[44] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis ,Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21

[45] Mario Malacarne, Tesi di Laurea Elettro –ossidazione di fenolo in presenza di NaCl, Università di Ferrara

[46] Wang, S., Shiraishi, F., Nakano, K., 2002. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. Chem. Eng. J. 87, 261e271.

[47] F. Parrino, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, V. Augugliaro. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. Water Research 50

- [48] S.K. Pardeshi, A.B. Patil. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy* 82 (2008) 700–705.
- [49] Cláudia Gomes Silva, Joaquim Luís Faria. Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol–gel TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305 (2009) 147–154.
- [50] W. Bahnemann, M. Muneer, M.M. Haque. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today* 124 (2007) 133–148.
- [51] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003) 65–82.
- [52] Xinle Zhu, Chunwei Yuan, Yanchu Bao, Jihong Yang, Yizu Wu. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229 (2005) 95–105.
- [53] Chwei-Huann Chiou, Cheng-YingWu, Ruey-Shin Juang. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 559–564
- [54] NOUREDDINE BARKA1*, IDRIS BAKAS2, SAMIR QOURZAL2, ALI ASSABBANE2 AND YHYA AIT-ICHOU2 Degradation of Phenol in Water byTitanium Dioxide Photocatalysis, ISSN: 0970-020 X CODEN: OJCHEG 2013, Vol. 29, No. (3): Pg. 1055-1060
- [55] Patrik Kopf, Ernst Gilbert, Siegfried H. Eberle. TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 163–168.
- [56] Silvio Colomba, Photocatalytic ozonation of phenol in sea water, Tesi di laurea in ingegneria chimica e biochimica. Università degli studi di Bologna. 2014/2015
- [57] Ulrike Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science reports* 48(2003) 53-229

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1.1 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Fenolo. [9].....	1
Figura 1.2 Formula molecolare e struttura tridimensionale del benzochinone. [11].....	2
Figura 1.3 Formula molecolare e struttura tridimensionale della idrochinone. [13].....	3
Figura 1.4 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Catecolo. [15].....	4
Figura 1.5 Formula molecolare e struttura tridimensionale del Biossido di titanio. [17].....	5
Figura 1.6 Formula molecolare e struttura tridimensionale del ozono. [19]	6
Figura 2.1 Influenza della concentrazione di ossigeno nella produzione di ozono a diverse correnti elettriche [21]	9
Figura 2.2 Dati di Solubilità dell'ozono in acqua [22]	10
Figura 2.3 Principali specie della decomposizione dell'ozono in acqua pura iniziata per ioni idrossile[2].....	11
Figura 2.4 Decomposizione dell'ozono in acqua distillata e tamponata a: pH cond 17°C, o= pH2,[O3]=8.1 mg/L,*=pH7,[O3]=4.2mg/L,0=pH8.5,[O3]=3.7mg/L [24]	12
Figura 2.5 Variazione della costante apparente di reazione dell'ozono, in acqua distillata tamponata, pH, T(°C), 10,20,30,40[24].....	13
Figura 2.6 Influenza del pH nella costante de reazione dell'ozono con il fenolo [24].....	13
Figura 2.7 Meccanismo dell'ozonizzazione del fenolo [24]	14
Figura 2.8 Schema delle reazione fra ozono e fenolo (Yamamoto e altri).....	15
Figura 3.1 Schema di generazione di coppie di fori di elettroni in una particella sferica semiconduttori insieme alcune delle reazioni redox consecutivi che avvengono[27].....	19
Figura 3.2 Destino di elettroni e lacune entro una particella sferica di Titania in presenza di accettore (A) e un datore (D) [27]	19
Figura 3.3 Influenza dei diversi parametri fisici che regolano la velocità di reazione r (r è in genere compreso tra 1 e 0,1 mmol / h) :(A) massa di catalizzatore; (B) lunghezza d'onda; (C) concentrazione iniziale del reagente; (D) di temperatura; (E) flusso radia	23
Figura 3.4 Struttura cristallina nelle forme del TiO2[57].....	27
Figura 3.5 Percorso della fotodegradazione del fenolo(Guo 2006).[38]	28
Figura 4.1 Tecnologie per il trattamento di inquinanti organici in acqua.[2].....	33
Figura 5.1: Curve di calibrazione del Fenolo e L'idrochinone.....	42
Figura 5.2 Curve di calibrazione del Catecolo e Benzochinone.....	43

Figura 5.3 Andamento della dissoluzione dell'Ozono prodotto dall' ozonizzatore in acqua demineralizzata al variare il tempo.....	46
Figura 5.4 Andamento della concentrazione dell' Ozono in acqua demineralizzata al variare la potenza dell'ozonizzatore	47
Figura 5.5 Specifiche Tecniche QUANTUM - FOTO - RADIOMETRO-HD 9021	47
Figura 6.1 Schema del Reattore, e reattore.....	50
Figura 6.2 Pompe centrifuge Atman PH 500 e New Jet 800.....	51
Figura 6.3 Lampada Philips modello TL 8W BLB 1FM 'Blacklight Blue"	52
Figura 6.4 Lampada Philips modello TUV 8W T5	52
Figura 6.5 Immagini dell'ozonizzatore Sander Certizon C 200.....	53
Figura 8.1 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	58
Figura 8.2 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	58
Figura 8.3: Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1	59
Figura 8.4 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	60
Figura 8.5 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 200%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2	60
Figura 8.6 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 2, T=25°C.....	61
Figura 8.7 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2, T=25°C.....	61
Figura 8.8 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2, T=25°C.....	62

Figura 8.9 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 2, T=25°C.....	62
Figura 8.10 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1, T=25°C.....	63
Figura 8.11 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1.....	64
Figura 8.12 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1.....	64
Figura 8.13 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1.....	65
Figura 8.14 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1.....	65
Figura 8.15 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2.....	66
Figura 8.16 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 2.....	66
Figura 8.17 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2.....	67
Figura 8.18 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2.....	67
Figura 8.19 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 1.....	68

Figura 8.20 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	68
Figura 8.21 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	69
Figura 8.22 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	70
Figura 8.23 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C....	70
Figura 8.24 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno in fotocatalisi alle condizione operative,, [TiO ₂] 0.25g/L conf. 1	71
Figura 8.25 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno nell'ozonizzazione alle condizione operative,, [TiO ₂] 0.25g/L, potenza 100,20,20,rispettivamente conf. 1	72
Figura 8.26 Degradazione del fenolo al variare il flusso di ossigeno nell'integrato alle condizione operative,, [TiO ₂] 0.25g/L, potenza 100,20,20,rispettivamente conf. 1	72
Figura 8.27 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	73
Figura 8.28 Andamento del TOC nei sperimenti di ozonizzazione, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	73
Figura 8.29 Andamento del TOC nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica, al variare, flusso di ossigeno, potenza 100,20,20% a una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	74
Figura 8.30 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	74
Figura 8.31 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	75
Figura 8.32 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C....	75
Figura 8.33 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di fotocatalisi con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	76
Figura 8.34 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C	77
Figura 8.35 Effetto della concentrazione del fotocatalizzatore, nei sperimenti di ozonizzazione fotocatalitica con un flusso di ossigeno 10 ml/L, potenza 20%, conf 2, Temperatura 25°C....	77

Figura 8.36 E_i vs $dC_p/dt (F)/dC_p/dt(O)$ conf. 2	79
Figura 8.37 Andamento della concentrazione normalizzata in esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1	80
Figura 8.38 Degradazione degli intermedi nell'ozonizzazione alle condizioni operative [TiO ₂] 0.25g/L, Flusso di O ₂ 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1	81
Figura 8.39 Degradazione degli intermedi nell'integrato alle condizioni operative [TiO ₂] 0.25g/L, Flusso di O ₂ 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1	82
Figura 8.40 Struttura chimica del fenolo per produzione di fotocatalisi per Grabowska [38].	83
Figura 8.41 Adiciones electrófilas de ozono en las posiciones orto y parámetros del anillo fenil [40].....	84
Figura 8.42 formazione del catecolo e l'idrochinone de anioni triossidi [40].....	85
Figura 8.43 Formazione de intermedi dal anione triossido [40].....	85
Figura 8.44 Formazione de acido carbossilico olefinico a partir de intermedi Criegee [40]. ...	85
Figura 8.45 Degradazione del TOC in fotocatalisi alle condizioni operative [TiO ₂] 0.25g/L, Flusso di O ₂ 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1	86
Figura 8.46 Degradazione del TOC nell'ozonizzazione alle condizioni operative [TiO ₂] 0.25g/L, Flusso di O ₂ 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1	87
Figura 8.47 Degradazione del TOC nell'integrato alle condizioni operative [TiO ₂] 0.25g/L, Flusso di O ₂ 40 ml/min., Potenza 100%, conf. 1	87
Figura 8.48 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 100%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,.....	88
Figura 8.49 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,.....	88
Figura 8.50 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 1,.....	89
Figura 8.51 Andamento del TOC nei esperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,.....	89

Figura 8.52 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 15 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2,.....	90
Figura 8.53 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.50g/L, conf. 1,.....	90
Figura 8.54 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 2.....	91
Figura 8.55 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.125g/L, conf. 2,.....	91
Figura 8.56 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 10 ml/min, potenza 20%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.0625g/L, conf. 1,.....	92
Figura 8.57 Andamento del TOC nei sperimenti di fotocatalisi, ozonizzazione e ozonizzazione fotocatalitica, con flusso di ossigeno 40 ml/min, potenza 25%, concentrazione di fotocatalizzatore di 0.25g/L, conf. 1,.....	93

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1.1 Proprietà fisiche e chimiche del Fenolo [9]	2
Tabella 1.2 Proprietà fisiche e chimiche del Benzochinone [11]	3
Tabella 1.3 Proprietà fisiche e chimiche del Idrochinone [13].....	4
Tabella 1.4 Proprietà fisiche e chimiche del Catecolo [15].....	5
Tabella 1.5 Proprietà fisiche e chimiche del Ossido di titanio [17]	6
Tabella 1.6 Proprietà fisiche e chimiche dell'Ozono [19]	7
Tabella 5.1 Specifiche Tecniche della Pompa LC-20AT	40
Tabella 5.2 Specifiche Tecniche del Rivelatori SPD-M20A (.....	40
Tabella 5.3 Specifiche Tecniche della Colonna Kinetex™ 00D-4477-EO	41
Tabella 5.4 Condizione di lavoro nel HPLC	41
Tabella 5.5 Tempi di ritenzione in HPLC per i composti standard	42
Tabella 5.6 Specifiche Tecniche TOC -5000A (SHIMADZU)	44
Tabella 5.7 Specifiche Tecniche UV 1601 (SHIMADZU)	45
Tabella 6.1 Dimensione dei due tubi del foto-reattore.	50
Tabella 6.2 Dimensioni della lampada Philips modello TL 8W BLB 1FM, modello TUV 8W T5.....	52
Tabella 6.3 Caratteristiche della lampada Philips modello TL 8W , modello TUV 8W T5" ...	52
Tabella 6.4 Graduazione della Potenza dell'ozonizzatore	53
Tabella 8.1 Riasunto della velocità di degradazione del fenolo nelle prove realizzate a diverse Condizione operative e temperatura variabile fornita delle reazione	94
Tabella 8.2 Riasunto della velocità di degradazione del fenolo nelle prove realizzate a diverse Condizione operative e temperatura 25 °C.....	95
Tabella 8.3 Riasunto della costante della velocità di degradazione del TOC nelle prove realizzate a diverse Condizione operative e temperatura variabile fornita delle reazione	96
Tabella 8.4 Riasunto della costante della velocità di degradazione del TOC nelle prove realizzate a diverse Condizione operative e temperatura 25 °C	97