



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

PURIFICAZIONE DELLE ACQUE MEDIANTE REATTORI FOTOCATALICI MICROFLUIDICI

Relatore: Prof. Alberto Gasparotto

Laureanda: Annachiara Rupolo
1186986

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Abstract	4
1-La fotocatalisi	5
2-I reattori microfluidici	10
2.1-Materiali impiegati per realizzare il microreattore.....	13
2.2-Il fotocatalizzatore.....	15
3-I parametri che influenzano il processo fotocatalitico	18
3.1-Le dimensioni del microcanale.....	18
3.2-La portata.....	19
3.3-Intensità della radiazione incidente.....	20
3.4-Concentrazione iniziale di inquinante.....	20
3.5-Concentrazione di ossigeno.....	21
3.6-Morfologia del catalizzatore.....	23
Conclusioni	26
Bibliografia	28

Abstract

Negli ultimi decenni, l'approvvigionamento di acqua potabile e la disponibilità di risorse idriche di qualità adeguata agli usi più disparati da parte dell'uomo sono diventati sempre più difficoltosi. Questo a causa sia dei cambiamenti climatici, che del crescente impatto ambientale ascrivibile alle varie attività umane, prima fra tutte quella industriale. Infatti, se il riscaldamento globale causa fenomeni quali desertificazione e progressiva riduzione delle fonti d'acqua dolce, le varie attività industriali comportano il rilascio di sostanze nocive (quali, ad esempio, coloranti, pesticidi, solventi e tensioattivi) nelle acque, con notevoli danni non solo per la società umana, ma anche per la fauna e la flora. Pertanto, al fine di ridurre la presenza di tali inquinanti nelle acque, consentendone così il rilascio sicuro nell'ambiente o l'eventuale riutilizzo, è necessario sviluppare delle tecnologie di trattamento e purificazione a cui sottoporre il liquido contaminato.

In tale contesto, questo lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di analizzare la letteratura relativa all'impiego della fotocatalisi per la degradazione di inquinanti organici in soluzione acquosa, con particolare riferimento all'utilizzo dei cosiddetti reattori microfluidici.

La prima parte dell'elaborato offrirà una descrizione dei meccanismi che sono alla base di un processo fotocatalitico: l'utilizzo di un materiale semiconduttore che, irraggiato con radiazione elettromagnetica opportuna, è in grado di generare specie reattive che promuovono l'ossidazione delle sostanze organiche presenti. Successivamente, verranno espone le sue attuali applicazioni su media/larga scala e relative problematiche. Queste applicazioni, a causa delle loro limitazioni, verranno confrontate con reattori microfluidici che, operando su volumi ridotti, sono in grado di ovviare ad esse.

La seconda parte della presente tesi, invece, fornirà una panoramica sui reattori microfluidici applicati in ambito fotocatalitico. Verranno anzitutto presentate le tecniche di produzione dei suddetti reattori, descrivendone le principali caratteristiche. Infine, verranno esposti e analizzati i diversi parametri che ne influenzano la resa nei processi di degradazione di alcuni specifici inquinanti.

1-La fotocatalisi

L'acqua, in particolare quella destinata a consumo umano o necessaria ad attività industriali, agricoli e domestici, è per l'intero ecosistema una risorsa fondamentale che, a causa del cambiamento climatico, scarseggia sempre più. Inoltre, negli ultimi anni, la crescita delle attività industriali ha comportato un progressivo deterioramento della qualità dell'acqua, a causa del rilascio nell'ambiente di numerose tipologie di contaminanti tossici [1], come messo in evidenza dall'ARPA (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente) della regione Friuli-Venezia Giulia (Fig. 1). [2] Questo ha comportato la necessità di incrementare l'uso di tecniche che mirano a purificare le acque da inquinanti dannosi per l'uomo e per l'ambiente prima di poterle riutilizzare o di poterle scaricare. [3] Tra i contaminanti, quelli più presenti sono: metalli pesanti, pesticidi, erbicidi, detersivi, tensioattivi, soluzioni di lavaggio ed inquinanti organici provenienti dalle industrie tessili e della carta come, ad esempio, coloranti e solventi. [4]



Figura 1: Analisi degli inquinanti rilevati dalla regione Friuli-Venezia Giulia dal 2005 al 2019 in campioni d'acqua superficiali e sotterranei.

Esistono diversi approcci per la decontaminazione delle acque. Per esempio, per la rimozione di coloranti organici, esistono tecniche come la coagulazione chimica, l'adsorbimento fisico e

l'ossidazione chimica mediante l'uso di ozono o acqua ossigenata. La prima e la seconda tecnica, però, consistono semplicemente nel trasferimento dell'inquinante da una fase all'altra senza renderlo meno dannoso; la terza, invece, riesce a promuovere la degradazione degli inquinanti in sostanze non nocive ma prevede l'utilizzo di opportuni reagenti in larga quantità e necessita di un notevole input energetico. [5] Una tecnica alternativa è sicuramente la fotocatalisi che prevede un ridotto consumo di energia, condizioni di lavoro non estreme, quali temperatura ambiente e pressione atmosferica, e può potenzialmente garantire un'alta efficienza nell'abbattimento non solo di svariati composti organici quali coloranti e antibiotici, ma anche la disattivazione di batteri e microorganismi. [6] Grazie a questa tecnologia, infatti, è possibile degradare sostanze organiche complesse in specie quali CO₂, H₂O e, –a seconda della natura degli inquinanti presenti– in specie inorganiche (ad esempio nitrati o solfati).

In un processo fotocatalitico, in generale, un materiale semiconduttore (il fotocatalizzatore) viene irradiato con radiazione elettromagnetica opportuna. L'assorbimento di fotoni, con energia pari almeno al *band gap* del catalizzatore, induce la promozione di un elettrone dalla banda di valenza (VB) a quella di conduzione (CB) (Fig. 2).

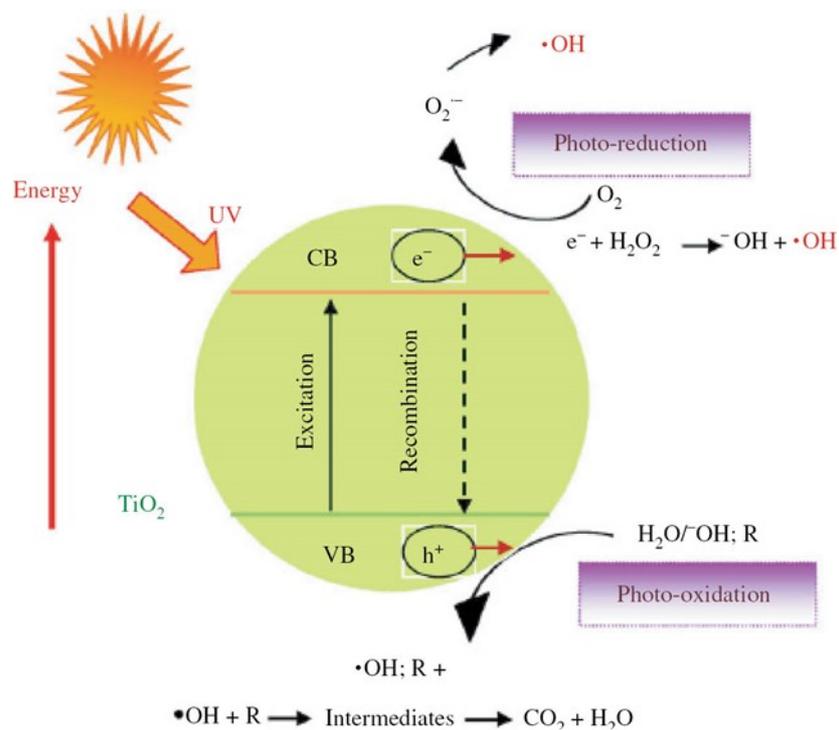


Figura 2: Rappresentazione schematica dei principali fenomeni coinvolti in un processo fotocatalitico.

In questo modo si ha la formazione di una coppia elettrone/lacuna (e⁻/h⁺) rispettivamente nella banda di conduzione e quella di valenza. Tali specie possono andare incontro ad un processo indesiderato di ricombinazione (ripristinando così la configurazione elettronica di partenza)

oppure possono migrare verso la superficie del materiale, innescando una serie di processi redox, tra cui la degradazione delle specie organiche presenti. Quest'ultima può essere promossa sia per interazione diretta della lacuna fotogenerata con l'inquinante, sia da specie reattive all'ossigeno (ROS, *Reactive Oxygen Species*) che si formano *in-situ*. Esse vengono prodotte da reazione della coppia e^-/h^+ con specie contenenti atomi di ossigeno presenti in acqua. Le lacune possono reagire con le molecole d'acqua adsorbite sulla superficie del catalizzatore e con gli ioni idrossido generando radicali idrossilici (Eq 1) i quali, essendo ossidanti molto forti, possono ossidare direttamente l'inquinante (Eq 2). Le lacune possono inoltre convertire direttamente l'inquinante organico in composti intermedi sufficientemente instabili da essere reattivi nei confronti della successiva reazione di ossidazione (Eq 3).



L'elettrone eccitato nella banda di conduzione, invece, reagisce con l'ossigeno molecolare adsorbito generando l'anione radicale superossido (Eq 4) che, se protonato, porta alla formazione del radicale idroperossido (Eq 5) e di molecole di perossido di idrogeno (Eq 6), che poi eventualmente decompongono generando ulteriori radicali idrossilici (Eq 7).^[7, 8] Infine, sia i radicali idrossido che quelli superossido possono reagire con l'inquinante andandolo ad ossidare (Eq 8).



Processi fotocatalitici di questo tipo possono venire condotti in "reattori *bulk*" che trattano volumi pari a pochi litri di soluzione se sono utilizzati su scala di laboratorio, volumi fino a 10 litri se sono impianti semi-pilota e volumi dell'ordine delle centinaia di litri per quelli pilota veri e propri. Quest'ultimi sono di vario tipo, ma sostanzialmente classificabili in due principali tipologie che si differenziano per lo stato in cui è presente il fotocatalizzatore. Se questo è disperso in soluzione allora vengono chiamati reattori *slurry* (Figura 3a): le nanoparticelle di fotocatalizzatore sono disperse nel liquido garantendo così un'elevata superficie di contatto tra le due fasi e un efficace trasporto di massa. L'impiego di reattori di questo tipo, che di norma operano in modo discontinuo (*batch*), richiede tuttavia una fase di filtrazione per

recuperare le nanoparticelle cataliticamente attive al termine del processo, operazione economicamente dispendiosa e tecnicamente poco applicabile nel caso di reattori su larga scala. Ulteriori svantaggi dei reattori *slurry* derivano dalle difficoltà di illuminare in maniera efficace ed uniforme il catalizzatore e dall'intrinseca tendenza di quest'ultimo ad andare incontro a processi di aggregazione, con conseguente perdita di area superficiale ed attività. [9, 10] Una conveniente alternativa ai reattori *slurry*, è offerta dall'utilizzo di reattori con fotocatalizzatore immobilizzato (Fig. 3b) nei quali una o più delle superfici interne del reattore sono rivestite di materiale fotocatalitico. Questa seconda configurazione consente di evitare i problemi legati alla necessità di filtrazione del catalizzatore e consente di operare in continuo ma, per contro, presenta una ridotta superficie di interfaccia tra le due fasi e un basso trasferimento di massa. [11]

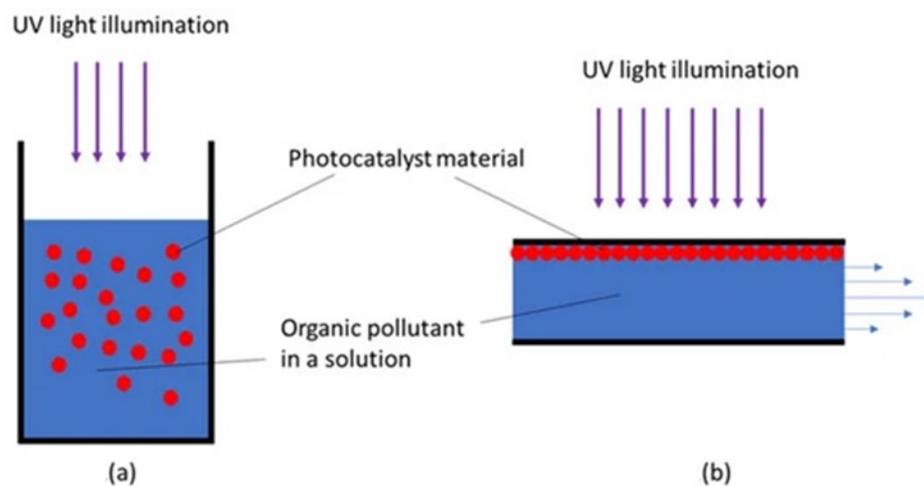


Figura 3: Possibili configurazioni di reattori bulk: (a) sistemi *slurry* in cui le nanoparticelle di fotocatalizzatore sono disperse in soluzione; (b) reattori con catalizzatore immobilizzato, in cui le nanoparticelle sono depositate sottoforma di film sottile sulle pareti interne.

Tra i problemi di maggior importanza legati a queste due configurazioni *bulk*, quindi, ci sono: la non indifferente quantità di catalizzatore necessaria e la sua perdita/disattivazione nel caso dei reattori *slurry*, la bassa efficienza di trasferimento di massa e la bassa efficienza di assorbimento di fotoni. L'efficienza di trasferimento di massa è responsabile della diffusione delle molecole di inquinante dal *bulk* della soluzione alla superficie del catalizzatore e, viceversa, delle molecole di inquinante degradate dopo le reazioni redox dalla superficie del catalizzatore al *bulk* della soluzione. L'efficienza di assorbimento di fotoni, invece, è responsabile dell'interazione tra i fotoni e il catalizzatore e della conseguente formazione della coppia elettrone/lacuna sulla superficie, processo fondamentale per garantire la successiva formazione di specie reattive sulla superficie del catalizzatore stesso.

Per ovviare a questi problemi e ottenere una degradazione più efficiente, studi recenti hanno proposto l'utilizzo della microfluidica, scienza che indaga il comportamento di piccoli volumi di fluidi (dell'ordine da 10^{-9} a 10^{-18} litri) in movimento all'interno di canali aventi dimensioni micrometriche (da decine a centinaia di μm). [12] Tra gli aspetti vantaggiosi di maggiore importanza in microfluidica ci sono: un alto rapporto superficie/volume del fluido; il miglioramento della diffusione molecolare date le brevi distanze in gioco che si traduce in velocità di reazione ed efficienze di processo più elevate; riduzione dell'energia richiesta per illuminare il catalizzatore e più efficace attivazione dello stesso ad opera della radiazione incidente; riduzione della quantità di catalizzatore necessario; eliminazione del processo di filtrazione (step necessario per i reattori *slurry*) in quanto il catalizzatore viene opportunamente immobilizzato. [13, 14]

In virtù di tali vantaggi, negli ultimi decenni la comunità scientifica ha rivolto una attenzione via via crescente all'impiego di reattori microfluidici in catalisi eterogenea (Fig. 4). In tale contesto generale, il seguito di questo elaborato sarà nello specifico focalizzato ad un'analisi della letteratura inerente all'utilizzo di reattori fotocatalitici microfluidici per la purificazione delle acque.

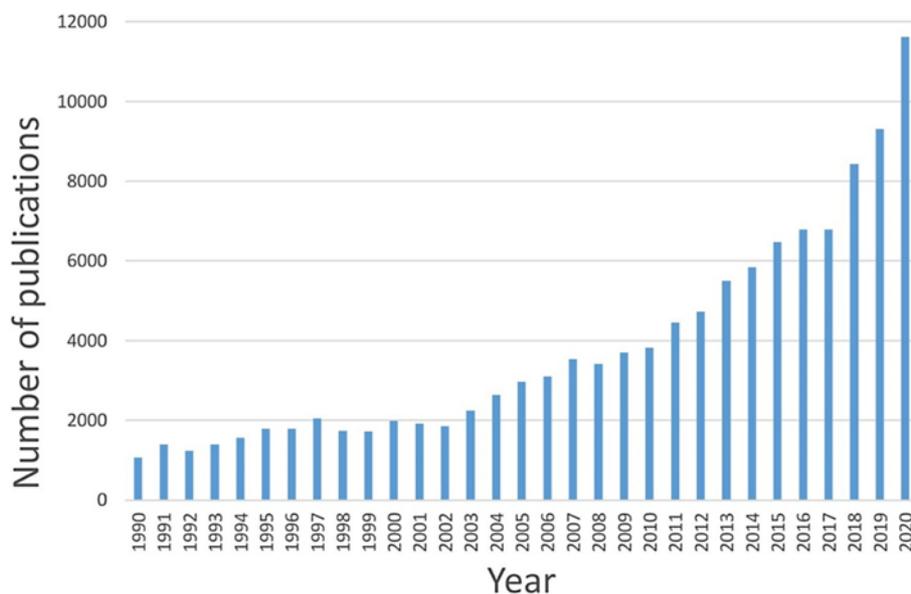


Figura 4: Numero di pubblicazioni scientifiche per anno, dal 1990 al 2020, inerenti all'impiego di reattori microfluidici in catalisi eterogenea (dato aggiornato a marzo 2021).

2-1 reattori microfluidici

I reattori microfluidici (o microreattori) possono essere realizzati in materiali differenti tramite svariate tecniche di fabbricazione (vd oltre) e possono presentare diverse configurazioni che vanno ad influire sull'efficienza del processo. Tra quelle più utilizzate meritano di essere citate le configurazioni a microcapillare, a microcanale, a multicanale e planare (Fig. 5). [15]

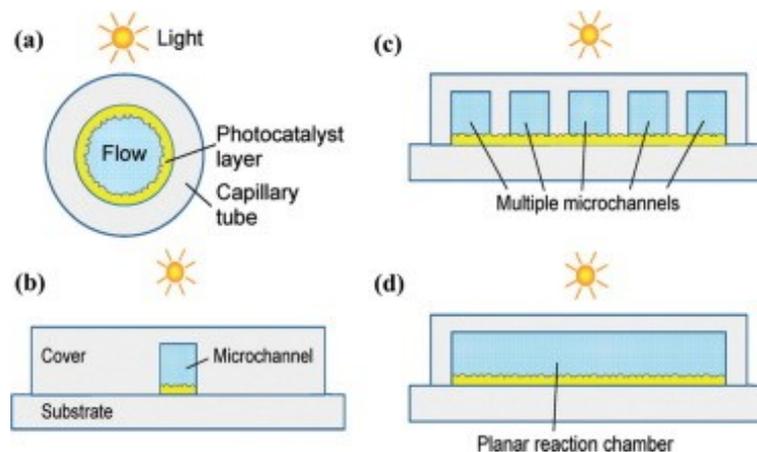


Figura 5: Configurazioni principali utilizzate per i microreattori: (a) a microcapillare; (b) a microcanale; (c) a multicanali e (d) planare.

Nel primo caso (Fig. 5a), il fotocatalizzatore è presente sotto forma di film sottile che ricopre tutta la sezione interna del microcapillare all'interno del quale scorre la soluzione da trattare. Nonostante la sua geometria estremamente semplice, questa configurazione presenta diversi problemi, tra i quali: la difficoltà nella deposizione del film stesso all'interno di un capillare di sezione micrometrica, l'ingombro del film rispetto alla sezione del canale che, se non opportunamente controllato, potrebbe ostruire il passaggio del liquido e, infine, la ridotta efficienza di degradazione in quanto solitamente la sorgente della radiazione è collocata all'esterno e, data la particolare geometria del sistema, non è possibile garantire l'illuminazione efficace ed uniforme del fotocatalizzatore. Per tali ragioni, è stata proposta in letteratura anche una configurazione microcapillare diversa da quella riportata in figura, che viene illuminata per mezzo di una fibra ottica collocata all'interno del reattore, con catalizzatore depositato su parete esterna della fibra stessa. Sebbene tale accorgimento renda possibile una distribuzione della luce più uniforme, non sempre questa configurazione risulta di facile implementazione pratica a causa di impedimenti dimensionali. Nel caso in cui questo avvenga e non sia quindi possibile integrare la sorgente all'interno del microcapillare, è necessario progettare con attenzione il microreattore e la sua geometria complessiva in modo da garantire un'elevata trasmissione della radiazione attraverso i materiali di cui è costituito. In tale contesto, tra le varie sorgenti, quelle più adatte sono i diodi ad emissione di luce (LED) grazie al loro basso

costo, lunga durata alle loro dimensioni ridotte, che ben si prestano all'integrazione in microreattori.

Nei reattori a singolo microcanale (Fig. 5b), invece, solo la parte inferiore è ricoperta dal fotocatalizzatore. Grazie a questa configurazione, quindi, è possibile risolvere il problema che presenta la configurazione precedente poiché la superficie di catalizzatore esposta alla radiazione è la stessa che prende parte al processo di fotocatalisi per cui non si hanno problemi legati alla migrazione della coppia elettrone/lacuna verso la superficie a contatto con la soluzione. Quest'ultima si muove con flusso laminare non turbolento e il suo mescolamento avviene grazie a fenomeni di diffusione.

Al fine di incrementare l'assorbimento di fotoni da parte del materiale cataliticamente attivo sono stati sviluppati anche reattori a multicanali che espongono una maggiore superficie complessiva alla radiazione incidente (Fig. 5c). In tal caso, i canali possono essere paralleli oppure disposti a serpentina (in quest'ultimo caso, la serpentina è costituita da un unico canale di lunghezza proporzionalmente maggiore). I secondi, però, pur aumentando favorevolmente il tempo di residenza del fluido nel reattore, vengono utilizzati meno frequentemente rispetto ai primi in quanto la maggior lunghezza del canale può spesso comportarne l'occlusione. Nel complesso, i reattori costituiti da microcanali paralleli presentano un'efficienza maggiore, come dimostrato da Gorges *et al.* che nel 2004 ha prodotto un reattore contenente 19 microcanali incrementando così la superficie specifica illuminata di due ordini di grandezza rispetto ad un sistema a singolo canale. ^[11]

L'ultima configurazione è quella costituita da un microreattore planare che può essere definito come un microcanale esteso lateralmente fino a raggiungere la larghezza di 1-100 mm (Fig. 5d). Lo scopo principale di questa configurazione è quella di estendere la superficie del catalizzatore disponibile all'assorbimento di fotoni incidenti in modo tale da favorire la reazione di degradazione dell'inquinante. È stato dimostrato sperimentalmente, infatti, che usando reattori di questo tipo è possibile incrementare consistentemente l'efficienza di degradazione e aumentare la velocità di reazione fino a 100 volte rispetto alla stessa reazione condotta in reattori *bulk* (Fig. 6). ^[1] Inoltre, una configurazione così semplice è in grado di risolvere eventuali problemi legati alla produzione e alla deposizione del fotocatalizzatore su di esso, aspetti che -come già menzionato- costituiscono un ostacolo notevole in particolare nella realizzazione e utilizzo di reattori a microcapillare.

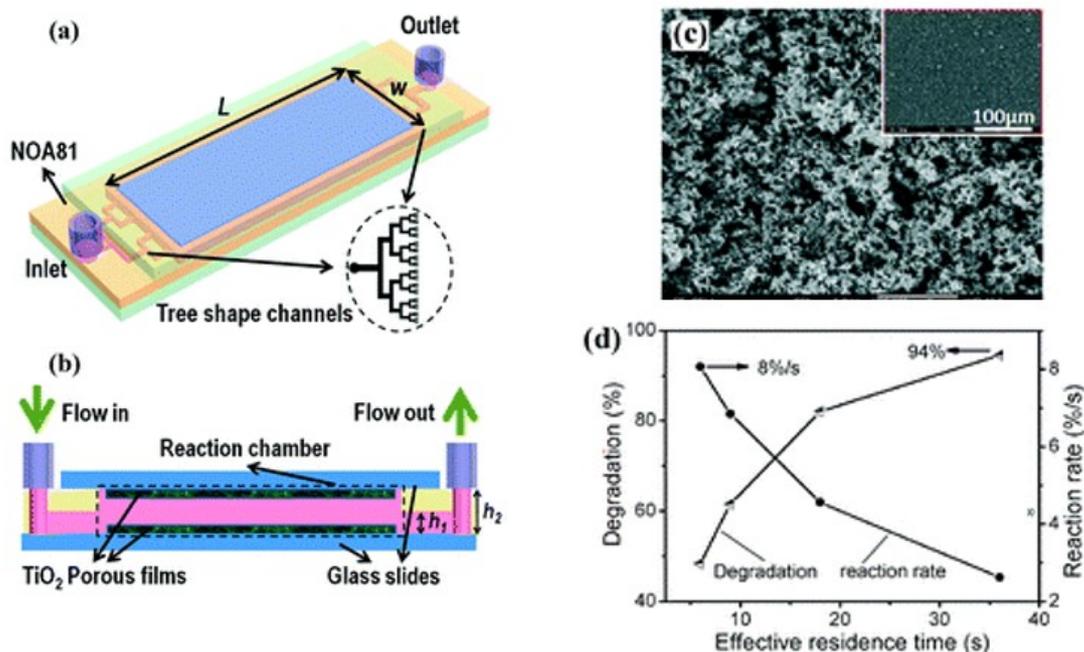


Figura 6: Dettaglio della struttura di un microreattore planare: (a) visione prospettica; (b) sezione; (c) micrografia al microscopio elettronico che evidenzia la morfologia porosa del fotocatalizzatore a base di TiO_2 , in questo caso depositato su due facce opposte del microcanale; (d) velocità di reazione ed efficienze di degradazione di un inquinante modello quale il blu di metilene in funzione del tempo di residenza della soluzione all'interno del reattore.

Tra i materiali cataliticamente più attivi e utilizzati si possono nominare TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 ed eventuali sistemi compositi quali, ad esempio, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Il più utilizzato, e ricorrente nel corso della tesi, è il biossido di titanio (TiO_2) in quanto è caratterizzato da stabilità chimica, bassa tossicità, relativamente economico e, soprattutto, altamente attivo nelle reazioni di degradazione di inquinanti organici. Questa specie è presente in natura in tre diverse forme polimorfe, caratterizzate da energie di band gap pari a 3.0 eV per il rutilo, 3.2 eV per l'anatasio e 3.1 eV per la brookite, valori corrispondenti ad una lunghezza d'onda di circa 400 nm. È auspicabile, quindi, l'utilizzo di sorgenti UV poiché, se esposti solamente alla radiazione solare, l'assorbimento non sarebbe ottimale in quanto solo una piccola porzione (circa il 5%) di essa cade nell'UV. ^[16] Il secondo materiale più utilizzato come catalizzatore in letterature, invece, è ZnO il quale si caratterizza per una mobilità elettronica elevata e quindi costituisce un'alternativa promettente rispetto a TiO_2 . Presenta, però, rispetto a quest'ultimo un valore di

band gap più elevato (3.4 eV), il che ne riduce ulteriormente la capacità di assorbire efficacemente la radiazione solare.

2.1-Materiali impiegati per realizzare il microreattore

La natura del materiale di cui è costituito il microreattore ne influenza significativamente non solo il processo di fabbricazione ma anche le condizioni di utilizzo. Per la scelta del materiale con cui realizzare il reattore bisogna pertanto tener conto delle caratteristiche che questo dovrebbe presentare, ovvero:

- La facilità di produzione;
- Il costo ridotto della materia prima;
- Buone proprietà ottiche, in particolare elevata trasparenza spettrale alle lunghezze d'onda necessarie per illuminare efficacemente il catalizzatore;
- Alta affinità con il fotocatalizzatore in modo tale che questo possa rimanere immobilizzato anche se sottoposto al moto del fluido;
- Resistenza a condizioni operative anche critiche, quali condizioni fortemente ossidanti tipiche del processo di degradazione.

I materiali che possono essere utilizzati per la fabbricazione del reattore e che quindi costituiranno anche il supporto per il catalizzatore sono: polimeri, vetro e quarzo. I primi presentano stabilità chimica, buona proprietà ottiche, un basso costo di produzione, una possibile produzione su larga scala e una buona lavorabilità grazie alla quale è possibile ottenere facilmente strutture complesse con elevata precisione. Il polimero più utilizzato è il poli-dimetilsilossano (PDMS) ma, seppur più di rado, vengono anche utilizzati il polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS), polietilene tereftalato (PET) e fluoropolimeri come, ad esempio, etilene propilene fluorurato (FEP). I supporti vetrosi, invece, presentano buona inerzia chimica ed elevata stabilità meccanica. Per contro, essi presentano una ridotta resistenza alle variazioni di temperatura e una grande propensione a fratturarsi quando sottoposti a tensioni esterne con conseguente inadeguatezza all'utilizzo di alcune tecniche di lavorazione.

Per la produzione dei microreattori esistono diverse tecniche e quelle più utilizzate sono: microtaglio meccanico, con impiego di distanziatori, incisione ad umido o a secco (*wet o dry etching*) e litografia.

Il microtaglio meccanico è una tecnica veloce ed economica che prevede una combinazione di processi di fresatura, foratura e tornitura ad altissima precisione, particolarmente utilizzato per reattori a multicanali. È un metodo adatto per supporti a base di polimeri. Non è però adatto alla produzione di massa e, sottoponendo il materiale in lavorazione ad una serie di sollecitazioni meccaniche, potrebbe portare alla formazione di crepe nella struttura.

Il metodo che utilizza distanziatori è adatto alla produzione di substrati polimerici e prevede l'inserimento di questi nel polimero prima che esso si sia solidificato. I distanziatori vengono inseriti in forma e dimensione adeguata e, dopo che il substrato si è solidificato attorno ad essi, questi vengono rimossi (Fig. 7). Grazie a questa tecnica vengono principalmente ottenute strutture a multicanali.

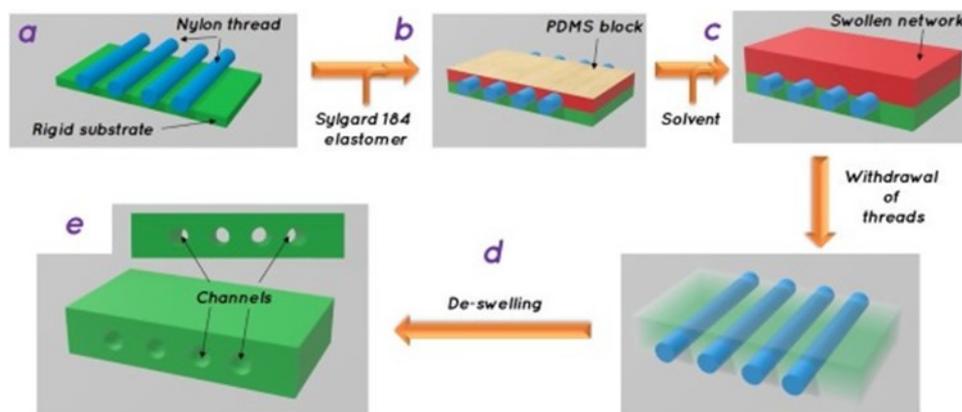


Figura 7: Step richiesti per ottenere un microreattore a multicanali di PDMS utilizzando come distanziatori fili di nylon.

Il processo di *wet o dry etching* è un processo semplice, economico e selettivo con velocità di incisione controllabile che prevede la rimozione di materiale dal substrato per mezzo di approcci chimici o fisici. Nel processo condotto ad umido (*wet etching*), parte del substrato viene protetto da una maschera e la restante superficie viene rimossa mediante l'utilizzo di opportuni reagenti. Questa tecnica però non permette un attento controllo dimensionale e può comportare contaminazioni chimiche. Il processo a secco (*dry etching*), invece, utilizza metodi fisici che prevedono di sottoporre il materiale ad un bombardamento mirato di ioni ad alta energia per la rimozione di porzioni o strati di materiale. [17]

La litografia è il processo più utilizzato per la produzione di microreattori in quanto permette di ottenere strutture molto complesse. Prevede diversi step sequenziali, schematizzati in Fig. 8: la pulizia del supporto, la deposizione di un *photoresist* (un materiale sensibile alla radiazione), la cottura di quest'ultimo in modo tale da ottenere un film solido, il posizionamento di una

maschera sopra al sistema con pattern desiderato, esposizione ad una radiazione opportuna, trattamento del film con uno sviluppatore chimico e successiva rimozione del *resist* residuo.

[18]

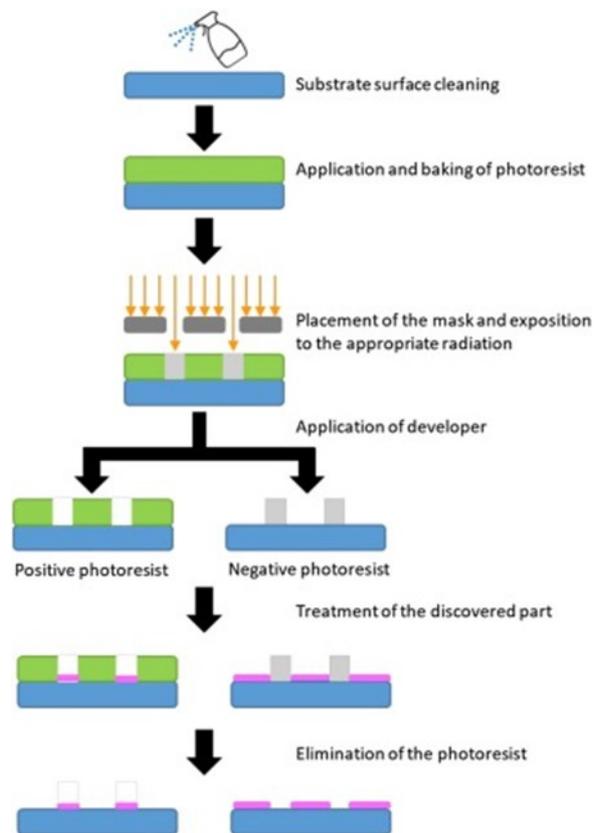


Figura 8: Principali step di un processo generale litografico.

In base alla radiazione utilizzata, la litografia si divide in: fotolitografia (la sorgente impiega luce visibile o UV) e litografia a raggi X (la sorgente è a raggi X). Quest'ultima dato il costo elevato, è quella meno utilizzata.

2.2-II fotocatalizzatore

Dopo che i canali del microreattore sono stati fabbricati, prima di procedere con la deposizione del fotocatalizzatore, il microreattore viene pretrattato in modo tale da andarne ad incrementarne l'adesione. Questo trattamento è principalmente condotto su microreattori di vetro e avviene mediante l'utilizzo di soluzioni acide per rendere la sua superficie il più rugosa possibile.

Successivamente avviene la deposizione del fotocatalizzatore su di esso. Tra le metodologie di rivestimento più utilizzate vengono citate le tecniche ad immersione, i metodi spray, nonché

i processi sol-gel, la deposizione chimica da fase vapore (CVD) e la deposizione fisica da fase vapore (PVD).

La deposizione per immersione è una tecnica semplice ed economica che consiste nell'immergere a intervalli regolari il supporto da trattare in una soluzione contenente il fotocatalizzatore sotto forma di particelle solide. Successivamente il substrato impregnato viene sottoposto ad un processo di essiccamento. Al fine di favorire quest'ultimo step, nella soluzione viene utilizzato un solvente volatile come, ad esempio, alcoli.

Il rivestimento con tecniche spray prevede invece di spruzzare il substrato con una sospensione del catalizzatore in maniera uniforme. Poi si riscalda la superficie in modo tale da far evaporare la fase liquida. Nonostante la loro semplicità operativa e basso costo, le tecniche per immersione spray presentano l'inconveniente di non garantire un'adesione ottimale del catalizzatore al materiale trattato.

Uno dei metodi più utilizzati è quello sol-gel grazie al facile controllo strutturale a livello molecolare, l'ottenimento di film di spessore ridotto (dell'ordine di pochi μm o inferiore) e di porosità regolabile, oltre alla possibile applicazione di questo metodo a supporti vetrosi. La tecnica prevede, per l'ottenimento del materiale che costituirà il catalizzatore, la preparazione iniziale di una soluzione contenente un opportuno precursore (generalmente un alcossido o un sale inorganico) che, poi, mediante reazioni di idrolisi si converte in un sol. In seguito, questo viene depositato sul substrato dove andrà incontro a essiccazione con formazione di un gel, per essere infine sottoposto ad un processo di calcinazione. Questa tecnica è stata, ad esempio, utilizzata da Eskandarloo et al. nel 2015 per sintetizzare nanoparticelle di TiO_2 in microcanali di quarzo: con l'uso di una siringa la soluzione costituita da butossido di titanio è stata iniettata nel canale nel quale poi avviene l'essiccamento a 100°C per 5 ore. ^[19] Questo metodo pur essendo controllato, economico e adatto al rivestimento di microcanali, richiede tempo e non permette una deposizione uniforme.

La metodologia CVD è una tecnica da fase vapore che prevede la decomposizione di un opportuno precursore molecolare e la sua conversione nel materiale di interesse (il catalizzatore) su una superficie riscaldata (nel presente caso costituita dalle pareti interne del microreattore). Grazie a questo processo è possibile ottenere un'elevata velocità di deposizione, nonché la formazione di un film cataliticamente attivo con spessore e morfologia controllata, e buona adesione al supporto sottostante. Lo svantaggio principale per le applicazioni oggetto di questa tesi è legato al fatto che la tecnica CVD richiede temperature

relativamente elevate, il che rende tale processo non adatto al rivestimento di supporti polimerici.

La deposizione fisica in fase vapore (PVD), infine, è una tecnica che comporta l'evaporazione (solitamente termica o per mezzo di bombardamento ionico) della specie cataliticamente attiva a partire da una fonte solido o liquida. In questo modo si ottiene il precursore sotto forma di atomi o molecole. Il vapore, successivamente, viene trasportato all'interno di una camera di reazione mantenuta a pressione ridotta fino al substrato dove condensa formando un sottile strato di spessore inferiore a 1 μm .

3-Parametri che influenzano il processo fotocatalitico

Nell'ambito dei processi microfluidici, ci sono numerosi parametri che influenzano la degradazione fotocatalitica dei composti organici in soluzione acquosa. Oltre alla configurazione del microreattore, come già indicato precedentemente, altri fattori che vanno ad incidere sull'efficienza di degradazione dell'inquinante sono: le dimensioni del canale, la portata della soluzione contaminata, l'intensità della radiazione incidente, la concentrazione iniziale di inquinante e la morfologia del catalizzatore.

3.1-Le dimensioni del microcanale

Diversi studi hanno confermato che variando la lunghezza o la sezione del canale è possibile influenzare significativamente la degradazione dell'inquinante presente. Aumentando la lunghezza dei canali viene aumentato il tempo di residenza del liquido nel reattore, il che comporta un aumento del tempo di contatto di esso con il fotocatalizzatore con conseguente miglioramento del processo di degradazione. Per esempio, studi condotti da Eskandarloo *et al.* hanno evidenziato che, aumentando la lunghezza del microcanale da 10 a 70 cm, è possibile accrescere l'efficienza di degradazione dal 19 a 70%. Aumentando, invece, la sezione del reattore, è possibile notare come la resa di conversione diminuisca con andamento esponenziale a causa della più difficoltosa diffusione dell'inquinante dal centro della soluzione alla superficie del catalizzatore (Fig. 9). [20]

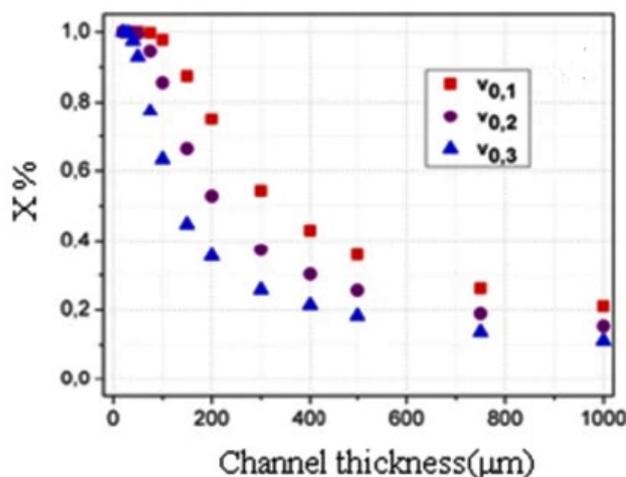


Figura 9: Efficienza di degradazione di una soluzione acquosa dell'inquinante modello blu di metilene in concentrazione 10 mg/l. Il fotocatalizzatore impiegato è costituito da un film di biossido di titanio di spessore medio pari a 10 μm. Il processo è stato studiato a tre diverse velocità di alimentazione

indicate nel grafico come $v_{0,1}$, $v_{0,2}$ e $v_{0,3}$ pari rispettivamente a 0.1 mm/s, 0.2 mm/s e 0.4 mm/s con rispettivi tempi di permanenza pari a 100, 50 e 25 secondi.

3.2-La portata

È stato ampiamente dimostrato che all'aumentare della portata del fluido, si ha una riduzione dell'efficienza di degradazione. Questo avviene poiché, al crescere della portata, diminuisce il tempo di permanenza della soluzione nel reattore e, conseguentemente, anche il tempo di contatto fra l'inquinante ed il catalizzatore (Fig. 10). Tra i vari studi condotti, al fine di analizzare questo aspetto, si riporta quello condotto da Meng *et al.* il quale ha evidenziato che diminuendo la portata da 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ a 25 $\mu\text{l}/\text{min}$ (corrispondenti a tempi di contatto rispettivamente pari a 12.43 s e 53.00 s), la degradazione dell'inquinante blu di metilene aumenta notevolmente, ottenendo una mineralizzazione pressoché completa in meno di un minuto. [17]

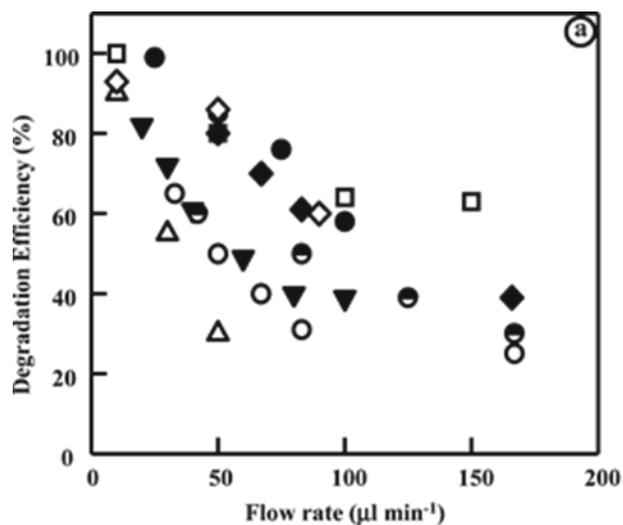


Figura 10: Efficienza di degradazione in funzione della portata. I simboli in figura riportano i dati sperimentali di otto diversi studi: Meng *et al.* (cerchi vuoti), Aran *et al.* (triangoli vuoti), Eskandarloo *et al.* (quadrati vuoti), Eskandarloo *et al.* (rombi vuoti), Charles *et al.* (rombi pieni), Krivec *et al.* (triangoli pieni), Corbel *et al.* (cerchi pieni) e Corbel *et al.* (cerchi mezzi pieni). In tutti i casi il fotocatalizzatore utilizzato è TiO_2 mentre come inquinante sono state testate diverse specie tra cui: blu di metilene, acido salicilico, caffeina, acido tereftalico e coloranti tessili come metilarancio, acid orange 7 e acid violet 19. Dei simboli in figura i cerchi vuoti rappresentano lo studio sopracitato di Meng *et al.*

3.3-Intensità della radiazione incidente

Un parametro che è alla base del processo e che quindi ne influenza notevolmente l'efficienza è l'intensità della radiazione incidente sulla superficie del materiale cataliticamente attivo. Infatti, è proprio l'assorbimento dei fotoni da parte del semiconduttore a rendere possibile la generazione delle coppie elettrone/lacuna e la conseguente formazione delle specie radicaliche responsabili della degradazione degli inquinanti organici presenti. Molti studi, infatti, hanno dimostrato che aumentando l'intensità della radiazione è possibile registrare un aumento nella degradazione (Fig. 11).

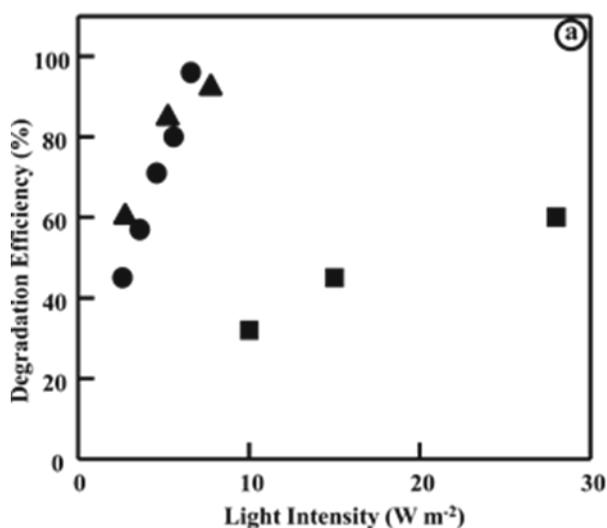


Figura 11: Efficienza di degradazione in funzione dell'intensità della radiazione incidente. I risultati in figura sono ricavati da tre diversi studi condotti utilizzando TiO_2 come fotocatalizzatore e tre diversi inquinanti: metilarancio (cerchi), acido salicilico (triangoli) e acido tereftalico (quadrati).

Bisogna prestare particolare attenzione anche al posizionamento della sorgente rispetto al fotocatalizzatore, aspetto che dipende anche dalla particolare configurazione del reattore e dalle sue caratteristiche geometriche. Nei microreattori capillari, per esempio, è preferibile che la sorgente sia interna in quanto, se fosse esterna, parte della radiazione verrebbe assorbita o riflessa dal materiale di cui è costituito il capillare, determinando un minor irraggiamento del fotocatalizzatore.

3.4-Concentrazione iniziale di inquinante

Tipicamente, nei reattori *bulk* l'efficienza di degradazione cresce all'aumentare della concentrazione iniziale di inquinante, fino ad un valore massimo oltre il quale decresce.

Invece, per quanto riguarda i microreattori, numerosi studi hanno dimostrato che all'aumentare della concentrazione iniziale di contaminante, l'efficienza di degradazione diminuisce (Fig. 12). Ciò sembra legato al fatto che la degradazione di una maggior quantità di inquinante richiederebbe un maggiore numero di specie attive (h^+ , OH^* , $O_2^{\cdot-}$...) la cui formazione è in realtà grossomodo indipendente dalla concentrazione di specie organiche presenti.

Inoltre, al crescere della concentrazione, aumenta anche la quantità di intermedi e prodotti di reazione che potrebbero venir adsorbiti sulla superficie del catalizzatore in corrispondenza dei siti attivi. Se questo avvenisse, infatti, si avrebbe la competizione di queste specie con l'inquinante stesso e la generazione di specie radicaliche attive sarebbe ostacolata.

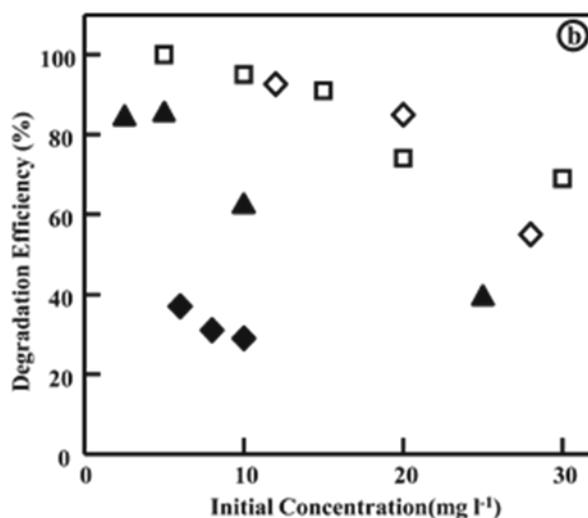


Figura 12: Efficienza di degradazione in funzione della concentrazione iniziale di inquinante. I dati sperimentali riportati in figura fanno riferimento a quattro diversi studi che utilizzano come fotocatalizzatore il biossido di titanio ma si differenziano per i diversi inquinanti testati quali: metilarancio, acido salicilico, caffeina e acido tereftalico.

3.5-Concentrazione di ossigeno

Un altro parametro che influenza il processo fotocatalitico e, in particolare, l'efficienza di reazione è la quantità di ossigeno in soluzione, come evidenziato da Lindstorm *et al.* nel 2007 che hanno studiato il processo di degradazione in un microreattore le cui pareti interne erano rivestite da un film poroso di titania, in presenza e in assenza di ossigeno disciolto. ^[15] Infatti, come dimostrato da Sohrabi *et al.*, l'ossigeno (ma anche l'acqua ossigenata che da esso può formarsi *in-situ*), essendo un forte agente ossidante, funge da accettore di elettroni minimizzando i fenomeni di ricombinazione tra elettroni e lacune fotogenerate, rendendo

queste ultime maggiormente disponibili per la degradazione delle specie organiche presenti.
[15]

Al fine di sottolineare quanto detto, si riportano in Fig. 13 gli spettri di assorbimento di una soluzione di blu di metilene 0.01 mM pompata a $3 \mu\text{l}/\text{min}$ in un microreattore rivestito di TiO_2 ed esposto a radiazione UV per più di 24 ore in assenza (Fig. 13a) e in presenza di ossigeno (Fig. 13b) riportando, nello stesso spettro, l'assorbimento della stessa soluzione prima che questa venga sottoposta al processo di degradazione. Da questi è possibile notare come il picco a 664 nm (lunghezza d'onda in corrispondenza alla quale si ha il massimo assorbimento dell'inquinante) in assenza di ossigeno sia poco meno intenso rispetto a quello di riferimento e come sia calato drasticamente in presenza di ossigeno a parità di concentrazione e portata.
[21] Nel primo caso, infatti, è possibile verificare una diminuzione in assorbanza solo del 38%, mentre nel secondo caso si ha un calo di assorbanza pari al 99.9%.

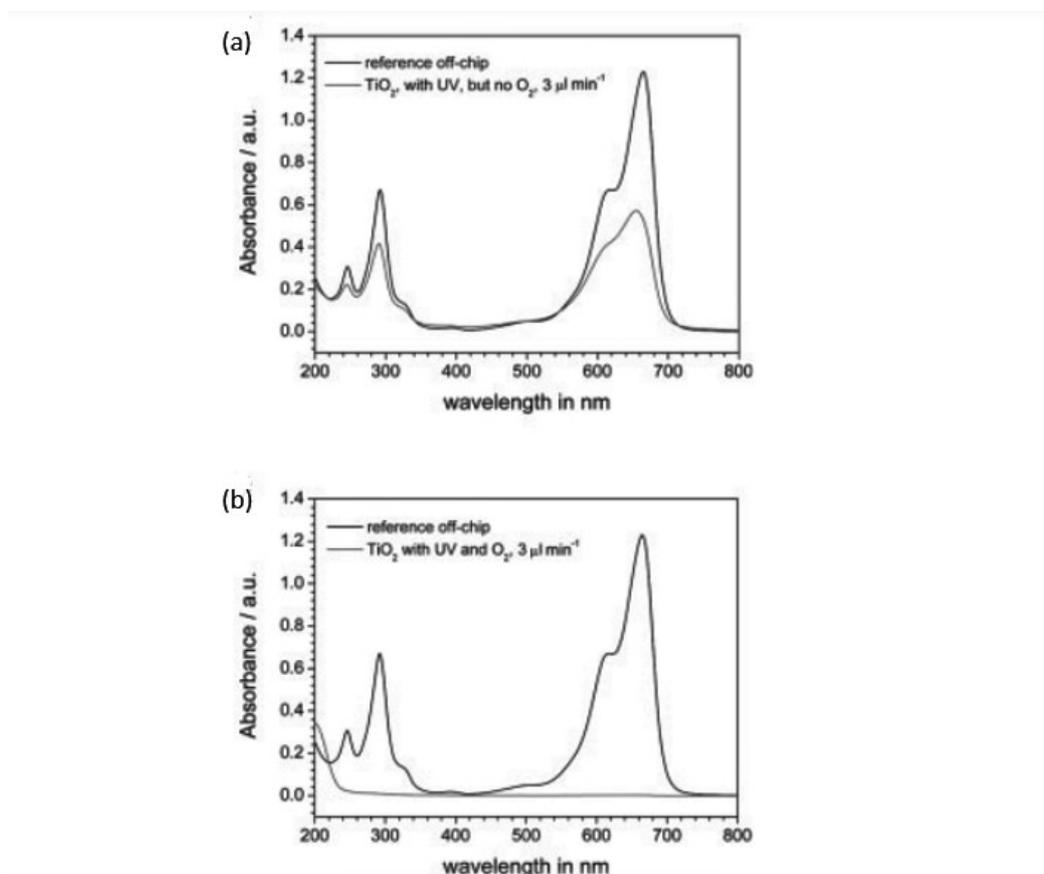


Figura 13: Spettri di assorbimento di soluzioni blu di metilene in stesse condizioni di portata, intensità di radiazione e concentrazione di inquinante ma in (a) assenza di ossigeno e (b) in presenza di ossigeno.

3.6-Morfologia del catalizzatore

Infine, un ultimo parametro a cui bisogna prestare particolarmente attenzione nell'uso dei microreattori è la morfologia del catalizzatore. Esso, infatti, a parità di composizione, può essere presente non solo sotto forma di film relativamente densi e compatti, ma può anche essere realizzato in forma nanostrutturata, per esempio, con una morfologia costituita da nanofibre (Fig. 14) o altre strutture 1D o 2D quali nanotubi, nanolamelle, etc.

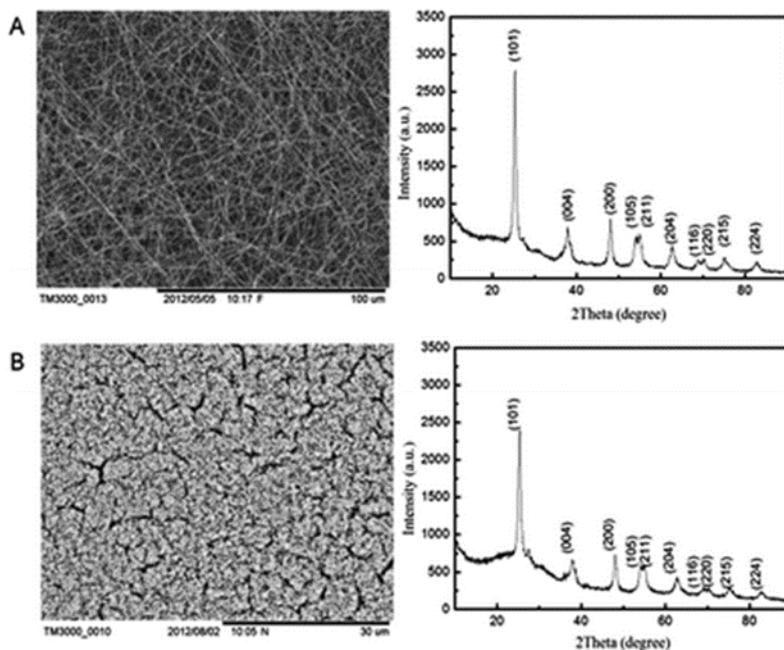


Figura 14: Micrografie SEM e pattern XRD di due catalizzatori costituiti da (A) nanofibre e (B) film di TiO_2 . In entrambi i casi il catalizzatore è formato da anatasio puro.

Quest'ultime presentano diverse caratteristiche favorevoli per un loro impiego in fotocatalisi tra cui: una struttura porosa e un elevato rapporto superficie/volume che, comportando un elevata area superficiale, consentono un migliorato adsorbimento dell'inquinante; una miglior efficienza nell'assorbimento della luce a causa di fenomeni di *scattering* interno della radiazione incidente. In tale contesto, studi condotti da Meng *et al.* hanno evidenziato che, mentre un catalizzatore costituito da nanofibre elettrofilate di TiO_2 portano ad una degradazione completa di una soluzione di blu di metilene in 53 secondi, meno del 40% dell'inquinante viene ossidato nello stesso intervallo di tempo se il catalizzatore è costituito da un film di TiO_2 (Fig. 15). [15]

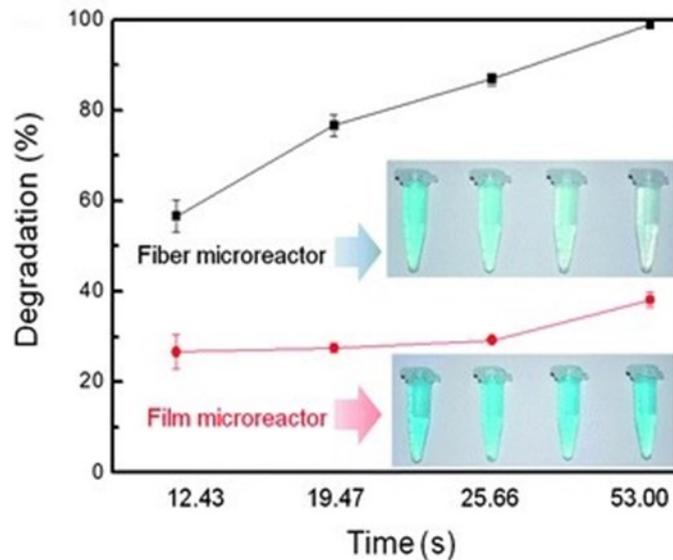


Figura 15: Percentuale di degradazione in funzione del tempo per microreattori che presentano in catalizzatore sotto forma di film o fibre.

I due catalizzatori di Fig. 15 presentano anche un diverso comportamento per quanto riguarda la degradazione in cicli successivi (Fig. 16). Da un esperimento in cui sono stati effettuati 10 cicli di degradazione sia in microreattori a film che in microreattori a nanofibre, è emerso che per i primi il tasso di degradazione diminuisce leggermente con il procedere dei cicli a causa di fenomeni di degradazione del catalizzatore. Nel secondo caso, invece, si nota che per i primi cinque cicli si ha un aumento dell'efficienza del 36% mentre nei restanti cinque questa si stabilizza. L'aumento dell'efficienza di degradazione con l'aumentare dei cicli si può spiegare facendo riferimento a quanto scoperto da Fujishima et al.: l'idrofilicità fotoindotta del TiO_2 . Solitamente il TiO_2 sotto forma di nanofibre è più idrofobico rispetto alla stessa specie depositata come film e quindi l'interazione con la soluzione contenente l'inquinante è minore. Con il progredire dei cicli e la conseguente maggiore esposizione del catalizzatore alla radiazione, esso diventa idrofilico riuscendo, quindi, ad aumentare la sua interazione con il liquido. È stato inoltre evidenziato come l'adsorbimento del blu di metilene non sia influente sulla degradazione in quanto nel caso dell'utilizzo di nanofibre esso è minore di quello che si ha nel caso dell'utilizzo del film (Fig. 16). La degradazione dell'inquinante, quindi, avviene principalmente in soluzione e a carico delle specie reattive all'ossigeno, notoriamente forti ossidanti. [22]

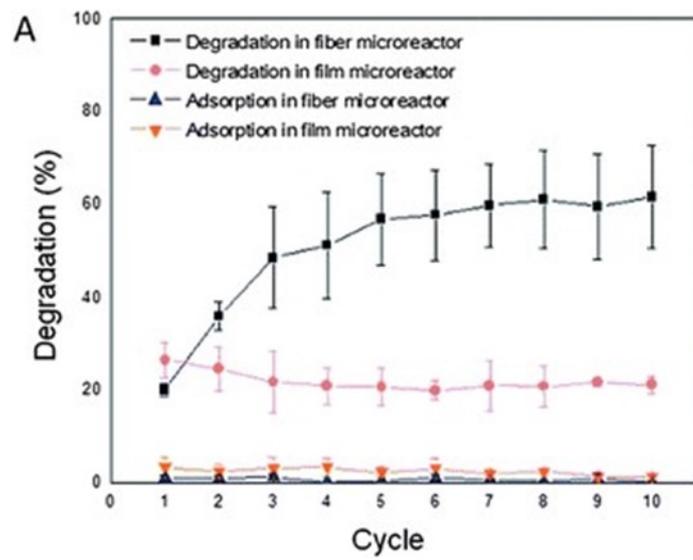


Figura 16: Degradazione del blu di metilene in cicli di reazione successivi condotta in microreattori caratterizzati da fotocatalizzatore a film o a fibre.

Conclusioni

La presente tesi ha fornito una panoramica generale sulla fotocatalisi, con particolare riferimento all'impiego di questa tecnologia per la degradazione di inquinanti organici in reattori microfluidici.

Come dimostrato, questi sono in grado di ovviare a diverse problematiche tipiche dei reattori bulk, sia di tipo *slurry* che con fotocatalizzatore immobilizzato. Nonostante i vantaggi offerti dai microreattori una limitazione legata al loro utilizzo per la purificazione delle acque concerne la necessità di trattare, in questo specifico ambito tecnologico, grandi volumi di soluzione. In tale contesto, un possibile modo per aumentare i volumi trattati, attualmente oggetto di numerosi studi, è il *numbering-up* dei singoli elementi fotocatalitici, che può essere realizzato con un approccio "interno" oppure "esterno" (Fig. 17).

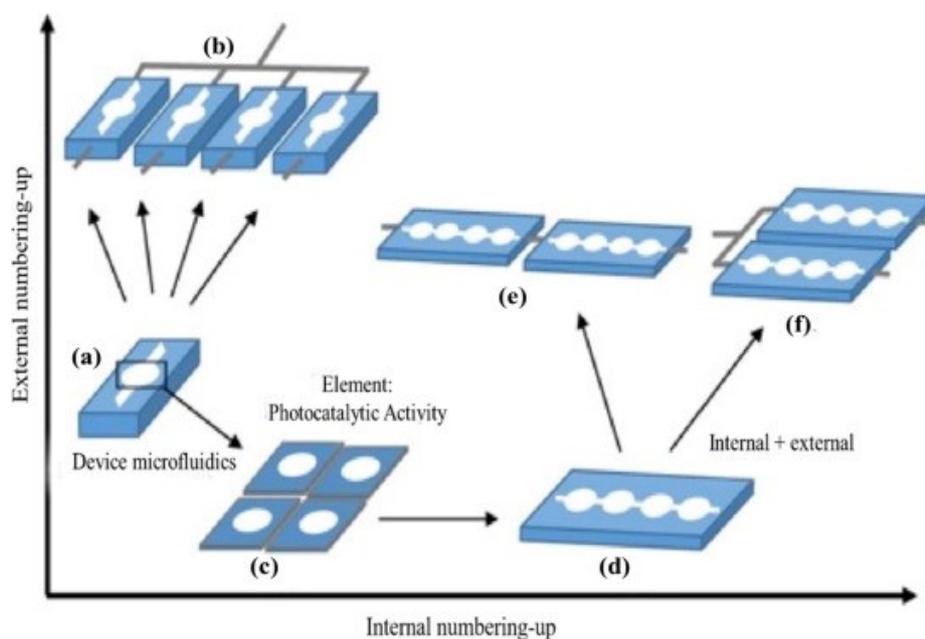


Figura 17: Possibili configurazione per lo scale-up del processo.

Quello esterno (Fig 17b) consiste nel porre parallelamente più microreattori. Questa configurazione, però, presenta diversi punti critici quali una distribuzione non omogenea del fluido nei dispositivi; la possibile ostruzione di alcuni elementi potrebbe modificare la fluidodinamica dell'intero impianto richiedendo, quindi, l'uso di opportuni regolatori di flusso.

Il *numbering-up* interno (Fig d), invece, consiste nell'incorporazione di più microreattori in serie in un unico dispositivo con conseguente riduzione dei costi di fabbricazione. Il dispositivo così ottenuto presenta un microcanale di lunghezza maggior rispetto ai singoli e un'elevata

superficie fotocataliticamente attiva. Per contro, si potrebbero avere problemi legati al trasporto di prodotti e sottoprodotti nella serie di reattori dove potrebbero partecipare ad ulteriori reazioni, a causa del flusso continuo di fluido. I dispositivi ottenuti poi possono essere posti in serie ovvero uno successivo all'altro (Fig 17e) oppure in parallelo ovvero uno parallelo all'altro (Fig 17f).

In conclusione, i reattori fotocatalitici microfluidici grazie alle loro ottime prestazioni sulla degradazione di inquinanti potrebbero nei prossimi anni rappresentare una tecnologia efficace per la purificazione delle acque anche su volumi di soluzione significativi, purché si riescano ad implementare opportune strategie per il *numbering-up* di tali sistemi.

Bibliografia

- [1] Wang, N.; Zhang, X.; Wang, Y.; Yu, W.; Chan H.L.W. *Lab on a Chip*, **2014**, 14, 1074-1082
- [2] http://www.arpa.fvg.it/cms/tema/laboratorio/Reti-di-Monitoraggio/Reti-di-Monitoraggio/Monitoraggio_Acque/Monitoraggio-acque-inquinanti-emergenti.html ; accesso in rete 28/02/2022
- [3] Pichel, N.; Vivar, M.; Fuentes, M. *Chemosphere*, **2019**, 218, 1014-1030
- [4] Gouran, A.; Mohadesi, M.; Falsafi, M. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2021**
- [5] Gao, Z.; Pan, C.; Choi, C-H.; Chang, C-H *Symmetry*, **2021**, 13, 1325
- [6] Porley, V.; Chatzisyneon, E.; Meikap, B.C.; Ghosal, S.; Robertson, N. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **2020**, 6, 809-816
- [7] Wang, N.; Chan, N.Y.; To, H.C.; Tan F.; Zhang, X. *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, **2013**, 368-371
- [8] Odling, G.; Robertson, N. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 533-545
- [9] Santana, H.S.; Silva Jr, J.L.; Aghel, B.; Ortega-Casanova, *SN Applied Sciences*, **2020**, 395
- [10] Li, L.; Chen, R.; Zhu, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Liao, Q.; Wang, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 23, 12548-12553
- [11] Shukla, K.; Agarwalla, S.; Duraiswamy, S.; Gupta, R.K. *Chemical Engineering Science*, **2021**, 235
- [12] Whitesides, G.M. *Nature*, **2006**, 442, 368-373
- [13] Liu, A.L.; Li, Z.Q.; Wu, Z.Q.; Xia, X.H. *Talanta*, **2018**, 182, 544-548
- [14] De Sa, D.S.; Vasconcellos, L.E.; De Souza, J.R.; Marinkovic, B.A.; Del Rosso, T.; Fulvio, D.; Maza, D.; Massi, A.; Pandoli, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2018**, 364, 59-75
- [15] Sohrabi, S; Moraveij, M.K.; Iranshahi, D. *Reviews in Chemical Engineering*, **2020**, 36, 687-722
- [16] Malgalhaes, P.; Andrade, L.; Nunes, O.C.; Mendes, A *Reviews on Advanced Materials Sciences*, **2017**, 51, 91-129

- [17] Das, S.; Srivastava, V.C. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, 15, 714-730
- [18] Acikgoz, C.; Hampenius, M.A.; Huskens, J.; Vancso, G.J. *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 2033-2052
- [19] Dominguez, M.I.; Centeno, M.A.; Martinez, M.; Bobadilla, L.F.; Laguna, O.H.; Odriozola, J.A. *Chemical Engineering Research and Design*, **2021**, 171, 13-35
- [20] Javornik, G.; Basso, A.; Padoin, N.; Soares, C. *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, 28, 22957-22968
- [21] Lindstrom, H.; Wootton, R.; Iles, A. *AIChE Journal*, **2007**, 53, 695-702
- [22] Meng, Z.; Zhang, X.; Qin, J.; *Nanoscale*, **2013**, 5, 4687-4690