



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Dottorato di ricerca
in Scienze Chimiche
Scuola di dottorato in Scienze Chimiche
Ciclo XXIV
(A.A. 2009 - 2011)**

***Sviluppo di materiali a base di TiO_2 per
l'abbattimento di inquinanti***

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/04
Tesi di dottorato di Trevisan Valentina, matricola 955679**

Coordinatore del Dottorato

Prof. Paolo Ugo

Tutore del dottorando

Prof. Francesco Pinna

INDICE

CAPITOLO 1: Introduzione generale	1
1. <i>L'inquinamento atmosferico</i>	1
2. <i>Ossidi di azoto</i>	5
2.1. <i>Fonti degli Ossidi di Azoto</i>	6
2.2. <i>Diffusione degli Ossidi di Azoto</i>	7
2.3. <i>Effetti sull'uomo e sull'Ambiente degli Ossidi di Azoto</i>	7
3. <i>Composti Organici Volatili: VOCs</i>	9
4. <i>Lo Smog Fotochimico</i>	10
5. <i>L'abbattimento degli inquinanti atmosferici</i>	11
6. <i>La fotocatalisi</i>	13
6.1. <i>Eccitazione elettronica di Semiconduttori</i>	14
7. <i>Il Biossido di Titanio: TiO₂</i>	16
7.1. <i>Produzione del TiO₂</i>	20
7.2. <i>Applicazioni</i>	20
7.2.1. <i>Uso come pigmento</i>	20
7.2.2. <i>Uso come fotocatalizzatore</i>	21
7.2.3. <i>Altre applicazioni</i>	23
8. <i>Il drogaggio del TiO₂</i>	23
9. <i>Scopo della Tesi</i>	25
10. <i>Bibliografia</i>	27

**CAPITOLO 2: Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per test
di ossidazione di NO in fase gas31**

1. Introduzione	31
2. Parte sperimentale.....	32
2.1. Impianto per la reazione	32
2.2. Campioni commerciali.....	34
2.3. Caratterizzazioni.....	35
2.3.1. Fisisorbimento di N ₂	35
2.3.2. Diffrazione a Raggi X (XRD).....	38
3. Attività: Misure preliminari UV con TiO₂ commerciali.....	39
4. Conclusioni.....	44
5. Bibliografia.....	45

CAPITOLO 3: Sviluppo di TiO₂ su materiale ad elevata area superficiale47

1. Introduzione	47
1.1. Silici Mesoporose	47
1.2. Sistemi misti SiO₂-TiO₂.....	51
2. Scopo.....	52
3. Parte sperimentale.....	53
3.1. Sintesi dei campioni	53
3.1.1. Sintesi di MCM-41.....	53
3.1.2. Sintesi dei campioni TiO ₂ -MCM-41.....	55

3.2. Caratterizzazione	56
3.2.1. Spettroscopia di emissione con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP)	56
3.2.2. Fisisorbimento di N ₂ e Diffrazione a Raggi X (XRD)	58
3.2.3. Microscopia Elettronica in Trasmissione ad Alta Risoluzione (HR-TEM)	58
3.2.4. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)	59
3.2.5. Analisi termica (TG, DSC)	61
3.3. Test Catalitici	62
4. Risultati e discussione	62
4.1. Test catalitici	62
4.2. Caratterizzazione	65
4.2.1. Analisi ICP	65
4.2.2. Fisisorbimento di N ₂	65
4.2.3. Diffrazione di Raggi X	68
4.2.4. Analisi HRTEM	70
4.2.5. Analisi XPS	72
5. Conclusioni	78
6. Bibliografia	78
CAPITOLO 4: Preparazione di TiO₂ ad elevata area superficiale	81
1. Introduzione	81
2. Scopo	81
3. Parte Sperimentale	82
3.1. Sintesi dei campioni	82
3.2. Test di attività	84

3.3.	<i>Caratterizzazioni</i>	85
3.3.1.	Fisisorbimento di N ₂	85
3.3.2.	Diffrazione a Raggi X (XRD).....	85
3.3.3.	Microscopia Elettronica a Trasmissione ad Alta Risoluzione (HRTEM).....	85
3.3.4.	Analisi elementare.....	86
3.3.5.	Misure di Band-Gap: Spettroscopia in Riflettanza Diffusa	87
4.	<i>Risultati e discussione</i>	88
4.1.	<i>Attività</i>	88
4.2.	<i>Fisisorbimento di N₂</i>	91
4.3.	<i>Analisi XRD</i>	94
4.4.	<i>Analisi HRTEM</i>	95
4.5.	<i>Analisi elementare</i>	96
4.6.	<i>Misure di Band-Gap</i>	97
4.7.	<i>Confronto con campioni commerciali</i>	98
5.	<i>Conclusioni</i>	100
6.	<i>Bibliografia</i>	100
 CAPITOLO 5: Drogaggio di TiO₂ con non metalli		103
1.	<i>Introduzione</i>	103
2.	<i>Scopo</i>	104
3.	<i>Parte Sperimentale</i>	104
3.1.	<i>Sintesi dei campioni</i>	104
3.1.1.	TiO ₂ + S	104

3.1.2.	TiO ₂ + C.....	107
3.2.	Test di attività nel visibile.....	108
3.3.	Caratterizzazioni.....	108
3.3.1.	Determinazione della quantità di solfati tramite IEC.....	108
3.3.2.	Ossidazione in Temperatura Programmata (TPO).....	109
4.	Risultati e discussione.....	110
4.1.	TiO₂ + S.....	110
4.1.1.	Quantità di Zolfo nei campioni commerciali e Attività.....	110
4.1.2.	Solfati dal precursore: preparazione campioni e attività.....	111
4.1.3.	Solfati per impregnazione: caratterizzazione e attività.....	113
4.2.	TiO₂ + C.....	115
4.2.1.	Analisi TPO.....	116
4.2.2.	Analisi Elementare.....	118
4.2.3.	Fisisorbimento di N ₂	120
4.2.4.	Analisi XRD.....	121
4.2.5.	Attività.....	121
5.	Conclusioni.....	123
6.	Bibliografia.....	124

**CAPITOLO 6 : Sviluppo di TiO₂ tramite l'aggiunta di agenti direzionali di
struttura.....125**

1.	Introduzione.....	125
2.	Scopo.....	125
3.	Parte sperimentale.....	126

3.1. Sintesi dei campioni	126
3.1.1. “Tipo MCM-41”. Agenti direzionali di Struttura: CTA-Br	127
3.2. Caratterizzazione	129
3.2.1. Fisisorbimento di N ₂ e Diffrazione a Raggi X (XRD).....	129
3.3. Test Catalitici	129
4. Risultati e discussione	129
4.1. Test catalitici e Caratterizzazioni	129
4.1.1. TiO ₂ “Tipo MCM-41”	130
• Fisisorbimento di N ₂	134
• Diffrazione a Raggi X	136
5. Conclusioni	141
6. Bibliografia	141

**CAPITOLO 7: Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per
l’abbattimento di VOC.....143**

1. Introduzione	143
2. Parte sperimentale	143
2.1. Impianto di reazione	143
2.2. Campioni commerciali	147
2.3. Caratterizzazioni	147
3. Attività dei TiO₂ commerciali	147

4. <i>Attività dei TiO₂ preparati per precipitazione</i>	150
5. <i>Conclusioni</i>	153
6. <i>Bibliografia</i>	154

CAPITOLO 8: Procedimento per la preparazione di biossido di titanio dopato con carbonio	155
--	-----

CAPITOLO 9: Conclusioni generali	161
---	-----

APPENDICE	163
------------------------	-----

CAPITOLO 1

Introduzione generale

1. *L'inquinamento atmosferico*

Da qualche decennio le nazioni industrializzate si trovano ad affrontare i problemi derivati dal forte inquinamento di acqua, suolo e aria dovuto alle diverse attività umane e negli ultimi venti anni la sensibilità della popolazione e del mondo politico e scientifico nei confronti di questi temi è notevolmente aumentata.



Figura 1. Cortina di smog sul nord Italia ripresa dal satellite.

Con il termine di inquinamento atmosferico si intende il rilascio nell'atmosfera di sostanze inquinanti, definite come contaminanti. Un contaminante è un agente esterno all'ambiente e che aggiunto a questo provoca una variazione della composizione geochimica media dello stesso. Tali sostanze possono provocare effetti nocivi sugli uomini, animali e normalmente non sono presenti nella normale composizione dell'aria, oppure lo sono ad un livello di concentrazione molto basso.

Gli inquinanti vengono solitamente distinti in due gruppi principali: quelli di **origine antropica**, cioè prodotti dall'uomo, e quelli **naturali**. Le sostanze originate dalle attività umane e rilasciate nell'atmosfera sono responsabili di problemi per la salute e l'ambiente quali della peggiore qualità dell'aria, delle malattie respiratorie, del riscaldamento globale e della distruzione dello strato di ozono.

I fenomeni di inquinamento sono il risultato di una competizione tra fattori che portano all'aumento della concentrazione di inquinante in atmosfera e fenomeni che portano alla sua diluizione e rimozione.

Poiché in atmosfera sono presenti una grande varietà di inquinanti sono stati proposti numerosi metodi di classificazione: in particolare gli inquinanti sono distinti in base alla loro composizione chimica, al loro stato fisico e alla loro reattività in atmosfera.

La possibilità che gli inquinanti reagiscano porta a distinguere tra due categorie di inquinante:

primario: la cui immissione nell'ambiente deriva da una sua emissione o produzione diretta. Il monossido di carbonio è un esempio di inquinante primario, perché è un sottoprodotto della combustione;

secondario: la produzione avviene nell'ambiente ricevente, in seguito a reazioni chimico-fisiche. Particolare importanza è assunta dalla serie di reazioni che avvengono fra gli ossidi di azoto e gli idrocarburi in presenza di luce solare. Questa catena di reazioni porta all'ossidazione del monossido di azoto (NO) a biossido di azoto (NO₂), alla produzione di ozono (O₃) ed all'ossidazione degli idrocarburi, vi è formazione di aldeidi, perossidi, di acidi nitriloperacetici (PAN), acido nitrico, nitrati e nitroderivati in fase particellare, e centinaia di altre specie chimiche minori.

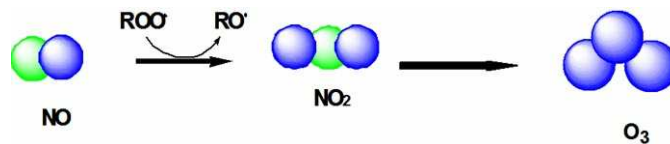


Figura 2. Meccanismo di ossidazione dell'NO.

L'insieme dei prodotti di queste reazioni viene definito **smog fotochimico**, che rappresenta una delle forme di inquinamento più dannose per l'ecosistema. L'uso del termine smog è dovuto alla forte riduzione della visibilità che si determina nel corso degli episodi di inquinamento fotochimico, dovuta alla formazione di un grande numero di particelle di notevoli dimensioni.

Esistono inoltre inquinanti, come il particolato fine, in cui, secondo molti studi, si equivalgono numericamente le componenti primarie e secondarie.

Tra gli inquinanti primari di tipo gassoso possiamo distinguere:

composti dello zolfo: tra cui i principali sono il biossido di zolfo SO₂ che costituisce il 95% delle emissioni di zolfo in atmosfera dovute all'uomo ed essendo solubile in acqua ha un tempo di residenza relativamente breve in quanto viene rimosso dalle precipitazioni e venendo ossidato ad anidride solforica in presenza di catalizzatori quali particelle carboniose, composti azotati, ferro e manganese, il solfuro di carbonile COS, il solfuro di carbonio CS₂, il solfuro di idrogeno H₂S, e il dimetilsolfato (CH₃)₂SO₄.

composti dell'azoto: tra cui i principali sono il protossido d'azoto N_2O che è il più abbondante in atmosfera ma non viene considerato un inquinante in quanto chimicamente inerte a temperatura ambiente, il monossido d'azoto NO e il biossido d'azoto NO_2 generalmente denominati NO_x , l'ammoniaca NH_3 , l'acido nitrico HNO_3 , l'acido nitroso HNO_2 , l'anidride nitrica N_2O_5 , e i sali degli ioni nitrato NO_3^- , nitrito NO_2^- , e ammonio NH_4^+ .

composti del carbonio: categoria in cui rientrano sia composti inorganici che organici, in particolare tra i composti inorganici ci sono il monossido di carbonio che è considerato altamente tossico in quanto avendo affinità con l'emoglobina impedisce l'ossigenazione dei tessuti e ha un tempo di residenza nell'atmosfera di circa un mese e viene rimosso nella troposfera tramite reazioni fotochimiche, e il biossido di carbonio o anidride carbonica CO_2 che è la principale responsabile dell'effetto serra. Tra i composti organici presenti nell'atmosfera generalmente indicati come **VOC** (volatile organic compounds) possiamo invece trovare alcoli, idrocarburi saturi, insaturi e aromatici (come il metano e il benzene), idrocarburi alogenati (ad es. il cloroformio), aldeidi (come la formaldeide) e chetoni, esteri, e vari altri.

composti alogenati: per esempio il cloruro di idrogeno HCl , il fluoruro di idrogeno HF , il bromuro di idrogeno HBr e i clorofluorocarburi CFC.

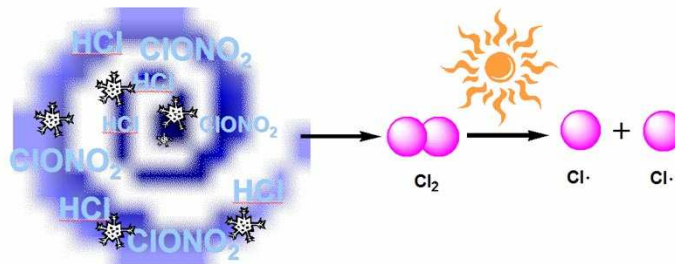


Figura 3. Produzione di radicali cloro.

radicali: cioè atomi o gruppi di atomi contenenti almeno un elettrone spaiato eccitato, tra questi, quelli di maggiore interesse in quanto reagiscono con molti composti organici e inorganici, sono i radicali idrossile OH (derivato dalla fotolisi dell'ozono e dalle dissociazioni di acido nitroso e perossido di idrogeno) e idroperossido HO_2 di giorno e il radicale nitrato NO_3 di notte.

particolato: un aerosol di piccole particelle solide classificate in base alle loro dimensioni. Si considerano grossolane quelle con diametro maggiore di $2.5 \mu m$ e fini quelle con diametro inferiore a $2.5 \mu m$, inoltre si considerano inalabili solo quelle con diametro minore di $10 \mu m$ (PM10).

Gli inquinanti secondari principali sono invece:

biossido di azoto: che deriva dall'ossidazione dell'ossido di azoto primario.

ozono: derivato da reazioni fotochimiche. L'ozono è un gas tossico, quindi se presente in troposfera in concentrazione troppo elevata ha effetti negativi sulla salute dell'uomo, sulle piante, sui materiali plastici ed anche sul clima. L'ozono in troposfera non è un inquinante primario ma bensì un inquinante secondario. La sua formazione è legata ad episodi di smog fotochimico: "inquinamento dell'aria dovuto soprattutto agli scarichi degli autoveicoli che provoca foschia con particelle in sospensione contenenti derivati degli scarichi e loro sottoprodotti". Proprio perché si tratta di una inquinante secondario, la sua presenza dipende da inquinanti primari e fattori ambientali:

- intensità radiazione solare;
- livelli di concentrazione di ossidi di azoto NO_x;
- livelli di concentrazione di composti organici volatili (VOC, volatile organic compounds).

La quantità di ozono presente in troposfera dipende quindi dal trasporto verso il basso di ozono stratosferico e dalle reazioni di distruzione e produzione in troposfera (Figura 4), regolate dall'intensità della radiazione solare e dalla quantità di ossidi di azoto. Si può dire che NO₂ (biossido di azoto) formi ozono ed NO (monossido di azoto) lo distrugga.

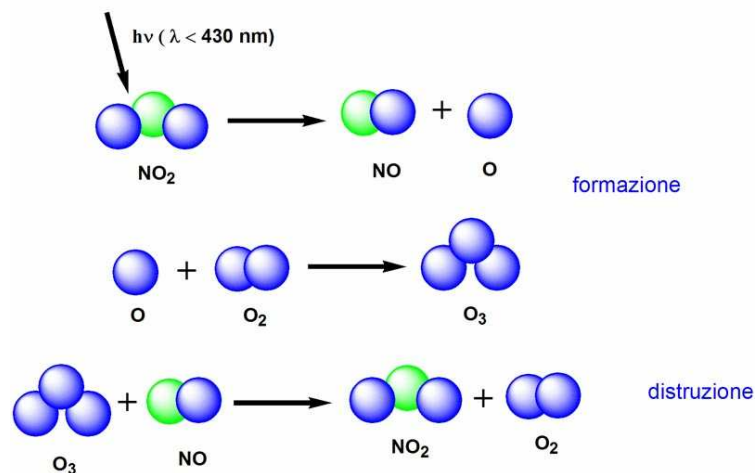


Figura 4. Ciclo dell'Ozono.

particolato secondario: che deriva da reazioni chimiche e chimico-fisiche che coinvolgono gli inquinanti gassosi sia primari che secondari e le cui particelle contengono solfati, derivati dall'ossidazione dell'anidride solforosa, nitrati, derivati dall'ossidazione del biossido di azoto, e particelle organiche derivate dalla trasformazione dei VOC.

Le fonti di tali inquinanti possono essere raggruppate in varie categorie, tra le quali:

- fenomeni naturali, quali decomposizione biologica (che produce soprattutto protossido di azoto e ammoniaca), spray marino e soprattutto eruzioni vulcaniche e incendi che possono produrre biossido di zolfo, monossido di azoto, monossido di carbonio e anidride carbonica.

- riscaldamenti domestici che producono soprattutto ossidi di azoto, anidride carbonica e particolarmente in caso di impianti difettosi il monossido di carbonio.

- motori a combustione interna che causano l'immissione di composti solforati, ossidi di azoto, monossido di carbonio e idrocarburi aromatici.

- attività industriali.

- attività agricole che portano principalmente all'emissione di composti dell'azoto come ammoniaca e protossido di azoto.

2. Ossidi di azoto

Pur essendo presenti in atmosfera diverse specie di ossidi di azoto, per quanto riguarda l'inquinamento dell'aria si fa quasi esclusivamente riferimento al termine NO_x che sta ad indicare la somma pesata del monossido di azoto (NO) e del biossido di azoto (NO₂). L'ossido di azoto (NO) è un gas incolore, insapore ed inodore ed è anche chiamato ossido nitrico. E' prodotto soprattutto nel corso dei processi di combustione ad alta temperatura assieme al biossido di azoto (che costituisce meno del 5% degli NO_x totali emessi). Viene poi ossidato in atmosfera dall'ossigeno e più rapidamente dall'ozono producendo biossido di azoto. La tossicità del monossido di azoto è limitata, al contrario di quella del biossido di azoto che risulta invece notevole.

Il biossido di azoto è un gas tossico di colore giallo-rosso, dall'odore forte e pungente e con grande potere irritante; è un energico ossidante, molto reattivo e quindi altamente corrosivo. Esiste nelle due forme N₂O₄ (forma dimera) e NO₂ che si forma per dissociazione delle molecole dimere. Il colore rossastro dei fumi è dato dalla presenza della forma NO₂ (che è quella prevalente). Il ben noto colore giallognolo delle foschie che ricoprono le città ad elevato traffico è dovuto per l'appunto al biossido di azoto. Rappresenta un inquinante secondario dato che deriva, per lo più, dall'ossidazione in atmosfera del monossido di azoto. Il biossido di azoto svolge un ruolo fondamentale nella formazione dello smog fotochimico in quanto costituisce l'intermedio di base per la produzione di tutta una serie di inquinanti secondari molto pericolosi come l'ozono, l'acido nitrico, l'acido nitroso, gli alchilnitriti, i perossiacetilnitriti, ecc.

Si stima che gli ossidi di azoto contribuiscano per il 30% alla formazione delle piogge acide (il restante è imputabile al biossido di zolfo e ad altri inquinanti). Da notare che gli NO_x vengono per

lo più emessi da sorgenti al suolo e sono solo parzialmente solubili in acqua, questo influenza notevolmente il trasporto e gli effetti a distanza.

2.1.Fonti degli Ossidi di Azoto

Su scala globale si stima che le emissioni di ossidi di azoto naturali ed antropogeniche siano dello stesso ordine di grandezza (circa 200 milioni di tonnellate). Le sorgenti naturali sono costituite essenzialmente dalle decomposizioni organiche anaerobiche che riducono i nitrati a nitriti; i nitriti in ambiente acido formano acido nitroso che, essendo instabile, libera ossidi di azoto. Da segnalare anche l'azione dei fulmini, gli incendi e le emissioni vulcaniche. Come precedentemente esposto, la principale fonte antropogenica di ossido di azoto è data dalle combustioni ad alta temperatura, come quelle che avvengono nei motori degli autoveicoli. L'elevata temperatura che si origina durante lo scoppio provoca la reazione fra l'azoto dell'aria e l'ossigeno formando monossido di azoto. La quantità prodotta è tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura di combustione e quanto più veloce è il successivo raffreddamento dei gas prodotti, che impedisce la decomposizione in azoto ed ossigeno.

NO_x, stima delle fonti di emissione (%):
ossidi di azoto, prodotti nei motori e negli
impianti di riscaldamento civili ed
industriali



Figura 5. Fonti di emissione degli NO_x.

Altre importanti fonti di ossidi di azoto sono gli impianti termici e le centrali termoelettriche; le quantità emesse sono comunque relativamente minori dato che nel corso della combustione vengono raggiunte temperature di fiamma più basse. Sorgenti antropogeniche di ossidi di azoto sono inoltre la produzione dei fertilizzanti azotati, la produzione di acido nitrico per ossidazione dell'ammoniaca e la fabbricazione degli esplosivi, tutti i processi chimici che impiegano acido nitrico (come ad esempio la dissoluzione di metalli).

2.2. Diffusione degli Ossidi di Azoto

Negli ultimi anni le emissioni antropogeniche di ossidi di azoto sono aumentate enormemente, soprattutto a causa dell'aumento del traffico veicolare che ha portato ad un incremento dei livelli di concentrazione nelle aree urbane. La concentrazione di fondo del monossido di azoto in atmosfera varia da 0.2 a 10 µg/mc (0.2-8 ppb); nell'aria inquinata la concentrazione di NO è in genere di 62-930 µg/mc (50-750 ppb). Nel caso in cui l'inquinamento sia dovuto ad una casualità fortuita, la concentrazione dell'inquinante nell'aria cala rapidamente nel giro di 2-5 giorni. Nelle atmosfere inquinate in modo continuativo (in genere dagli autoveicoli) si assiste ad un ciclo giornaliero di formazione di inquinanti. Di giorno il monossido di azoto viene ossidato tramite reazioni fotochimiche a biossido di azoto e si forma una miscela NO-NO₂, che raggiunge il picco di concentrazione nelle zone e nelle ore di traffico più intenso; attraverso una serie di reazioni, ancora catalizzate dalla luce solare, si giunge quindi alla formazione di ozono e di composti organici ossidanti (smog fotochimico). Durante la notte queste sostanze decadono formando composti organici nitrati, perossidi ed aerosol acidi. Una situazione del genere si verifica specialmente nelle città ad elevato traffico e molto soleggiate come ad esempio Los Angeles, Città del Messico, Santiago del Cile, Roma, ecc.

La concentrazione ambientale del biossido di azoto oscilla tra 1 e 9 µg/mc (0.8-7 ppb); nei Paesi Occidentali la media annuale è compresa fra 20 e 90 µg/mc (16-73 ppb), mentre nelle città in genere non supera i 40 µg/mc (32 ppb).

2.3. Effetti sull'uomo e sull'Ambiente degli Ossidi di Azoto

L'azione sull'uomo dell'ossido di azoto è relativamente blanda; inoltre, a causa della rapida ossidazione a biossido di azoto, si fa spesso riferimento esclusivo solo a quest'ultimo inquinante, in quanto risulta molto più tossico del monossido. Il biossido di azoto è un gas irritante per le mucose e può contribuire all'insorgere di varie alterazioni delle funzioni polmonari, bronchiti croniche, asma ed enfisema polmonare. Lunghe esposizioni anche a basse concentrazioni provocano una drastica diminuzione delle difese polmonari con conseguente aumento di rischio di affezioni alle vie respiratorie. Gli effetti del biossido di azoto si manifestano generalmente parecchie ore dopo l'esposizione, così che spesso le persone normalmente non si rendono conto che il loro malessere è dovuto all'aria inquinata che hanno respirato. Per il biossido di azoto l'Organizzazione Mondiale per la Sanità (OMS) raccomanda il limite guida orario di 200 µg/mc (160 ppb) mentre il limite per la media annuale è 40 µg/mc (16 ppb). *Decreto Legislativo n.155 del 13 agosto 2010.*

Per quanto riguarda gli effetti sull'ambiente, l'inquinamento da biossido di azoto ha un impatto sulla vegetazione di minore entità rispetto al biossido di zolfo. In alcuni casi, brevi periodi di esposizione a basse concentrazioni possono incrementare i livelli di clorofilla; lunghi periodi causano invece la senescenza e la caduta delle foglie più giovani. Il meccanismo principale di aggressione comunque è costituito dall'acidificazione del suolo (vedi fenomeno delle piogge acide); gli inquinanti acidi causano un impoverimento del terreno per la perdita di ioni calcio, magnesio, sodio e potassio e conducono alla liberazione di ioni metallici tossici per le piante. Da notare che l'abbassamento del pH compromette anche molti processi microbici del terreno, fra cui l'azotofissazione, ossia la riduzione dell' N_2 a NH_3 che serve ad alcune importanti molecole biologiche quali gli amminoacidi, le proteine, le vitamine e gli acidi nucleici per processi di nitrificazione e nitratazione (Figura 6).

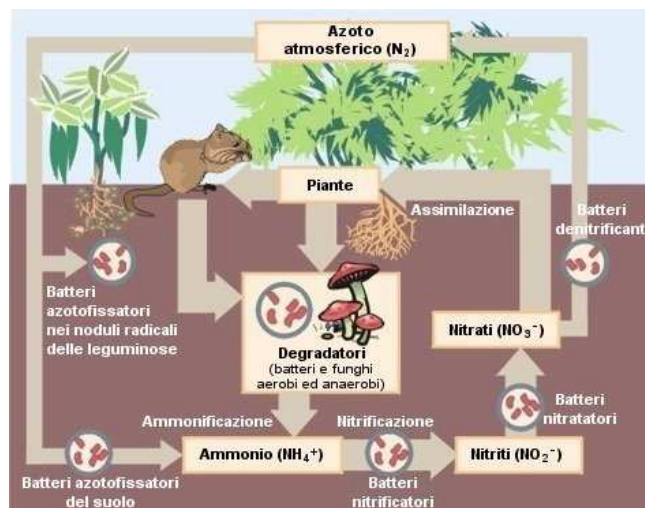


Figura 6. Rappresentazione schematica del ciclo dell'azoto.

Gli ossidi di azoto e i loro derivati danneggiano anche edifici e monumenti, provocando un invecchiamento accelerato in molti casi irreversibile.

Per raggiungere i livelli fissati dalla legislazione sono necessarie tecnologie che riducano la concentrazione degli ossidi di azoto presenti nell'aria. Esistono due categorie di sistemi per ridurre gli NO_x :

- sistemi che riducono la formazione alla fonte che sono a loro volta suddivisi in processi termici e processi catalitici¹
- uso di materiali che degradano gli ossidi di azoto presenti nell'ambiente come ad esempio vernici a base di biossido di titanio.

Tecnologie come la combustione senza fiamma e la combustione a stadi riducono significativamente la formazione di NO_x nei processi industriali. L'iniezione di acqua nella camera di combustione è un'altra valida tecnologia per ridurre la produzione di ossidi di azoto attraverso il miglioramento del processo di combustione in sé. Altre tecnologie come la riduzione catalitica e non catalitica selettiva poste dopo la camera di combustione hanno dimostrato la loro efficacia.

Per quanto riguarda gli NO_x prodotti dal traffico veicolare, l'uso del ricircolo dei gas esausti e le marmitte catalitiche hanno significativamente ridotto le emissioni.

3. *Composti Organici Volatili: VOCs*

Solitamente la loro presenza è facilmente percepibile per il caratteristico odore che emanano anche a bassa concentrazione. Data la grande varietà di questi composti, si può ben capire che i loro effetti sulla salute spaziano enormemente a seconda del tipo di sostanza inquinante, della loro concentrazione nell'aria e della predisposizione degli esposti: si va dalla semplice irritazione agli occhi, naso e gola, fino al mal di testa, nausea, vertigini, asma; dalle patologie al fegato, reni, sistema nervoso, ecc., fino al cancro (provocato ad esempio dal benzene, da vari idrocarburi aromatici policiclici e dalla formaldeide). Negli ambienti indoor i composti organici volatili sono sempre presenti in quanto possono essere emessi da una gran quantità di prodotti: vernici, colle, mobili, tessuti, stampanti, prodotti di pulizia, fumo di tabacco, insetticidi, materiali da costruzione, ecc. Inoltre dall'esterno possono provenire da veicoli, industrie ed attività agricole (pesticidi). Da sottolineare che una certa quantità di composti organici volatili è liberata nell'aria anche naturalmente, soprattutto dalle piante (come ad es. i terpeni, composti chimici che danno anche il caratteristico profumo ai fiori). E' evidente, comunque, che la pericolosità dei composti organici volatili di origine vegetale ed animale è generalmente molto minore di quella dei VOC prodotti dalle attività umane.

VOC (composti organici volatili) stima delle fonti di emissione (%): idrocarburi incombusti derivanti da carburanti e combustibili, solventi e piante



Figura 7. Fonti di emissione dei VOC.

Per abbattere la concentrazione dei VOC presenti negli ambienti confinati bisogna essenzialmente eliminarne le fonti principali, inoltre è sempre opportuno utilizzare prodotti e materiali con un basso contenuto di composti organici volatili. Nei limiti del possibile, si dovrebbero anche favorire la ventilazione e la frequente aerazione delle stanze, soprattutto se si stanno facendo le pulizie con prodotti che li contengono. Nel caso in cui non si riesca ad abbassare la concentrazione di questi inquinanti indoor con i metodi tradizionali, magari anche per la presenza di forti immissioni dall'esterno su cui non si riesce ad agire, allora si deve necessariamente operare cercando di purificare l'aria con metodi più tecnologici. Per far questo si possono utilizzare degli opportuni depuratori d'aria domestici, anche portatili, che sono in grado di ridurre la concentrazione di questi inquinanti in un tempo più o meno breve.

4. Lo Smog Fotochimico

Lo smog fotochimico è un particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione. Gli ossidi di azoto (NO_x) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali od antropogenici, vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono (O₃), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali inquinanti secondari vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che affligge molte città ed aree industrializzate. Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di biossido di azoto. I composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali inoltre sono in grado di degradare molti materiali diversi per il loro forte potere ossidante.



Figura 8. Seattle (USA). Sullo sfondo è ben visibile la cappa di smog fotochimico dal caratteristico colore dovuto alla presenza del biossido di azoto.

5. L'abbattimento degli inquinanti atmosferici

Negli ultimi anni si è dimostrata l'efficacia del processo di detossificazione fotocatalitica con biossido di titanio in fase gassosa, che sotto irraggiamento, permette la degradazione totale dei VOCs^{2,3}, ma anche degli NO_x e SO_x⁴⁻⁶. L'impiego dell'ossidazione fotocatalitica offre diversi vantaggi rispetto alle altre tecniche convenzionali:

1. l'ossidazione avviene anche a basse concentrazioni di inquinante a temperatura e pressione ambientali;
2. il trattamento risulta essere economico, permettendo di impiegare anche l'energia solare;
3. permette il monitoraggio delle reazioni in fase gassosa, la composizione e la struttura e lo stato elettronico del substrato e dell'adsorbato.

Le limitazioni a questa tecnica sono dovute principalmente a:

1. alcuni composti aromatici non vengono completamente mineralizzati;
2. la formazione, durante il processo di degradazione, di intermedi relativamente stabili che, talvolta, sono più tossici dei composti di partenza;
3. disattivazione del processo da parte di alcuni sottoprodotti;
4. efficienza di processo non molto elevata.

Un'altra importante applicazione di questi sistemi viene dalla purificazione dell'aria indoor come edifici, treni, veicoli, aeroplani, navicelle spaziali. Le concentrazioni di VOCs in questi sistemi, possono raggiungere livelli di ppb e la fotodegradazione potrebbe essere efficace per il loro abbattimento, anche se gli studi e le evidenze sperimentali sono pochi⁷⁻⁹.

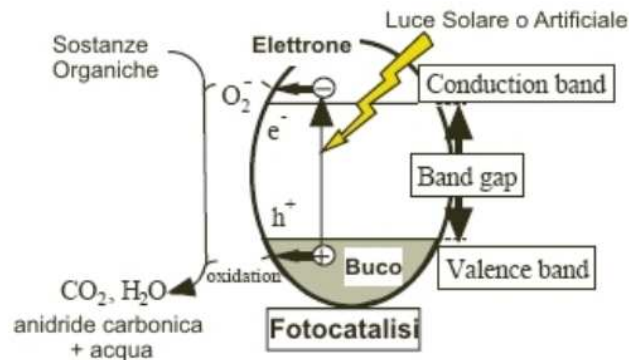


Figura 9. Meccanismo di foto ossidazione di sostanze organiche.

Per quanto riguarda gli NO_x, in una grande città l'inquinamento da ossido di azoto potrebbe essere abbattuto in modo significativo, intervenendo sulle grandi superfici urbane, come ad esempio il rivestimento delle strade in occasione dei normali programmi di manutenzione (Figura 10)¹⁰.



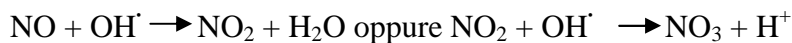
Figura 10. Città fotocatalitica (1) CO, VOC (Benzene, Toluene, ecc.) (2) NO_x, SO_x, NH₃ (gas)

Questo eccezionale risultato è offerto dalla "fotocatalisi cementizia". In effetti è possibile ripulire l'aria dei centri urbani impiegando materiali cementizi innovativi nella ristrutturazione delle strade e delle piazze, nella realizzazione delle infrastrutture, nella costruzione degli edifici e nella ristrutturazione delle case. Un'applicazione, ancora in fase di studio ma già sperimentata sia in laboratorio, che "in situ", riguarda la possibilità di ridurre l'inquinamento urbano causato dagli

ossidi di azoto (NO_x) prodotti dai gas di scarico delle automobili, utilizzando materiali cementizi (pitture, pavimentazioni o masselli autobloccanti).

Il cemento "ecologico" agisce su varie sostanze inquinanti ma soprattutto sugli ossidi di azoto che vengono trasformati in calcio nitrato, sostanza sopportabile per l'ambiente, usata anche come fertilizzante in agricoltura. In pratica i gas NO_x e i composti organici filtrano attraverso la superficie porosa e si legano alle nanoparticelle del biossido di titanio dei materiali edili e dei rivestimenti. L'assorbimento della luce UV da parte del TiO₂ incorporato, comporta la sua fotoattivazione e la conseguente degradazione degli inquinanti, come NO e NO₂, adsorbiti nelle particelle e trasformati in acido nitrico (HNO₃) (Figura 11). La pioggia allontana l'acido nitrico come ioni nitrati innocui, oppure il carbonato di calcio alcalino contenuto nei materiali può neutralizzare l'acido.

Cammino di ossidazione usando radicali OH⁻:



Ossidazione usando lo ione super-ossido O₂⁻:

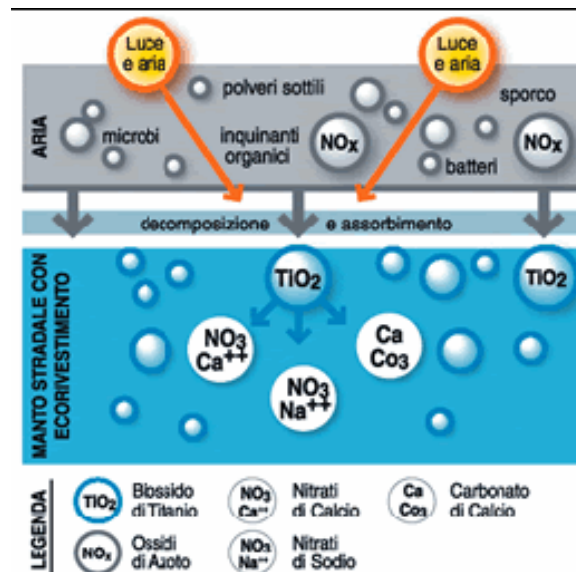
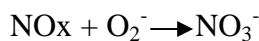


Figura 11. Schema di decomposizione degli NO_x

6. La fotocatalisi

La comprensione dei meccanismi che stanno alla base dei processi fotocatalitici sono frutto di estensive ricerche che ebbero inizio quando nel 1972 Fujishima e Honda ottennero la dissociazione

fotocatalitica dell'acqua su elettrodi di TiO_2 ¹¹. Tali studi avevano come obiettivo applicazioni in campo energetico legate soprattutto alla produzione di idrogeno^{12,13}. Negli anni però alla luce anche del maggiore interesse nei riguardi di processi green e di una crescente richiesta di tecnologie di disinquinamento, l'ipotesi di impiegare la fotocatalisi nell'abbattimento di inquinanti acquosi e dell'aria è diventata preponderante¹⁴.

In un sistema fotocatalitico eterogeneo le reazioni avvengono sulla superficie del catalizzatore dove si trovano adsorbite le molecole reagenti. Il sistema infatti assorbe fotoni con energia adeguata e raggiunge uno stato eccitato che conduce a meccanismi di rilassamento che possono portare a reazioni chimiche. Sono proprio i processi di disattivazione che danno luogo alle reazioni fotocatalitiche. E' possibile individuare tre diversi meccanismi di rilassamento: il trasferimento di carica, lo scambio elettronico e l'accoppiamento dipolo-dipolo. Un processo di trasferimento di carica è una reazione monoelettronica nella quale un elettrone passa da un orbitale ad elevata energia di una specie donatrice ad un orbitale a minor energia della specie accettrice. I prodotti finali saranno una coppia ionica, catione donatore e anione accettore.

Nello scambio elettronico si verificano due trasferimenti elettronici indipendenti nelle due direzioni adsorbato-adsorbente e adsorbente-adsorbato, dando come risultato finale un trasferimento di energia. L'accoppiamento dipolo-dipolo avviene attraverso interazioni coulombiane tra il dipolo della specie fotoeccitata ed il dipolo indotto del quencher. Dopo che la specie adsorbita è stata eccitata attraverso uno dei meccanismi sovradescritti, si trova in uno stato in cui la sua reattività è incentivata e può dar luogo a reazioni chimiche con molecole presenti nel suo intorno.

6.1. Eccitazione elettronica di Semiconduttori

Per comprendere i principi fondamentali su cui si basa la fotocatalisi, è indispensabile conoscere le proprietà elettroniche dei solidi semiconduttori utilizzati come fotocatalizzatori. I semiconduttori sono sostanze che presentano una conducibilità elettronica intermedia tra quella di un conduttore e quella di un isolante. Il comportamento dei semiconduttori, ma anche dei conduttori e degli isolanti, può essere illustrato in termini di un modello a bande che permette di descrivere la distribuzione degli elettroni in un solido. Quando N atomi isolati, caratterizzati da orbitali atomici occupati e vuoti, sono assemblati insieme in un reticolo cristallino, si formano degli orbitali molecolari i cui livelli energetici sono talmente ravvicinati da dar luogo a bande approssimativamente continue di energia. Queste bande vengono riempite dagli elettroni in ordine crescente di energia: la banda a più bassa energia, completamente o parzialmente occupata da elettroni viene chiamata banda di valenza (VB), mentre la banda ad energia superiore è chiamata banda di conduzione (CB). Nei buoni

conduttori di elettricità (come ad esempio i metalli), la banda di valenza è parzialmente vuota o sovrapposta con la banda di conduzione, si hanno quindi livelli energetici disponibili, molto vicini ai livelli occupati, per cui applicando un campo elettrico esterno anche debole si ha lo spostamento degli elettroni da un livello all'altro ed il materiale conduce corrente elettrica. Per contro, negli isolanti l'HOMO della banda di valenza ed il LUMO della banda di conduzione hanno energie molto differenti e sono separati da una regione di stati energetici proibiti, chiamata "band gap" che viene indicata con il simbolo E_g , per cui gli elettroni possono passare dalla banda inferiore a quella superiore solo con un notevole apporto di energia, per questo motivo i materiali isolanti presentano una conducibilità elettrica trascurabile. Nel caso dei semiconduttori come il TiO_2 queste due bande, seppur separate, hanno energie prossime; se $E_g < 1.5$ eV, l'agitazione termica è in grado di provocare la promozione di alcuni elettroni nella banda di conduzione dalla banda di valenza. Tale energia può essere fornita attraverso fotoni con adeguata lunghezza d'onda. L'elettrone promosso nella banda di conduzione lascia indietro nella banda di valenza una vacanza elettronica; questa buca, attraverso un continuo riarrangiamento degli elettroni nella banda di valenza, si comporta come una particella positiva mobile, ovvero è anche lei un portatore di carica.

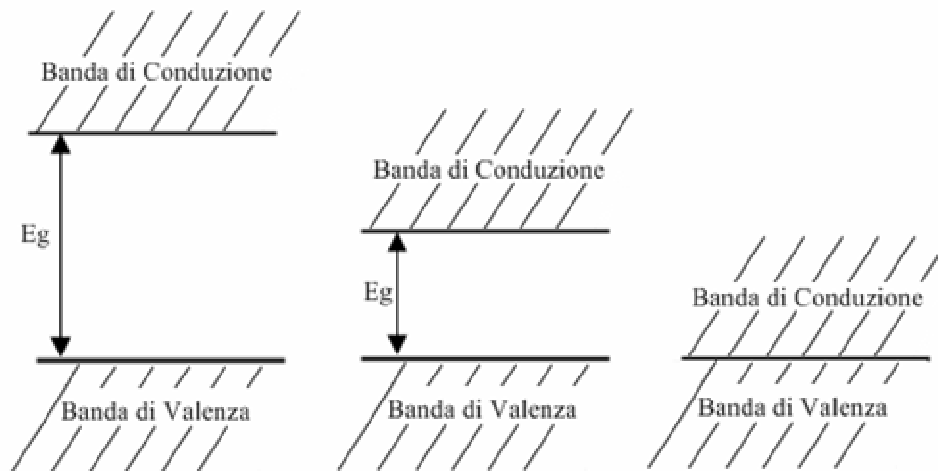


Figura 12. Rappresentazione schematica del modello a bande

Gli elettroni che sono promossi alla banda di conduzione sono in grado di spostarsi nel semiconduttore generando coppie ioniche buca(h^+)-elettrone(e^-) che riaccoppiano in tempi nell'ordine dei nanosecondi. Questo tempo di vita è sufficiente a consentire il trasferimento di carica a molecole adsorbite sulla superficie del semiconduttore, il riaccoppiamento buca elettrone è comunque il processo altamente favorito. Se il processo di trasferimento di carica lascia intatto il semiconduttore, è continuo, ed esotermico, tale processo è nominato fotocatalisi eterogenea.

La fotocatalisi eterogenea mediante semiconduttori ha sempre inizio mediante la generazione di una coppia h^+e^- per assorbimento di un fotone. In seguito all'eccitazione, tale coppia di cariche può seguire diversi destini. Se le cariche migrano verso la superficie del fotocatalizzatore possono dare trasferimento di carica: per cui il semiconduttore può cedere un elettrone per ridurre una molecola adsorbita in superficie, mentre una buca che migra sulla superficie può interagire con una molecola preassorbita ossidandola. In competizione con i meccanismi di trasferimento di carica, c'è la ricombinazione buca elettrone che può avvenire sia sulla superficie che in fase massiva, rilasciando calore.

L'efficienza di un processo catalitico è misurata in resa quantica, che è definita come il numero di eventi verificatisi per fotone assorbito (in una reazione di fotoossidazione si parlerà di numero di molecole ossidate per fotoni assorbiti). Attualmente una misura precisa della effettiva quantità di luce assorbita da un sistema eterogeneo è molto difficile, soprattutto a causa dei fenomeni di scattering che avvengono sulla superficie del semiconduttore. In genere si assume che tutta la luce venga assorbita dal fotocatalizzatore e si considera quindi una resa quantica apparente. La resa quantica apparente, Φ , per un sistema ideale è direttamente proporzionale alla velocità del trasferimento di carica, k_{CT} , e inversamente proporzionale alla somma della velocità del trasferimento di carica, k_{CT} , e della velocità di ricombinazione h^+e^- , k_R . In un processo fotocatalitico ideale in cui non siano presenti meccanismi di ricombinazione h^+e^- la resa quantica dovrebbe valere 1.

$$\Phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R}$$

La capacità di un semiconduttore di dare trasferimento di carica fotoindotto su specie adsorbite in superficie è governata dalla posizione delle bande di energia e dei potenziali redox dei reagenti. Nello specifico il livello del potenziale della specie elettrone-accettrice deve essere inferiore (più positivo) del potenziale della banda di conduzione del semiconduttore. Il livello di potenziale della specie elettrone-donatrice deve essere superiore (più negativa) del potenziale della banda di valenza del semiconduttore.

7. Il Biossido di Titanio: TiO_2

Tra i materiali studiati nella fotocatalisi, il TiO_2 è quello che ha suscitato il maggior interesse ed il più estensivamente studiato, in quanto unisce importanti caratteristiche come la stabilità a lungo termine ed una bassa tossicità per la biosfera, ad una buona attività fotocatalitica rispetto ad altri semiconduttori¹⁵⁻¹⁸.



Figura 13. Polvere di TiO_2

Il processo di fotocatalisi eterogenea è un tipico processo superficiale, in cui la comprensione delle relazioni che esistono fra la struttura atomica superficiale del biossido di titanio e le sue proprietà chimiche e fisiche è di fondamentale importanza¹⁹. Per via della capacità dei sistemi di ossidi metallici di prendere parte sia a legami covalenti che ionici, la struttura superficiale influenza la chimica locale di superficie ancora più pesantemente che per i metalli ed i semiconduttori elementari (come il silicio). Il biossido di titanio può cristallizzare secondo differenti strutture:

- Rutilo: tetragonale
- Anatasio: tetragonale
- Brookite: romboedrico
- TiO_2B : monoclinico

Sono inoltre stati sintetizzati a partire dal rutilo, lavorando ad alta pressione: $\text{TiO}_2(\text{II})$ ²⁰ avente una struttura del PbO_2 , e $\text{TiO}_2(\text{H})$ ²¹, avente la struttura dell'hollandite.

La struttura di rutilo, anatasio e brookite può essere descritta facendo riferimento ad un ottaedro (TiO_2^{6-}) dove le tre forme cristalline differiscono tra di loro per la distorsione e l'assemblamento delle varie catene di ottaedri. Per l'anatasio, gli ottaedri condividono i vertici, per il rutilo gli spigoli, mentre sono entrambi condivisi per la brookite (Figura 14).

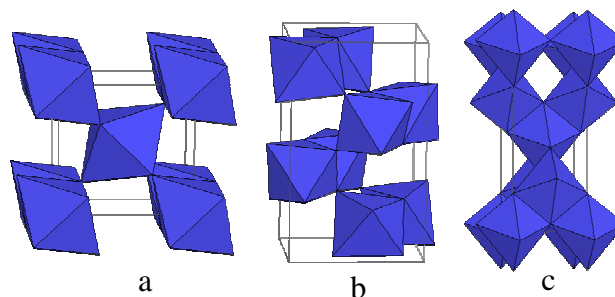


Figura 14. Struttura cristallina del rutilo (a), brookite (b) e anatasio (c)

Calcoli termodinamici basati su dati calorimetrici, mostrano che il rutilo è la fase più stabile a tutte le temperature e pressioni fino a 60 Kbar^{22,23} ed è quindi la struttura più favorita. Le piccole differenze in termini di energia libera (4-20 kJ/mol) tra le tre fasi, suggeriscono che i polimorfi metastabili hanno stabilità paragonabile a quella del rutilo per valori prossimi alla temperatura e pressione ambientale. Esperimenti riguardanti le dimensioni delle particelle mostrano che la stabilità relativa di una fase può invertire quando le dimensioni delle particelle decrescono a valori sufficientemente bassi per via di effetti di energia superficiale legati all'incremento del rapporto superficie/volume (energia libera e stress superficiale, che dipendono dalle dimensioni)²⁴. La superficie [101] dell'anatasio è quella che presenta l'energia libera superficiale più bassa, per questo, quando le dimensioni delle particelle sono inferiori a 11 nm, con dimensioni che vanno dagli 11 ai 35 nm la stabilità maggiore è della brookite, mentre il rutilo diventa la più stabile delle fasi per dimensioni superiori a 35 nm. Le caratteristiche morfologico-strutturali dei TiO₂ sintetici risultano quindi essere estremamente dipendenti dai metodi di preparazione.

Le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio sono state indagate negli ultimi anni, su una vasta gamma di inquinanti sia atmosferici che delle acque: alcoli, alogenuri, idrocarburi aromatici, acidi organici, coloranti, NOx e altri²⁵⁻²⁷. Gli studi effettuati hanno dato risultati promettenti per possibili applicazioni su vasta scala, tuttavia c'è accordo nel ritenere che l'efficienza del TiO₂ debba essere migliorata allo scopo di rendere la fotocatalisi ambientale competitiva. Risulta infatti evidente che a fronte dei numerosi vantaggi descritti in precedenza, il TiO₂ ha delle lacune che ne limitano l'efficienza. Innanzitutto la bassa resa quantica, dovuto al fatto che il processo di riaccoppiamento buca elettrone è molto rapido rispetto al trasferimento di carica, ma anche un elevato band-gap (circa 3,2 eV), per cui solo il 5% della luce solare ha energia sufficiente a promuovere un elettrone alla banda di conduzione. Queste due caratteristiche hanno un impatto fortemente negativo sulla efficienza di un processo la cui applicazione ultima è quella di sfruttare la luce solare per promuovere la pulizia delle acque e dell'aria. Il TiO₂ inoltre è un materiale con area superficiale relativamente bassa (~50 m²/g) rispetto ai comuni catalizzatori eterogenei, questa caratteristica limita fortemente la velocità di reazione essendo una caratteristica fondamentale in catalisi eterogenea in cui le reazioni hanno luogo all'interfase.

Alla luce di queste limitazioni fin da subito la ricerca si è occupata di individuare le caratteristiche morfologico-strutturali ottimali per un impiego in fotocatalisi del TiO₂. Sembra esserci accordo sul fatto che l'anatasio sia la fase cristallina che presenta la maggior fotoattività rispetto al rutilo e alla brookite, questo fatto sembra essere dovuto ad un processo di ricombinazione buca elettrone più lento in questa fase¹⁷, va comunque tenuto in considerazione che alcuni autori

sostengono che tale processo può essere ulteriormente rallentato con un TiO_2 in cui sia presente una seconda fase cristallina in misura minoritaria²⁸.

Altro punto riguarda la dimensione delle particelle. Se è chiaro che le particelle di TiO_2 devono avere dimensioni nell'ordine dei nanometri per possedere fotoattività apprezzabile, non c'è ancora accordo riguardo una relazione tra la loro dimensione e la fotoattività. Alcuni autori asseriscono che c'è un picco nelle performance catalitiche per particolari dimensioni. Possiamo citare Maira et al.²⁹ secondo i quali per la degradazione fotossidativa del tricloroetilene in fase gassosa con particelle di TiO_2 in un range di 2,3-27 nm, l'efficienza migliore si ottiene con particelle del diametro di 7 nm. Zhang et al.³⁰ invece riportano, nel processo di fotoossidazione del triclorometano, una dimensione delle particelle ottimale di circa 11 nm. Almquist e Biswas¹⁸ invece asseriscono, che per la fotodegradazione del fenolo, la dimensione ottimale delle particelle è 25-40 nm. Importanti in questo dibattito sono i recenti risultati di Lin³¹, che ha osservato che il band gap dell'anatasio diminuisce monotonamente dai 3,239 ai 3,173 eV quando la dimensione delle particelle diminuisce da 29 a 17 nm e cresce da 3,173 a 3,239 eV quando la dimensione delle particelle diminuisce dai 17 ai 3,8 nm, in accordo con i chemical shifts del band gap già riscontrati da altri ricercatori³². Sulla base dei risultati riportati in letteratura molte delle ricerche su questo argomento hanno dunque avuto come scopo l'individuazione di una via sintetica che consentisse di ottenere un TiO_2 dalle caratteristiche morfologico-strutturali modulabili in funzione dell'applicazione designata³³.

Altri gruppi di ricerca hanno invece focalizzato la loro attenzione sulla possibilità di incentivare la fotoattività del TiO_2 incrementandone l'area superficiale, in questo modo dovrebbe aumentare il numero di molecole adsorbite sulla sua superficie ed il processo di trasferimento di carica dovrebbe essere favorito. Uno dei metodi maggiormente utilizzati per ottenere questo risultato è la dispersione del semiconduttore su di un materiale ad elevata area superficiale come zeoliti o silici mesoporose³⁴⁻³⁶. L'introduzione del fotocatalizzatore su di un altro materiale porta anche due importanti vantaggi di natura pratica. Innanzitutto l'immobilizzazione su di un supporto inibisce o rallenta la sinterizzazione delle particelle che è causa di una diminuzione dell'area superficiale. In secondo luogo, per gli impieghi in fase liquida, potrebbe facilitare il recupero del catalizzatore dalla miscela di reazione, che sarebbe altrimenti molto complicato per il TiO_2 nanometrico³⁷.

Un ulteriore metodologia utilizzata per incrementare l'attività del TiO_2 riguarda la possibilità di intervenire sui livelli elettronici del semiconduttore, andando a diminuire l'energia del band-gap al fine di poter utilizzare luce ad una frequenza inferiore, come quella Visibile, per promuovere gli elettroni dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB). Tale metodologia vede la modifica del materiale attraverso drogaggio e consiste nell'introduzione, in fase di sintesi, di opportuni precursori di elementi capaci di modularne le proprietà elettroniche.

7.1. Produzione del TiO_2

Il biossido di titanio grezzo viene purificato attraverso la conversione a titanio tetracloruro (*processo cloruro*). In questo processo il minerale grezzo (contenente almeno il 70% di TiO_2) viene ridotto con carbone e poi ossidato con cloro per formare il titanio tetracloruro il quale viene poi distillato e riossidato con ossigeno a dare biossido di titanio puro e cloro³⁸.

Un altro processo parte dall'ilmenite che viene sciolta in acido solforico (*processo solfato*), quindi si procede ad allontanare il solfato ferroso lasciando solo il sale di titanio che viene trasformato in biossido di titanio purificato.

Esistono altri metodi che portano alla formazione di particelle nanometriche di TiO_2 . Tra questi si possono ricordare: il sol-gel, la decomposizione di alcossidi di titanio o di $TiCl_4$ in ossigeno e in fiamma, l'idrolisi in fase liquida di $TiCl_4$, metodi idrotermali, sintesi in fase liquida con microemulsioni di acqua in olio e modificazioni di biossido di Titanio commerciale. Tra questi il sol-gel è stato il metodo più frequentemente scelto e investigato.

7.2. Applicazioni

7.2.1. Uso come pigmento

Il biossido di titanio è il pigmento bianco più ampiamente usato al mondo a causa della sua luminosità e del suo elevato indice di rifrazione ($n = 2,7$). Nel mondo vengono consumate come pigmento approssimativamente 4 milioni di tonnellate all'anno di TiO_2 . Quando viene depositato sotto forma di film sottile, il suo indice di rifrazione e il suo colore lo rendono un eccellente rivestimento ottico riflettente per specchi dielettrici e di alcune gemme, per esempio i topazi di fuoco.



Figura 15. Specchi dielettrici

In polvere il TiO_2 è anche un efficace opacizzante (proprietà fornita dalle dimensioni delle particelle di biossido) e viene usato come pigmento per fornire candore e opacità a prodotti come vernici, rivestimenti, plastiche, carta, inchiostri, cibi, medicinali e dentifrici. In cosmetica e nei prodotti per la cura della pelle il biossido di titanio è usato sia come pigmento che come addensante, oltre che come pigmento per i tatuaggi e per matite.

Il pigmento è usato abbondantemente anche nelle plastiche e in altre applicazioni per le sue proprietà di assorbire i raggi UV, efficientemente trasformando la loro energia in calore. Negli smalti ceramici il TiO_2 agisce sia come opacizzante che come seme per la germinazione dei cristalli.

Esso inoltre è presente come agente bloccante o filtro solare fisico in quasi tutte le protezioni solari a causa del suo alto indice di rifrazione, della sua forte capacità di assorbire gli UV e della sua resistenza allo scolorimento. Queste proprietà aumentano la sua stabilità e la sua capacità di proteggere la pelle; inoltre è indicato per pelli sensibili in quanto non agisce da filtro solare chimico e quindi non viene assorbito dalla cute.

7.2.2. Uso come fotocatalizzatore

Come detto nel paragrafo precedente il biossido di titanio, particolarmente nella forma anatasio, è un fotocatalizzatore se esposto a luce ultravioletta. Recentemente è stato scoperto che il biossido di titanio, quando additivato con azoto o carbonio oppure drogato con ioni o ossidi metallici come l'ossido di tungsteno, ferro, manganese o altri elementi di transizione, diviene fotocatalitico anche se esposto a luce visibile.

L'attività fotocatalitica è dovuta al forte potenziale ossidante delle buche positive che si formano durante l'esposizione alla luce, le quali ossidano l'acqua e creano radicali idrossilici. Le buche sono anche in grado di ossidare l'ossigeno o sostanze organiche direttamente.

Il biossido di titanio è quindi addizionato a pitture, cementi, vetri, piastrelle e altri prodotti per fornire proprietà sterilizzanti, deodoranti e autopulenti^{39,40}. Esso è anche usato come catalizzatore per l'idrolisi e nelle celle solari organiche (celle di Graetzel) come semiconduttore.

Le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio furono scoperte dal giapponese Akira Fujishima¹¹ nel 1972 e i processi che avvengono sulla superficie del TiO_2 vengono chiamati effetto Honda-Fujishima.

Il biossido di titanio ha anche un potenziale uso nella produzione di energia. Come fotocatalizzatore esso può infatti:

- favorire il processo di idrolisi, cioè la separazione dell'acqua in ossigeno e idrogeno; l'efficienza di tale processo può essere ampiamente migliorata dopando il TiO_2 con carbone⁴¹.

- produrre corrente se si trova sotto forma di nano particelle. Alcuni ricercatori suggeriscono che usando le nano particelle per formare i pixel di uno schermo esse generino corrente elettrica quando sono esposte alla luce; sottoposte invece a una corrente elettrica esse si anneriscono dando il comportamento base di uno schermo LCD. La Nokia ha già costruito uno schermo monocromatico da 200 x 200 pixel funzionante che è energeticamente autosufficiente e depositato un brevetto in collaborazione con il ricercatore che ha messo in evidenza tale comportamento, Zoran Radivojevic⁴².

Nel 1995 Fujishima e il suo gruppo all'istituto di ricerca della Toto Ltd. hanno scoperto il fenomeno della superidrofilicità dei vetri rivestiti di biossido di titanio esposti alla luce solare⁴³ che ha portato allo sviluppo di vetri e rivestimenti autopulenti e antiappannamento.

Il biossido di titanio, incorporato in materiali da costruzione, come blocchi di cemento o pitture per pareti, può ridurre la concentrazione degli inquinanti nell'aria come i VOC e gli ossidi di azoto. Un cemento fotocatalitico che usa il biossido di titanio come componente primaria, prodotto dalla Italcementi, è stato incluso dal Time tra le 50 migliori invenzioni del 2008⁴⁴.



Figura 16. Chiesa "Dives in Misericordia" a Roma



Figura 17. Traforo "Umberto I" a Roma

Il TiO_2 inoltre offre un grande potenziale come tecnologia industriale per la purificazione delle acque.

7.2.3. Altre applicazioni

Il TiO_2 trova altri impieghi ad esempio nella costruzione di sonde lambda (un tipo di sensore che rileva l'ossigeno) delle marmitte catalitiche degli autoveicoli. In elettronica è usato come materiale per la produzione dei memristor, un nuovo elemento dei circuiti elettronici.

Recentemente il biossido di titanio è stato anche introdotto in prodotti sbiancanti per i denti e permette l'uso di una quantità inferiore di acqua ossigenata diminuendone quindi gli effetti collaterali. E' utilizzato nella purificazione dell'aria e delle acque di scarico⁴⁵, nella sterilizzazione e, disperso su silice, viene utilizzato per eliminare l'odore nelle lettiere per gatti.



Figura 18. Applicazioni del Biossido di titanio

Inoltre, in campo medico, è utilizzato come componente che permette l'osseo-integrazione tra un impianto artificiale e l'osso^{46, 47} e come supporto per Drug Delivery System⁴⁸⁻⁵¹.

8. Il drogaggio del TiO_2

Poter sfruttare più efficacemente la luce Visibile e soprattutto la luce diffusa degli ambienti interni, avrebbe un effetto positivo profondo sulle applicazioni pratiche del materiale, e creerebbe le premesse per un suo impiego su larga scala e l'applicazione per il miglioramento della qualità dell'aria anche negli ambienti interni, dove si concentrano maggiormente gli inquinanti atmosferici. Per poter attivare il biossido di titanio con luce Visibile è necessario intervenire abbassandone il **Band-Gap**.

Come precedentemente accennato, una delle metodologie utilizzate per raggiungere questo scopo è la modifica del materiale attraverso drogaggio o doping. Gli studi effettuati finora hanno impiegato principalmente due metodologie: la prima consiste nel drogaggio con metalli di

transizione, come Fe, Mo, Ru, La, V e Rh, e la seconda nel drogaggio con non-metalli, in particolare C, N e S, per creare materiali designati come N-TiO₂, C-TiO₂, ed S-TiO₂.

Il drogaggio con metalli da una parte aumenta l'efficienza foto-catalitica perché i metalli agiscono da intrappolatori di cariche, prolungandone la vita e di conseguenza contrastando il processo di ricombinazione di cariche durante la migrazione dal bulk alla superficie del catalizzatore. Inoltre sono in grado di estendere l'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche al campo delle lunghezze d'onda del visibile⁵². Tuttavia tale metodologia presenta degli svantaggi: alcuni metalli di transizione sono generalmente tossici, inoltre il materiale finale soffre di una certa instabilità termica. Oltre una certa concentrazione, inoltre, tendono a diventare dei veleni per l'attività foto-catalitica, agendo in modo inverso, cioè come centri di ricombinazione delle cariche fotogenerate^{53,54}. Il drogaggio con non-metalli, invece, sembra essere una metodologia più soddisfacente in quanto essi non presentano questi svantaggi.

Studi effettuati sul drogaggio con azoto hanno infatti dimostrato che tale elemento, opportunamente introdotto in fase preparativa, è presente nel materiale finale come azoto interstiziale, forma legami covalenti N-Ti-O o Ti-O-N e crea delle vacanze di O di struttura^{55,56}. In questo modo, durante la combinazione di orbitali atomici, l'azoto crea un sotto-livello energetico isolato, intermedio tra la VB e la CB, che favorisce il trasferimento dell'elettrone per piccoli assorbimenti di energia elettromagnetica piuttosto che attraverso un unico assorbimento di energia, in modo tale che anche l'energia solare Visibile, oltre a quella UV, possa essere sfruttata efficientemente. Altri studi, invece, sostengono che si verifichi un vero e proprio restringimento del Band-Gap dovuto alla combinazione degli orbitali 2p dell'N con gli orbitali 2p dell'O, con il conseguente spostamento della VB ad un livello energetico più elevato rispetto a quello del TiO₂ non drogato^{57,58}. Questo spiegherebbe anche il valore di Band-Gap, più basso rispetto a quello del puro biossido di titanio, trovato in questi studi. Inoltre l'azoto favorirebbe il processo di separazione di carica, portando così ad un aumento dell'efficienza foto-catalitica riducendo il fenomeno della ricombinazione elettrone-lacuna.

L'azoto può essere introdotto in fase di sintesi sotto forma di composti come trietilammina, urea, tiourea, idrazina idrata, sotto forma di composti inorganici come idrossido di ammonio oppure può essere introdotto trattando termicamente il biossido di titanio in flusso di ammoniaca o l'idrossido di titanio con urea⁵⁹.

Anche il drogaggio con carbonio aumenta l'attività fotocatalitica del materiale finale per abbassamento del band-gap in modo analogo all'azoto: risultati di analisi XPS e DRS hanno infatti rivelato la presenza di legami Ti-O-C nella struttura cristallina del materiale drogato, con il carbonio che sostituisce alcuni atomi di Ti, e specie carboniose in superficie come O=C-O che

stabilizzerebbero la fase cristallina, in particolare l'anatasio, aumenterebbero l'efficienza di assorbimento dell'energia visibile e favorirebbero un maggior assorbimento di reagenti come molecole organiche sulla superficie del catalizzatore^{60, 61}.

Il carbonio viene introdotto nella struttura del catalizzatore finale in svariati modi, la maggior parte dei quali sfruttano l'impiego degli alcossidi organici di Ti durante la sintesi via sol-gel⁶² e l'impiego di veri e propri additivi organici.

Riguardo al drogaggio con zolfo, infine, esiste solo un ridotto numero di articoli di letteratura, la maggioranza dei quali studia l'effetto dell'impregnazione con acido solforico su idrossidi di titanio preparati via sol-gel⁶³ o biossidi di titanio commerciali, unitamente all'effetto della temperatura di calcinazione e dell'invecchiamento, oppure all'effetto di opportuni additivi come la tiourea e tioacetammide⁶⁴ in fase di sintesi. Lo zolfo ha in primo luogo un effetto positivo sulle proprietà morfologiche del biossido di titanio durante i trattamenti termici ad alta temperatura: stabilizza la fase cristallina anatasio a temperature anche superiori a 700 °C, diversamente dal biossido di titanio non drogato, che mostra transizione di fase anatasio-rutilo già a temperature prossime a 600 °C⁶⁵. Inoltre stabilizza anche la struttura contro la sinterizzazione termica che porta al collasso dei pori e alla drastica diminuzione dell'area superficiale. Alcuni studi effettuati sul drogaggio per impregnazione con SO_4^{2-} hanno teorizzato la formazione di gruppi $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ e $\text{O}-\text{S}-\text{O}$, sia in superficie che nel bulk, che agirebbero da intrappolatori di elettroni⁶⁶ favorendo la separazione di carica elettrone-lacuna ed aumentando le proprietà acide del materiale finale. In questo modo promuoverebbero anche un maggior adsorbimento e la degradazione delle molecole organiche.

9. *Scopo della Tesi*

Il lavoro svolto durante i tre anni di dottorato è stato principalmente indirizzato allo sviluppo di materiali a base di TiO_2 da utilizzare come fotocatalizzatori per l'abbattimento di inquinanti atmosferici.

A tale scopo è stato assemblato un impianto su scala di laboratorio e sono state studiate le variabili operative migliori al fine di poter massimizzare le differenze tra i vari campioni selezionati e poterne quindi discriminare l'efficienza catalitica. La reazione che è stata scelta come test catalitico è l'ossidazione fotocatalitica in fase gas di NO sia nell'UV che nel visibile.

E' da notare che in letteratura sono presenti solo un numero molto limitato di articoli in cui vengono prese in considerazione reazioni in fase gas^{67,68} e quindi il mio lavoro di dottorato è stato anche mirato all'ottimizzazione e allo studio dei materiali fotocatalitici proprio in un campo poco

approfondito. In un primo momento, sono stati utilizzati alcuni TiO_2 commerciali con caratteristiche fisiche diverse per poterne comprendere l'influenza sulla reazione. (*Capitolo 2*).

Alla luce dei primi risultati ottenuti, e dopo aver osservato la necessità di utilizzare materiali ad elevata area superficiale per aumentare l'efficienza fotocatalitica nell'abbattimento di NO, il successivo obiettivo è stato quello di sintetizzare un sistema misto a base di TiO_2 supportato su silice mesoporosa ad elevata area superficiale attraverso la messa a punto di una metodologia di preparazione efficace e riproducibile⁵¹. Il supporto scelto è stato l'MCM-41 sintetizzata secondo quanto riportato da Zhang et al.⁶⁹. La fase attiva supportata deve possedere quelle caratteristiche morfologico strutturali che le conferiscono la migliore fotoattività, quindi elevata cristallinità e ricchezza in fase anatasio, con particelle nell'ordine dei nanometri. (*Capitolo 3*).

Ulteriore sviluppo del lavoro è stato quello di sintetizzare una serie di campioni di TiO_2 non supportati che possedessero quelle caratteristiche chimico-fisiche ottimali per un fotocatalizzatore. A tale scopo è stata utilizzata la tecnica di precipitazione da un sale di titanio (ossisolfato di titanio), focalizzando l'interesse soprattutto sulle variabili di sintesi e sulle prime caratterizzazioni e valutando in parallelo la fotoattività⁷⁰. Nello specifico i parametri che sono stati presi in considerazione sono stati il tipo di base utilizzata come agente precipitante, il pH di invecchiamento, la quantità di solfati residui e la temperatura di calcinazione. (*Capitolo 4*).

Inoltre è stata valutata la possibilità di introdurre uno o più elementi dopanti al fine di incrementarne l'efficienza catalitica con luce visibile. All'interno di quest'ultima classe di campioni di TiO_2 drogati con non-metalli, ho svolto uno studio riguardante la messa a punto di un metodo di determinazione del carbonio utilizzando la tecnica TPO in modo veloce, facile ed economico. (*Capitolo 5*).

Successivamente è stata valutata la possibilità di applicare alla sintesi del TiO_2 la metodologia di preparazione di materiali mesoporosi ordinati ad elevata area superficiale. Dalle conoscenze sulla preparazione di silici quali MCM-41 e SBA-15 mediante l'uso di agenti direzionali di struttura, si è cercato di preparare una titania con le caratteristiche morfologiche ottimali al fine di massimizzare l'efficienza catalitica del materiale. Data la scarsità degli articoli presenti su tale metodologia di preparazione^{71,72}, si è cercato di trovare una nuova via sintetica. (*Capitolo 6*).

Parallelamente è stato messo a punto un impianto su scala di laboratorio per l'abbattimento di VOCs. Nello specifico è stata presa in considerazione l'attività di alcuni TiO_2 commerciali nella fotodegradazione di un composto organico aromatico. (*Capitolo 7*). Tale reazione ha dato spunto per sviluppare un'ulteriore metodologia di introduzione di una sostanza organica, e quindi del carbonio, in un TiO_2 ⁷³. (*Capitolo 8*). In seguito ho provato alcuni tra i campioni di TiO_2 precedentemente preparati anche in questo tipo di reazione.

10. Bibliografia

- ¹ Bob Joynt & Stephen Wu, *Nitrogen oxides emissions standards for domestic gas appliances background study* Combustion Engineering Consultant; February 2000
- ² J. Zhao, X. Yang, *Build. Environm.*, 38 (2003) 645-654.
- ³ J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 6229-6236.
- ⁴ S.A. Chambers, S. Thevuthasan, F.S.C. Farrow, R.F. Marks, J.U. Thiele, L. Folks, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3467-3470.
- ⁵ L. Kavan, D. Fattakhova, P. Krtil, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1375-1379.
- ⁶ B.N. Shelimov, N.N. Tolkachev, O.P. Tkachenko, G.N. Baeva, K.V. Klementiev, A.Y. Stakheev, V.B. Kazansky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 195 (2008) 81-88.
- ⁷ O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- ⁸ C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.*, 44 (2003) 191-205.
- ⁹ T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1223-1231.
- ¹⁰ <http://www.italcementi.it/newsite/txactive/fotocatalisi.html>
- ¹¹ A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- ¹² A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 172-177; *J. Photochem.*, 10 (1979) 59-75; *Science*, 207 (1980) 139-144.
- ¹³ E. Pelizzetti, M. Schiavello, Eds, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- ¹⁴ D.F. Ollis, H. Al-Ebaki, Eds, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Elsevier, Amsterdam, 1993.
- ¹⁵ J. Yu, J.C. Yu, M.K.-P. Leung, W. Cheng, B. Ho, X. Zhao, J. Zhao, *J. Catal.*, 217 (2003) 69-78.
- ¹⁶ M. Kolar, H. Mest'ankova, J. Jirkosvky, M. Heyrovsky, J. Subtr, *Langmuir*, 22 (2006) 598-604.
- ¹⁷ K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7781-7787.
- ¹⁸ C.B. Almquist, P. Biswas, *J. Catal.*, 212 (2002) 145-156.
- ¹⁹ M.A. Barteau, J. Vac, *Sci. Technol. A.*, 11 (1993) 2162-2168.
- ²⁰ P.Y. Simons, F. Dacheille, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 334-336.
- ²¹ M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem*, 81 (1989) 78-82.
- ²² A. Narotsky, J.C. Jamieson, O.J. Kleppa, *Science*, 158 (1967) 338-389.
- ²³ J.C. Jamieson, B. Olinger, *Am. Min.*, 54 (1969) 1447-1481.
- ²⁴ H.Z. Zhang, J.F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2073-2076.
- ²⁵ S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Gialanella, C. Pirola, V. Ragaini, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13222-13231.
- ²⁶ H. Kominami, J.-I. Kato, S.-Y. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal. A*, 144 (1999) 165-171.
- ²⁷ S.-T. Oh, J.-S. Choi, H.-S. Lee, L. Lu, H.-H. Kwon, I. K. Song, J.J. Kim, H.-I. Lee, *J. Mol. Catal. A*, 267 (2006) 112-119.

- ²⁸ S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovskyc, N. Petrova, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1709-1716.
- ²⁹ A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yeu, C. K. Chan, *J. Catal.*, 192 (2000) 185-196.
- ³⁰ Z. Zhang, C.C. Wang, R Zakaria., J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10871-10878.
- ³¹ H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat Shah, Y.-H. Tseng, *Appl. Catal. B*, 68 (2006) 1-11.
- ³² C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5196-5201.
- ³³ G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 519-524.
- ³⁴ W.Y. Jung, S.H. Baek, J.S. Yang, K.-T. Lim, M.S. Lee, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong, *Catal. Today*, 131 (2008) 437-443.
- ³⁵ N.B. Lihitkar, M. Kazemian, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S. K. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 310-316.
- ³⁶ M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, *Appl. Cat. B: Environm.*, 95 (2010) 130-136
- ³⁷ Y. Zhu, L. Zhang, W. Yao, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 158 (2000) 32-37.
- ³⁸ *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. Millennium Inorganic Chemicals. Retrieved 2007
- ³⁹ J. Chen, C.-S. Poon, *Build. Environm.*, 44 (2009) 1899-1906.
- ⁴⁰ G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Build. Environm.*, 44 (2009) 2463-2474.
- ⁴¹ A. Fujishima, K. Honda, "Carbon-doped titanium dioxide is an effective photocatalyst". *Advanced Ceramics Report*. 2003.
- ⁴² Z. Radivojevic, J. Bergquist, T. Levola, "Sistem, methods, apparatuses and computer program products for providing a private multiple screen", Patent, US 2008/018062 A1
- ⁴³ Japan Nanonet Bulletin - 44th Issue - May 12, 2005: "Discovery and applications of photocatalysis - Creating a comfortable future by making use of light energy"
- ⁴⁴ *TIME's Best Inventions of 2008*, October 31, 2008
- ⁴⁵ S. Priya, J. Robichaud, M.C. Methot, S. Balaji, J.M. Ehrman, B.L. Su, Y. Djaoued, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 6470-6483.
- ⁴⁶ H. Tang, Y. Guo, D. Jia, Y. Zhou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 131 (2010) 366-377.
- ⁴⁷ M. Long, H.J. Rack, *Biomater.*, 19 (1998) 1621-1639.
- ⁴⁸ N.K. Shrestha, J.M. Macak, F. Schimidt-Stein, R. Hahn, C.T. Mierke, B. Fabry, P. Schmuki, *Angew. Chem.*, 121 (2009) 987-990.
- ⁴⁹ Q. Hou, X. Tao, Y.J. Yang, Y. Ma, *Powder Technol.*, 198 (2010) 429-434.
- ⁵⁰ K.C. Papat, M. Elgroth, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, T.A. Desai, *Biomater.*, 28 (2007) 4880-4888.
- ⁵¹ M. Signoretto, E. Ghedini, V. Nichele, F. Pinna, V. Crocellà, G. Cerrato, *Microp. Mesopor. Mater.*, 139 (2011) 189-196.
- ⁵² J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, *Atmosp. Env.*, 43 (2009) 2229-2246.
- ⁵³ W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669-13679.
- ⁵⁴ W. Shockley, W.T.Jr. Read, *Phys. Rev.*, 87 (1952) 835-842.

-
- ⁵⁵ K.M. Parida, B. Naik, *J. Colloid Interface Sci.*, 333 (2009) 269-276.
- ⁵⁶ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483-5486.
- ⁵⁷ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- ⁵⁸ S. Zhang, L. Song, S. Zhang, D. Sun, B. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 97 (2009) 199-205.
- ⁵⁹ K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photoc. Photob. A: Chem.*, 170 (2005) 177-179.
- ⁶⁰ T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, N. Inagaki, *J. Mat. Chem.*, 12 (2002) 1391-1396.
- ⁶¹ P. Gòrska, A. Zaleska, A. Suska, J. Hupka, *Physic. Problem. Of Min. Proc.*, 43 (2009) 21-30.
- ⁶² C. Lettmann, K. Hildebrand, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Cat. B.: Env.*, 32 (2001) 215-227.
- ⁶³ G. Colòn, M.C. Hidalgo, J.A. Navìo, *Appl. Cat. B: Env.*, 45 (2003) 39-50.
- ⁶⁴ A. Zaleska, P. Gòrska, J.W. Sobczak, J. Hupka, *Appl. Cat. B: Env.*, 76 (2007) 1-8.
- ⁶⁵ G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernàndez-García, *Appl. Cat. B : Env.*, 90 (2009) 633-641.
- ⁶⁶ R. Gòmez, T. Lòpez, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sànchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi, *J. Molec. Cat. A : Chem.*, 193 (2003) 217-226.
- ⁶⁷ I.-C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *Appl. Cat. B: Env.*, 80 (2008) 81-87.
- ⁶⁸ T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *J. Mat. Chem.*, 14 (2004) 380-384.
- ⁶⁹ W.-H. Zhang, J.-L. Shi, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, *Mater. Letter.*, 46 (2000) 35-38.
- ⁷⁰ V. Trevisan, M. Signoreto, F. Pinna, G. Cruciani, G. Cerrato, *Chem. Today*, in press
- ⁷¹ I-M. Hung, Y. Wang, C.-F. Huang, Y.-S. Fan, Y.-J. Han, H.-W. Peng, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2065-2072.
- ⁷² L.-H. Kao, T.-C. Hsu, K.-K. Cheng, *J. Colloid Interf. Sci.*, 341 (2010) 359-365.
- ⁷³ N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, *WO2011/045031 A1*

CAPITOLO 2

Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per test di ossidazione di NO in fase gas

1. Introduzione

La presenza di un'elevata quantità di NO_x nell'ambiente urbano inquinato ha spinto i ricercatori a trovare una metodologia di abbattimento efficace. La fotocatalisi applicata al disinquinamento ambientale è diventata negli ultimi anni oggetto di studio da parte di molti gruppi di ricerca. In particolare è presente un'ampia varietà di studi che riguarda l'abbattimento di composti organici.



Figura 1. Reattore in statico

Per quanto riguarda sistemi in fase gas per lo studio di abbattimento di inquinanti gassosi, invece, va sottolineata la scarsità di studi¹⁻³ fotocatalitici che riguardano l'abbattimento di NO_x. Nello specifico, sono presenti una serie di lavori che riguardano test fotocatalitici su film di TiO₂ (scelto come miglior fotocatalizzatore) depositato su materiali inerti situati in un ambiente statico⁴ (vedi Figura 1).

E' altresì presente una normativa internazionale ISO 22197-1 per test fotocatalitici di ossidazione di NO in flusso, ancora una volta su film di TiO₂. In questo caso un flusso laminare di miscela NO/NO₂/Aria con concentrazione pari a 1000 ppb di inquinante viene inviata al campione irraggiato con luce UV (vedi Figura 2).

Al contrario, per quel che riguarda l'uso di campioni in polvere non sono presenti molti studi per la reazione di fotoossidazione dell'NO con lampada UV o visibile^{3,5,6}.



Figura 2. Reattore in flusso secondo la normativa ISO 22197-1

2. Parte sperimentale

2.1. Impianto per la reazione

L'apparato sperimentale impiegato per i test catalitici è schematizzato in Figura 3. Si tratta di un sistema in flusso con reattore a letto fisso costituito da un tubo ad U in vetro sodio-borato di 2 mm di diametro, permeabile ai raggi UV e alla luce visibile.

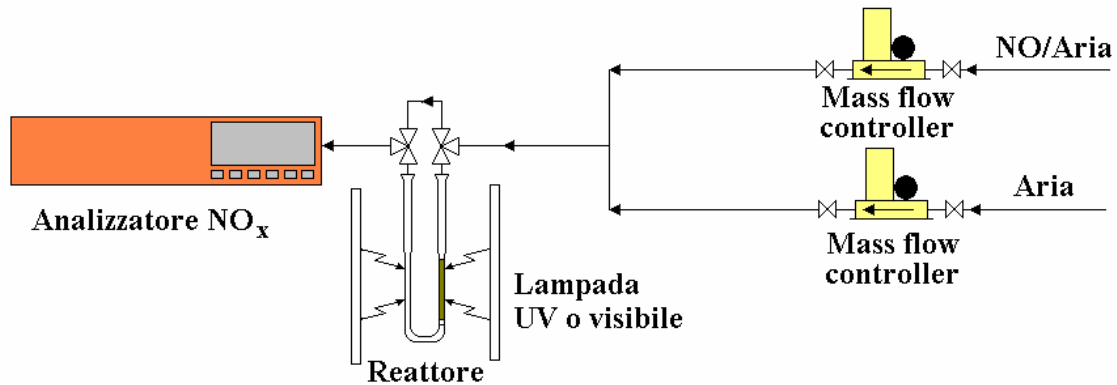


Figura 3. Schema di impianto

Durante lo studio preliminare sono stati messi a punto i parametri di impianto impiegati nel test catalitico di fotoossidazione di NO, allo scopo di determinare le condizioni operative ottimali da utilizzare come procedura standard in tutti i test di reattività effettuati. I parametri presi in considerazione sono stati: l'irraggiamento, la concentrazione di NO, la portata dei flussi di gas. Allo scopo di determinare differenze nell'attività fotocatalitica dei campioni sintetizzati è fondamentale evitare che, nei test di reazione, la concentrazione di NO raggiungesse lo zero, perché questo avrebbe potuto condurre ad una sottostima dell'efficienza catalitica.

La fonte di raggi UV, con range di frequenza 315 - 400 nm, è una lampada a mercurio a 125 W e la geometria dell'impianto è stata studiata per fornire al catalizzatore un'irradianza di $8,50 \text{ W/m}^2$ monitorata attraverso rivelatore UV costituito da un lettore Delta Ohm HD 2302.0 ed una sonda LP 471. (vedi Figura 4).

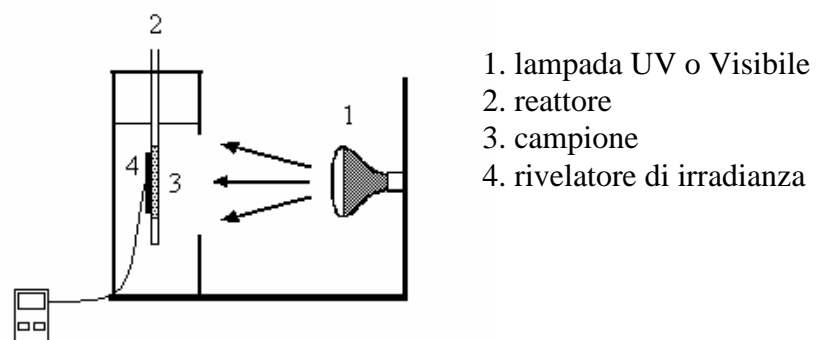


Figura 4. Sistema di illuminazione del campione

La reazione è condotta a temperatura ambiente, ma l'effetto dell'irraggiamento della lampada UV genera un aumento della temperatura fino a circa 35-40°C, controllata attraverso una termocoppia cromo-allumel posta alla stessa altezza del campione. In coda al reattore si trova un analizzatore di NOx a chemiluminescenza Environnement AC32M.

Il reattore è alimentato da una miscela di NO ottenuta a partire da una bombola di NO in azoto alla concentrazione di 1000 ppb. Attraverso regolatori di flusso Brooks mass flow 5800 series viene diluita la miscela alla concentrazione di 100 ppb di NO con un flusso totale di 2780 mL/min. Tale concentrazione di inquinante è stata scelta al fine di avvicinarsi il più possibile a quella presente in un ambiente inquinato, come potrebbe essere una zona trafficata di un ambiente urbano (vedi *Introduzione generale*, 50 - 750 ppb = quantità di NOx in città). L'elevata portata totale alimentata al reattore si è dimostrata necessaria al fine di minimizzare il tempo di contatto con il letto catalitico data l'elevata attività del TiO₂ in questa reazione.

La quantità di campione caricato nel reattore è stata ridotta al minimo e anche l'irraggiamento è stato limitato quanto più possibile posizionando uno schermo forato tra la lampada UV e il campione.

L'impiego di flussi elevati porterebbe inevitabilmente a perdite di carico significative legate all'impaccamento del letto catalitico. Per ovviare a ciò, prima di ogni test catalitico, i campioni devono essere pressati, frantumati e vagliati allo scopo di ottenere particelle con diametro compreso tra 50 e 70 mesh (0.2 - 0.3 mm).

In un test catalitico tipico, vengono caricati 50 mg di catalizzatore nel reattore. La miscela reagente (NO/aria) inizialmente è inviata attraverso il by-pass del reattore all'analizzatore di NOx. Dopo aver verificato la costanza della sua composizione, la miscela è deviata al reattore. Infine viene accesa la lampada UV e viene registrata in continuo la variazione di concentrazione di NO di NO₂ e della loro somma come NOx. Vengono quindi messi in un grafico (Figura 5) le concentrazioni delle due specie NO e NO₂ in funzione del tempo. I grafici di reattività mostrano un iniziale minimo di concentrazione di NO seguito da un lento aumento della stessa.

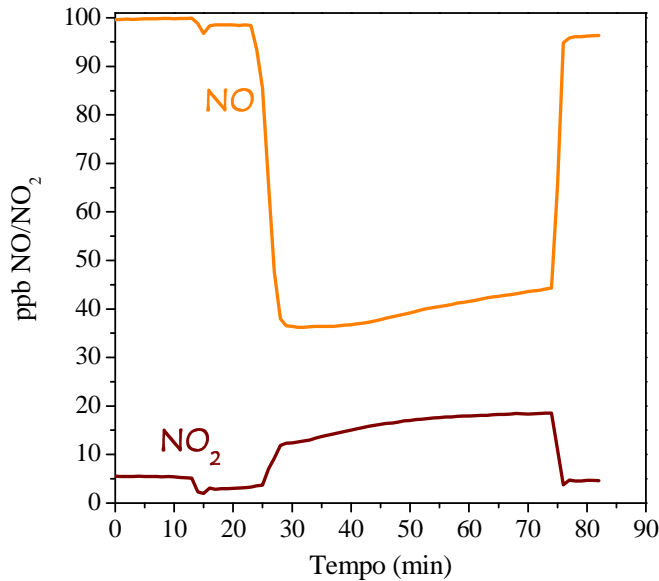


Figura 5. Esempio di profilo tipico di reazione

Questo è dovuto alla disattivazione del catalizzatore a causa dell'adsorbimento di NO_3^- sui siti attivi^{7,8}. Una misura rigorosa delle proprietà fotocatalitiche dei materiali sintetizzati andrebbe valutata sulla base degli integrali delle curve sottese dal profilo di concentrazione dal momento in cui la lampada viene accesa fino alla completa disattivazione del catalizzatore. Tale metodo è però inapplicabile a causa di motivi pratici; il processo di disattivazione è infatti molto lento e lo studio di una intera cinetica richiederebbe il funzionamento dell'impianto per molte ore.

L'efficienza catalitica è misurata in conversione di NO, calcolato secondo la seguente relazione:

$$\text{conversione} = \frac{C_i - C_m}{C_i}$$

dove C_i è la concentrazione iniziale di NO, C_m è la concentrazione minima di NO.

2.2. Campioni commerciali

I campioni di TiO_2 scelti per effettuare i primi test di reattività sono stati selezionati da un'ampia gamma di materiali disponibili sul mercato caratterizzati dall'aver notevoli differenze strutturali tra loro. Questo ci ha permesso di valutare l'esistenza di una relazione tra le proprietà morfologiche e l'efficienza fotocatalitica riscontrata. Tra le caratteristiche prese in considerazione le più importanti per un catalizzatore eterogeneo sono l'area superficiale e la distribuzione dei pori e, per quanto riguarda i fotocatalizzatori a base di TiO_2 , la fase cristallina.

2.3. Caratterizzazioni

Al fine di valutare le diverse proprietà strutturali dei campioni selezionati sono state eseguite le opportune caratterizzazioni.

2.3.1. Fisisorbimento di N₂

Tra le caratteristiche morfologiche d'interesse per la caratterizzazione di un solido (disperso) vi sono l'area superficiale, il volume dei pori e la distribuzione media delle dimensioni dei pori. E' possibile classificare (secondo la IUPAC) i pori in base al loro diametro in:

- ultramicropori $d < 0.7$ nm
- micropori $d < 2$ nm
- mesopori $2 < d < 50$ nm
- macropori $d > 50$ nm

Conoscere l'area superficiale e la porosità di un catalizzatore significa avere una maggiore comprensione del comportamento dello stesso nel corso di una reazione catalitica. Infatti il processo catalitico interessa la superficie del catalizzatore e quindi la sua area superficiale influenza notevolmente la sua attività; inoltre nel caso di sistemi mesoporosi, quali sono i sistemi studiati nel presente lavoro, la forma e la dimensione dei pori è fondamentale poiché deve permettere la diffusione dei reagenti e dei prodotti attraverso la struttura porosa stessa per permettere il raggiungimento dei siti attivi. I pori possono essere caratterizzati da una forma regolare, ma sono altrettanto comuni forme irregolari, cilindriche, a strati e derivanti da sfere compattate tra loro. Inoltre i pori possono essere chiusi da entrambe le estremità, ciechi (aperti solo da un'estremità), aperti da entrambi i lati, o ancora isolati o collegati con altri pori. Esistono diverse tecniche per determinare le proprietà morfologiche di un solido poroso, tra queste quella maggiormente utilizzata è l'adsorbimento di N₂ alla sua temperatura di condensazione (77 K), basata sulla determinazione di un'isoterma di adsorbimento in cui si riporta il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione relativa. In accordo con la classificazione IUPAC è possibile distinguere sei tipi di isoterme, tra le quali le quattro principali sono: tipo II, tipo IV, tipo I e tipo VI caratteristiche rispettivamente di solidi macroporosi, mesoporosi, microporosi e ultramicroporosi (Figura 6).

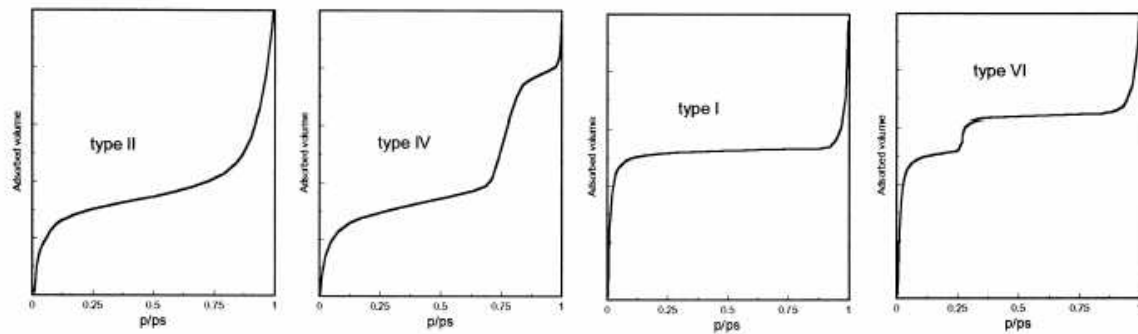


Figura 6. Tipi di isoterme ottenibili dall'assorbimento di N_2

Se il materiale è poroso, le curve di adsorbimento e desorbimento nella maggior parte dei casi non coincidono e ciò dà origine al fenomeno dell'isteresi in cui, a parità di pressione relativa, il volume di gas adsorbito è superiore nel ramo di desorbimento rispetto a quello di adsorbimento. Il fenomeno dell'isteresi è stato interpretato sulla base i) della diversa bagnabilità delle pareti dei pori durante l'adsorbimento ed il desorbimento di N_2 , ii) della diversa dimensione esistente tra collo e corpo dei pori e iii) della diversa modalità di adsorbimento e desorbimento in pori cilindrici aperti ad entrambe le estremità⁹. Secondo la classificazione IUPAC, si possono distinguere quattro tipi d'isteresi (Figura 7):

- di tipo H1 e di tipo H2, caratteristiche dei solidi attraversati da canali cilindrici o aggregati di particelle sferoidali con pori aventi forma regolare (tipo H1) o irregolare (tipo H2);
- di tipo H3 e di tipo H4, tipici dei solidi formati da aggregati di particelle con fessure o crepe costituenti i pori, con sezione uniforme (tipo H4) o non uniforme (tipo H3).

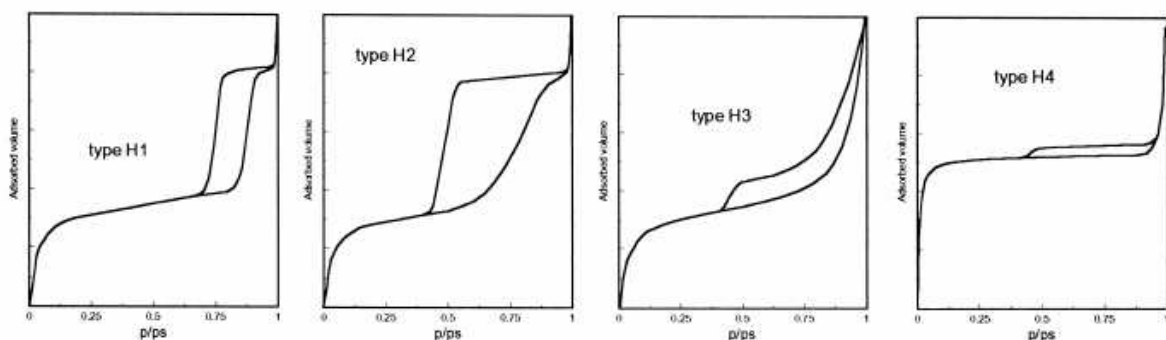


Figura 7. Tipi di isteresi

L'assenza d'isteresi tra le curve d'adsorbimento e desorbimento non indica necessariamente la mancanza di pori nel materiale. Nell'ambito di questa tesi l'area superficiale, il volume e la

distribuzione della dimensione dei pori dei materiali sono stati determinati appunto per fisisorbimento di N₂ alla temperatura di condensazione dell'azoto. Le misure sono state realizzate utilizzando un analizzatore automatico ASAP 2010 della Micromeritics. Prima di effettuare le analisi, i campioni (circa 200 mg) sono stati pre-trattati ponendoli sottovuoto a temperatura ambiente per un'ora ed in seguito sottovuoto a 110 °C per 2 ore, al fine di eliminare l'umidità o altri contaminanti che possono adsorbirsi sul solido quando esposto all'atmosfera. L'area superficiale è stata determinata applicando la teoria matematica BET (Brunauer, Emmet, Teller)⁹, che permette di calcolare la quantità di N₂ adsorbita su uno strato monomolecolare (V_m), in funzione della pressione relativa P/P₀ e del volume di gas fisisorbito (V_a). Il volume V_m non è determinabile in modo diretto poiché l'adsorbimento ha luogo con un meccanismo statistico multistrato, cioè con un continuo adsorbimento e desorbimento di molecole di gas. La teoria BET consente di interpretare tale fenomeno e utilizza la seguente equazione che correla V_m con la pressione P, la pressione di saturazione P₀ e il volume adsorbito V_a :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

dove C è una costante che rappresenta la differenza tra calore di adsorbimento e di liquefazione.

Dal grafico P/V_a (P₀-P) in funzione di P/P₀, si può ricavare V_m (cm³/g). Conoscendo quindi l'area occupata da una molecola di N₂, pari a 16,2 Å², si ottiene il valore dell'area superficiale (m²/g)¹⁰. È da notare che l'equazione BET è lineare solo fino a valori di P/P₀ intorno a 0,3, in quanto per rapporti maggiori non è più valida l'assunzione del fenomeno di adsorbimento su uno strato monomolecolare. Per quanto riguarda la porosità, l'analizzatore utilizza il metodo BJH (Barret, Joyner, Halenda)¹¹ per la zona dei mesopori ed il metodo del t-plot¹² per la zona dei micropori. Il metodo BJH è un procedimento di tipo matematico tramite il quale si ricava la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin¹³, che mette in relazione il diametro (d) con la pressione relativa P/P₀, in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di N₂ all'interno dei pori di quella determinata grandezza:

$$d = \frac{-4\sigma V_L}{RT \ln(P/P_0)} + 2t$$

dove σ è la tensione superficiale del liquido, V_L è il volume molare del liquido e t è lo spessore dello strato di adsorbimento sulle pareti dei pori; anche quest'ultimo parametro è funzione di P/P₀ ed è ricavabile da equazioni disponibili in letteratura, come ad esempio l'equazione di Halsey¹⁴:

$$t = 3,54 \cdot \left[\frac{5}{2,3 \ln(P/P_0)} \right]^{1/3}$$

In pratica il procedimento che si segue è quello di determinare l'isoterma di adsorbimento, cioè il volume adsorbito V_a al variare di P/P_0 fino $P/P_0=1$. Tramite l'equazione di Kelvin ed il metodo matematico BJH si ricava quindi la curva integrale $V_p = f(d)$, che può essere differenziata ottenendo così la curva di distribuzione dei pori. L'equazione di Kelvin non è applicabile nel caso dei micropori in quanto il loro diametro è poco superiore a quello delle molecole di N_2 , e questo fa sì che il loro riempimento avvenga già a pressioni molto basse e con meccanismo diverso da quello della condensazione capillare. Con il metodo del t-plot è possibile determinare il volume dei micropori (V_{micro}) a partire da una delle equazioni $t = f(P/P_0)$, quali l'equazione di Halsey precedentemente descritta o l'equazione di Harkins e Jura. Da queste equazioni si ottiene un grafico del tipo $V_a=f(t)$, da cui si ricava il volume dei micropori per estrapolazione della parte lineare del grafico per t che tende a zero. L'applicabilità del metodo t-plot è simile a quella dell'equazione BET. Non è invece possibile determinare la distribuzione del diametro dei micropori, poiché non vi è ancora un accordo generale sulla validità dei metodi matematici sino ad ora elaborati.

2.3.2. Diffrazione a Raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X di polveri è stata usata per determinare la struttura dei campioni dopo calcinazione e la cristallinità del TiO_2 . Questa è una tecnica molto importante nella caratterizzazione dei catalizzatori in quanto permette di determinare:

- a) la natura delle fasi cristalline presenti in un solido;
- b) la loro concentrazione nel solido (nel caso di fasi miste o solidi misti);
- c) la dimensione dei cristalliti.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche che, penetrando in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, danno informazioni sulle posizioni atomiche. Quando una radiazione elettromagnetica incontra un atomo, gli elettroni più interni entrano in oscillazione: ogni atomo si può considerare una sorgente di un'onda sferica con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Tali onde danno interferenze costruttive o distruttive che derivano dall'interazione dei raggi X con gli elettroni degli atomi dei cristalli e sono all'origine del fenomeno della diffrazione. La diffrazione può essere descritta come una riflessione selettiva di radiazione monocromatica ad opera dei piani atomici ed è espressa dall'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

dove λ è la lunghezza d'onda utilizzata, d_{hkl} è la separazione tra i piani con indici di Miller hkl che generano la riflessione, θ è l'angolo d'incidenza del fascio di raggi X e n è l'ordine della diffrazione. Il diffrattogramma è un grafico che riporta l'intensità (conteggi o conteggi/secondo) in funzione dell'angolo 2θ . La posizione angolare dei picchi che si ottengono dà informazioni circa le dimensioni dei parametri di cella del campione, l'intensità dà informazioni sulla posizione degli atomi nella cella unitaria e l'ampiezza a metà altezza è indice della cristallinità del campione. Lo strumento utilizzato per le analisi è un diffrattometro automatico Philips PW 1829/00, dotato di monocromatore sul raggio diffratto (radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$) ed operante a 40 kV e 30 mA.

Al fine di poter apprezzare la presenza di intensità diffratta per effetto dell'organizzazione periodica della struttura porosa, i riflessi nella regione a basso angolo sono stati raccolti nelle seguenti condizioni sperimentali:

- stepsize 0.020 °;
- fenditure divergenti-riceventi;
- antiscatter: 1/2 °, 0,1 mm, 1/2 °;
- intervallo $2\theta = 1.8-10$ °;
- time/step = 20 secondi;

Sotto, invece, sono riportate le condizioni operative impiegate nella regione ad alto angolo:

- stepsize = 0.020 °
- fenditure divergenti, riceventi
- antiscatter: 1/2 °, 0.1 mm, 1/2 °
- intervallo $2\theta = 10-60$ °
- time/step = 3 secondi

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. A tal proposito si ringrazia il professor Giuseppe Cruciani.

3. *Attività: Misure preliminari UV con TiO_2 commerciali*

Lo studio preliminare che ha portato alla scelta dei parametri operativi ottimali è stato effettuato utilizzando una serie di campioni commerciali scelti in base alle diverse caratteristiche chimico-fisiche e valutandone la loro attività nell'ossidazione fotocatalitica dell'NO sotto irraggiamento UV.

Una tra le caratteristiche morfologiche prese in considerazione, che è risultata essere la più importante ai fini dell'efficienza fotocatalitica, è l'area superficiale.

Come è noto, per un catalizzatore eterogeneo un'elevata area superficiale è importante per numerose reazioni. Il nostro screening effettuato su un certo numero di campioni commerciali ha portato a verificare la validità di questa affermazione anche nella reazione presa in considerazione e nelle nostre condizioni operative. Inoltre è evidente una correlazione tra area superficiale e attività catalitica.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento sono riportate in Figura 8.

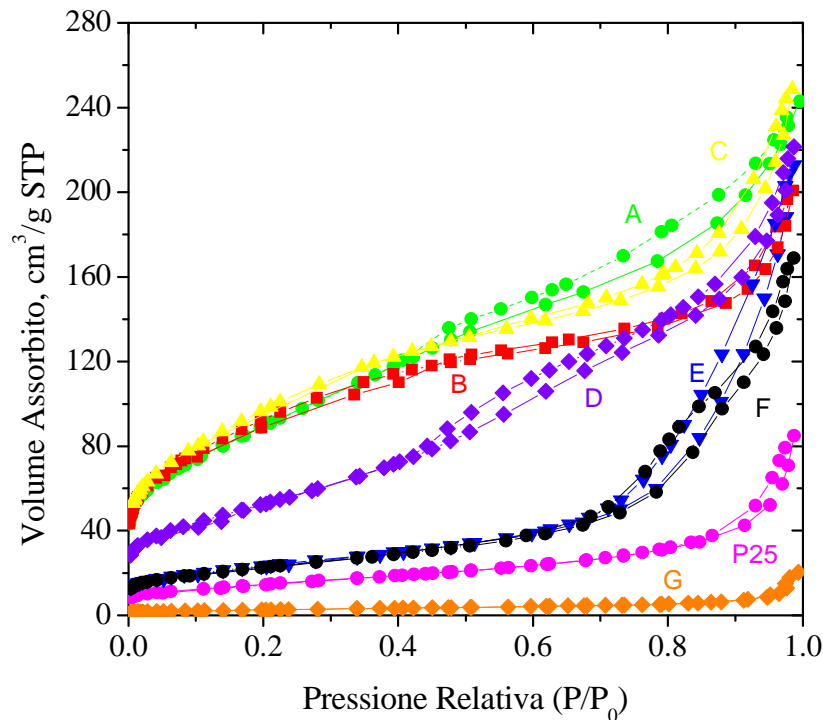


Figura 8. Isoterme di adsorbimento e desorbimento di vari TiO_2 commerciali

L'area superficiale dei materiali è stata calcolata facendo uso dell'equazione BET. I valori sperimentali ottenuti sono riportati in Tabella 1.

TiO₂	Area superficiale m²/g	Diametro medio pori (nm)
A	329	6.5
B	339	7.5
C	354	8.2
D	192	7.6
E	82	14.4
F	80	17.3
G	9.4	20.0
P25 Degussa	52	14.3

Tabella 1. Valori sperimentali di area superficiale e distribuzione media dei pori dei TiO₂ commerciali

Come si può notare le curve di quasi tutti i campioni presentano un ciclo di isteresi di tipo IV caratteristico di materiali mesoporosi. Analizzando nel dettaglio le varie isoterme si nota che per i campioni A, B e C è presente una certa frazione di micropori e per pressioni relative inferiori a 0.25 è ben visibile la formazione di un monostrato di molecole di gas adsorbito caratterizzato da un aumento del volume di gas con la pressione. Tale fenomeno non è presente per i campioni di titania a minor area superficiale (E, F e G). Inoltre per quanto riguarda i campioni A, B e C si nota che il ciclo di isteresi è piuttosto ampio e suggerisce quindi una distribuzione larga della dimensione dei pori. In questi campioni il volume totale di gas adsorbito risulta essere elevato e compatibile con un valore di area superficiale superiore a 300 m²/g. Il campione G risulta avere un area superficiale molto bassa (inferiore a 10 m²/g) in accordo con la forma della curva di fisisorbimento ottenuta dove è visibile un bassissimo volume di gas adsorbito. Tra i campioni selezionati durante questo screening iniziale è stato scelto anche il TiO₂ P25 Degussa che risulta essere il più utilizzato come riferimento come fotocatalizzatore. L'isoterma ottenuta per questo materiale è compatibile con i dati di letteratura e fornisce un valore di area superficiale di circa 50 m²/g.

Per quanto riguarda l'attività dei campioni è stato possibile osservare una buona correlazione tra area superficiale e attività, vedi Figura 9, in cui si nota un andamento crescente non lineare.

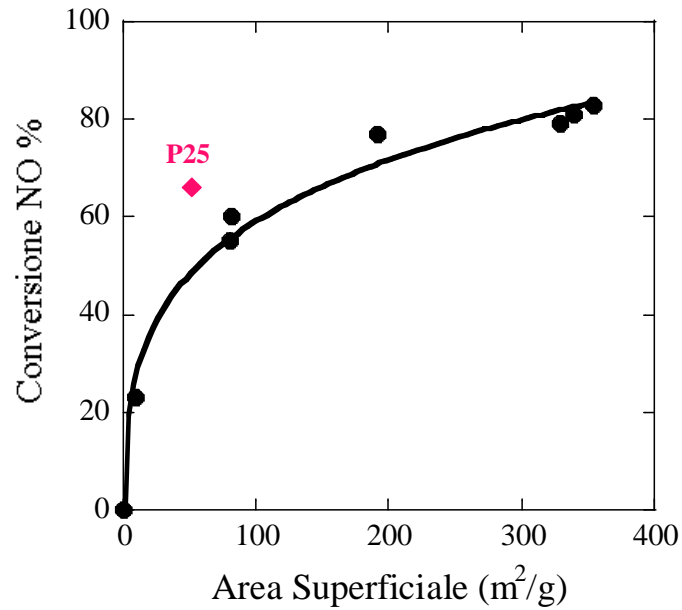


Figura 9. Correlazione tra area superficiale e attività per TiO_2 commerciali

In Tabella 2 sono riportati i dati ottenuti.

TiO_2	Area superficiale m^2/g	Conversione NO %
A	329	79
B	339	81
C	354	83
D	192	80
E	82	60
F	80	55
G	9.4	23
P25 Degussa	52	67

Tabella 2. Valori di conversione di NO in condizioni UV

Come si può notare il campione G con area superficiale minore di $10 \text{ m}^2/\text{g}$ presenta un'attività molto bassa; i campioni ad elevata area superficiale (superiore a $300 \text{ m}^2/\text{g}$) hanno efficienze comparabili tra loro. Tali dati ricalcano quello che erano le nostre aspettative e sono in linea con quanto detto nell'introduzione a proposito delle caratteristiche ottimali per un buon catalizzatore eterogeneo. E' da notare che campioni con aree relativamente basse e prossime ai $100 \text{ m}^2/\text{g}$ hanno

dimostrato comunque un buona efficienza fotocatalitica con valori di conversione di NO di circa 60 %. Per quanto riguarda il comportamento del campione P25 Degussa, si nota che nonostante il valore relativamente basso di area superficiale esso presenta un attività buona che si discosta dalla curva di crescita esponenziale.

Dal momento che, come è noto dai dati del produttore, quest'ultimo campione di TiO_2 non presenta un'unica fase cristallina ma risulta essere un sistema misto composto da circa 20 % rutilo e 80 % anatasio, abbiamo cercato una spiegazione ai dati di attività fotocatalitica ottenuti attraverso analisi XRD.

E' infatti noto, come già accennato nell'introduzione generale¹⁵⁻¹⁷ che il biossido di titanio è presente in varie forme cristalline tra cui la fase anatasio è risultata essere la più attiva per varie reazioni fotocatalitiche. Inoltre sia la fase cristallina che il grado di cristallinità rivestono un ruolo importante nella fotocatalisi con TiO_2 .

I TiO_2 commerciali presi in considerazione sono composti principalmente da fase anatasio e presentano un buon grado di cristallinità. Solo nel caso di P25 Degussa si nota la presenza di due fasi (Figura 10). Il comportamento catalitico di tale campione può essere dovuto proprio alla presenza di questa co-presenza di fasi cristalline e alla probabile formazione di un interfaccia rutilo/anatasio che si dimostra particolarmente attiva in reazioni fotocatalitiche^{18,19}.

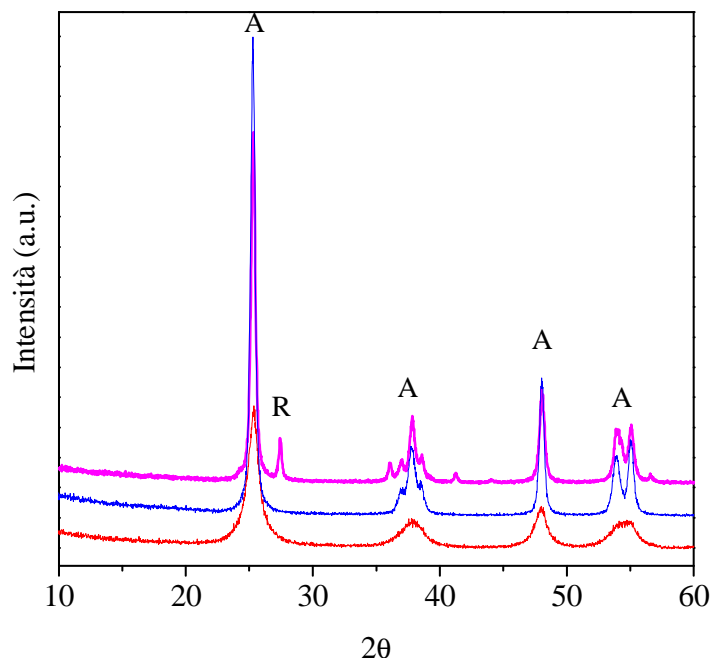


Figura 10. Profilo di diffrazione di *P25 Degussa*, *TiO₂ B* e *TiO₂ E*

Nel caso degli altri campioni di TiO₂ commerciali la composizione relativa delle fasi cristalline non è sufficiente a spiegare il comportamento catalitico con andamento esponenziale (tutti circa 100 % anatasio). Da un'analisi XRD sui campioni B ed E (Figura 10) si nota come quest'ultimo sia molto meno nanocristallino rispetto al campione B. Il campione TiO₂ E mostra particelle con dimensioni medie di 16.5 nm mentre il TiO₂ B calcinato a temperature molto basse è formato da nanoparticelle con diametro medio di circa 5.2 nm e si presenta parzialmente amorfo²⁰ (dati della ditta fornitrice, 35-40 % wt anatasio ed il resto amorfo) Questo fa pensare che il grado di cristallinità e la dimensione delle particelle giochino un ruolo importante in questa reazione.

4. Conclusioni

Siamo quindi stati in grado di realizzare un impianto su scala di laboratorio per l'ossidazione foto catalitica di NO con luce UV. Dopo aver effettuato uno screening di campioni commerciali abbiamo potuto stabilire i parametri operativi da utilizzare per riuscire a discriminare tra vari materiali presi in considerazione. Nello specifico agendo sui parametri di impianto quali velocità di flusso (o tempo di contatto) e irradianza del campione abbiamo messo a punto un metodo di misura semplice e riproducibile.

Va sottolineato che un'opportuna modifica ai parametri di impianto consente l'utilizzo dello stesso per la reazione di ossidazione fotocatalitica di NO con irraggiamento con luce visibile. Alla lampada UV viene sostituita una semplice lampada a fluorescenza (Philips WW 827 14W) e l'irradianza misurata sul campione è di circa 7.5 W/m². Vengono variate opportunamente le portate dei gas per aumentare il tempo di contatto, mantenendo la concentrazione dell'inquinante costante. In tal modo è possibile utilizzare il medesimo impianto in più condizioni.

Attraverso un primo screening su una serie di campioni commerciali a nostra disposizione, è stato possibile osservare una correlazione non lineare tra area superficiale e attività del catalizzatore nella reazione utilizzata. Da una più attenta valutazione della proprietà morfologico-strutturali dei TiO₂ selezionati, è stato confermato che una delle caratteristiche fondamentali di un buon fotocatalizzatore a base di titanio è la necessità di un'elevata area superficiale. Inoltre è stato osservato un ruolo importante fase cristallina, della cristallinità e della dimensione delle particelle.

Dopo queste prime valutazioni siamo passati allo sviluppo di materiali a base di TiO₂ che avessero queste caratteristiche strutturali e chimico-fisiche e che le mantenessero nel tempo, evitando effetti di sinterizzazione dovuti all'invecchiamento nei materiali.

5. Bibliografia

- ¹ I.-C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *Appl. Catal. B: Environm.*, 80 (2008) 81-87.
- ² T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 380-384.
- ³ B.N. Shelimov, N.N. Tolkachev, O.P. Tkachenko, G.N. Baeva, K.V. Klementiev, A.Y. Stakheev, V.B. Kazansky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 195 (2008) 81-88.
- ⁴ G. Cappelletti, S. Ardizzone, C.L. Bianchi, S. Gialanella, A. Naldoni, C. Pirola, V. Ragaini, *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (2009) 97-105.
- ⁵ J. Chen, C.-S. Poon, *Build. Environm.*, 44 (2009) 1899-1906.
- ⁶ G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Browsers, *Build. Environm.*, 44 (2009) 2463-2474.
- ⁷ I. Ibusuki, K. Yakeuchi, *J. Molec. Catal.*, 88 (1994) 93-102.
- ⁸ Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li, J.L. Yu, *Langmuir*, 24 (2008) 3510-3516.
- ⁹ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- ¹⁰ K.S.W. Sing and J. Rouquerol, *Characterization of Solid, Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2.
- ¹¹ E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380.
- ¹² J.H. de Boer, B.C. Lippens, J.C. Linsen, P. Broekhoff, A. Van den Henvel, T.J. Osing, *J. Coll. Int. Sc.*, 21 (1966) 405-414.
- ¹³ W.T. Thompson, *Philosophical Magazine*, 42 (1871) 448-452.
- ¹⁴ G.D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 931-937.
- ¹⁵ S. Rodriguez, *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2nd ed., Edited by K.J. Klabunde and R.M. Richards, 2009, pag. 629-646, John Wiley & Sons Inc.
- ¹⁶ P.Y. Simons, F. Dacheille, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 334.
- ¹⁷ M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.*, 81 (1989) 78-79.
- ¹⁸ V.R. de Mendonca, C. Ribeiro, *Appl. Catal. B: Environm.*, 105 (2011) 298-305.
- ¹⁹ G. Li, K.A. Gray, *Chem. Phys.*, 339 (2007) 173-187.
- ²⁰ www.eurosupport@eurosupport.nl

CAPITOLO 3

Sviluppo di TiO₂ su materiale ad elevata area superficiale

1. Introduzione

Nell'introduzione generale sono stati ampiamente discussi gli innumerevoli vantaggi nell'uso del TiO₂ come fotocatalizzatore, tra i quali l'elevata attività (soprattutto nella sua fase cristallina anatasio), la buona disponibilità in natura, il basso costo e la scarsa tossicità. Tale semiconduttore tuttavia presenta anche alcuni svantaggi, tra i quali l'elevato band-gap (e quindi la necessità di dover utilizzare la luce UV nelle reazioni che lo vedono coinvolto) e l'alta velocità di ricombinazione di carica buca-elettrone. Inoltre il biossido di titanio che comunemente viene utilizzato nelle reazioni fotocatalitiche (P25 Degussa) non presenta un'elevata area superficiale (circa 50 m²/g) e risulta essere formato da due forme cristalline (anatasio e rutilo). Proprio per minimizzare tali limiti si sono cercate delle vie sintetiche alternative o da accoppiare a quelle già note.

Alcuni gruppi di ricerca hanno focalizzato la loro attenzione sulla possibilità di incrementare la fotoattività del TiO₂ aumentandone l'area superficiale, in modo tale da aumentare il numero di molecole adsorbite sulla sua superficie ed quindi favorire il processo di trasferimento di carica. Uno dei metodi maggiormente utilizzati per ottenere questo risultato è la dispersione del semiconduttore su un materiale ad elevata area superficiale come zeoliti o silici mesoporose¹⁻³. L'introduzione del fotocatalizzatore su un altro materiale porta anche due importanti vantaggi di natura pratica. Innanzitutto l'immobilizzazione su un supporto inibisce o rallenta la sinterizzazione delle particelle che è causa di una diminuzione dell'area superficiale. In secondo luogo, per gli impieghi in fase liquida, potrebbe facilitare il recupero del catalizzatore dalla miscela di reazione, che sarebbe altrimenti poco agevole per il TiO₂ nanometrico⁴.

1.1. Silici Mesoporose

Negli ultimi vent'anni sono stati introdotti nuovi metodi per la sintesi di solidi mesoporosi basati sull'impiego di tensioattivi quali agenti direzionali di struttura (surfattanti), che hanno permesso di ottenere materiali con porosità ordinata e facilmente controllabile.

Già verso la metà degli anni '50 i ricercatori della Union Carbide^{5,6} compresero le potenzialità dell'impiego di tensioattivi quali agenti strutturali per la preparazione di materiali microporosi

ordinati. Le zeoliti sintetiche sono infatti sintetizzate mediante l'impiego di tensioattivi, in genere ammine primarie, in un mezzo fortemente basico. I tensioattivi sono molecole anfifiliche (presentano affinità per due fasi diverse completamente immiscibili tra loro) costituite da una parte liofobica, detta coda, caratterizzata da scarsa affinità con il mezzo in cui la molecola si trova (formata da acidi grassi, paraffine, olefine, alchilbenzeni, alcoli, ecc.) e da un'altra affine al solvente detta testa o liofilica (gruppi solfato, solforato, carbossilato, fosfato, ammonio, polipeptidi, ecc.). Tali molecole trovano numerose applicazioni sia in processi industriali primari, come nell'industria mineraria e petrolifera, sia nell'industria dei formulati (industria delle vernici, cosmetica, farmaceutica e alimentare)^{7,8}.

I tensioattivi possono essere suddivisi in:

- **anionici**, in cui il gruppo idrofilico è caricato negativamente, come RCOOM^+ , RSO_3^- ;
- **cationici**, con il gruppo idrofilico è caricato positivamente, ad esempio $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$;
- **non ionici**, in cui il gruppo idrofilico non è carico, ma risulta comunque solubile in acqua per la presenza di gruppi molto polari, ad esempio il gruppo polioxoetilene $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$;
- **anfoteri**, in cui la molecola ha una carica positiva ed una carica negativa, tipo $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$.

In soluzione acquosa i tensioattivi presentano un comportamento unico derivante dalla loro natura anfifilica. Infatti la coda idrofobica ha una forte tendenza a sfuggire dal contatto con le molecole d'acqua quindi si adsorbe alla superficie della soluzione e/o all'interfaccia tra la soluzione acquosa e qualsiasi altro solido idrofobico o particella liquida presente nella soluzione stessa. Quando le molecole di tensioattivo raggiungono una concentrazione tale per cui non vi è più possibilità di adsorbimento (concentrazione critica micellare, **CMC**), le code idrofobiche hanno come unica possibilità quella di aggregarsi per formare micelle. Il raggiungimento della CMC è accompagnato, in genere, da una drastica diminuzione della tensione superficiale e della conducibilità. Misurando una di queste proprietà in funzione della variazione della concentrazione di tensioattivo è possibile prevedere il punto in cui viene raggiunta la CMC e si ha quindi la formazione di aggregati micellari in soluzione. Nel caso di soluzioni acquose i gruppi idrofilici si orientano verso il solvente, mentre i gruppi idrofobici si dirigono verso l'interno della micella; se il solvente è un composto organico le molecole di tensioattivo si dispongono in modo opposto, cioè con i gruppi liofobici orientati verso l'esterno⁹.

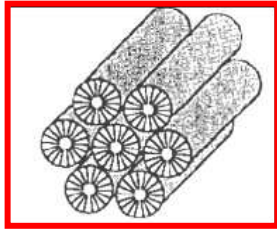
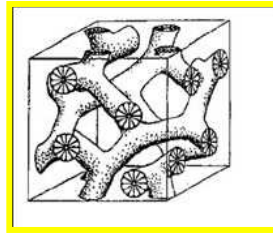
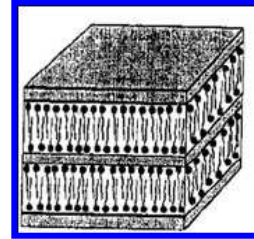
In opportune condizioni i tensioattivi possono formare "lyotropic liquid crystals". Le fasi a cristalli liquidi sono costituite da micelle di tensioattivo periodicamente ordinate in una fase a lungo raggio attraverso tutta la soluzione. La struttura assunta dai cristalli liquidi è governata

principalmente dalla struttura delle micelle stesse. Micelle globulari, cilindriche e piatte portano alla formazione di fasi cristalline liquide rispettivamente di tipo cubico, esagonale e lamellare⁷.

La formazione di mesofasi ordinate in soluzione da parte dei tensioattivi è stata sfruttata da un gruppo di ricercatori giapponesi per mettere a punto un nuovo metodo, denominato “liquid crystal templating” (LCT), per la sintesi di materiali mesoporosi ordinati. Nel 1992, infatti, i ricercatori della Mobil Oil Corporation riportarono le sintesi di una nuova famiglia di materiali mesoporosi ordinati a base di silice e silice-allumina denominati commercialmente M41s, preparati via LCT¹⁰⁻¹². Già in un brevetto del '71¹³ è riportata la sintesi di un materiale con proprietà simili a quelle delle silici mesoporose della Mobil, però la scoperta non ha avuto grande risonanza nel mondo scientifico e non sono state riconosciute le sue notevoli potenzialità, come invece è accaduto vent'anni dopo. Le possibili applicazioni degli M41s in vari settori della scienza e della tecnica quali ad esempio: processi di assorbimento e desorbimento selettivi, sensoristica ed elettronica, hanno attratto l'interesse di numerosi studiosi, aprendo la strada allo sviluppo di nuovi approcci sintetici per la preparazione di numerosi materiali mesostrutturati a base di silice e non solo. Grazie all'elevata area superficiale, alla buona stabilità termica e alla struttura porosa ordinata questi materiali, se addizionati di opportune funzioni catalitiche, hanno notevoli potenzialità applicative in catalisi.

La sintesi di questi sistemi prevede l'utilizzo di un aggregato supramolecolare di molecole di tensioattivo ionico quale agente direzionale di struttura (“templante”), in luogo dei tensioattivi (ammine singole) comunemente usati per la preparazione dei materiali microporosi come le zeoliti. In soluzione i tensioattivi formano micelle che, in particolari condizioni, si organizzano in mesofasi ordinate, simili a quelle dei cristalli liquidi in soluzione (entreremo successivamente nel dettaglio del meccanismo di formazione), che costituiscono una sorta di “impalcatura” sulla quale il precursore di silice cristallizza per formare il materiale mesostrutturato. Dopo la rimozione del tensioattivo si ottengono solidi mesoporosi ordinati ad elevata area superficiale (> 1000 m²/g).

Nella famiglia degli M41s si possono distinguere vari materiali che si differenziano principalmente per la loro struttura porosa. Sicuramente, tra tutti questi sistemi, il più conosciuto e studiato è l'MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) costituito da canali cilindrici organizzati secondo una simmetria esagonale altamente ordinata¹⁰; esempi di materiali caratterizzati da strutture diverse sono invece l'MCM-48¹⁰, con struttura porosa cubica tridimensionale, e l'MCM-50¹⁰ organizzata secondo una struttura lamellare.

**MCM-41 (p6mm)****MCM-48 (1a3d)****Lamellare***Figura 1. Rappresentazione delle strutture di tre silici mesoporose*

Tutti questi materiali vengono definiti semi-cristallini in quanto presentano pori con pareti amorphe ma organizzati in una struttura porosa caratterizzata da ordine a lungo raggio. Ognuno di essi presenta un profilo diffrattografico ben definito indicativo della propria mesofase ordinata. La sintesi degli M41s è molto versatile e permette, variando opportunamente alcuni parametri sintetici (pH, temperatura) e il tipo e la concentrazione di alcuni reagenti (tensioattivo, sorgente di silice), di ottenere sistemi mesoporosi ordinati caratterizzati da diverse proprietà morfologiche e strutturali. In Tabella 1 è riportato un elenco di alcuni materiali mesoporosi, classificati in funzione del tensioattivo e del tipo di condizioni impiegate nella loro sintesi.

Template	Interaction		Synthesis conditions	Examples
Ionic surfactant	Direct interaction (Ionic)	$I-S^+$	Basic	MCM-41, MCM-48, MCM-50 [9-11], FSM-16 [13,14]
		I^-S	Neutral-basic	(Aluminum, iron, lead oxides, etc. [33,34]) AMS [45,46]
	Intermediated interaction (Ionic)	$I^-X^+S^+$	Acidic	SBA-1, SBA-2, SBA-3 [43], HMS [54], TLCT [35]
Non-ionic surfactant (Non-ionic)		$I^-X^+S^-$	Basic	(Aluminum, zinc oxides etc. [33,34])
		I^0S^0		HMS [54,55]
Co-polymer (Ligand assisted)	(Co-valent bonding)	I^0N^0	Acidic	MSU [56,58], SBA-15 [62,63], TLCT [35]
		$I-S$		Nb-TMS [72,74], Ta-TMS [73]
Nanocasting	-	-	-	CMK- <i>n</i> [36,290]

Tabella 1. Templanti e condizioni di sintesi impiegati nella preparazione delle principali famiglie di materiali mesoporosi ordinati¹⁴

Nella sintesi proposta nel brevetto della Mobil gli M41s sono preparati a partire da tensioattivi ionici, solitamente cationici (esadeciltrimetilammonio bromuro, CTA-Br), in un mezzo fortemente basico. La formazione del composito organico-inorganico è basata sulle interazioni elettrostatiche tra le molecole di tensioattivo caricate positivamente (S^+) e le specie inorganiche (I) caricate negativamente presenti in soluzione. Le variabili riportate nella definizione del parametro d'impaccamento non sono costanti per un dato tensioattivo ma sono influenzate dalle proprietà della soluzione nella quale esso si trova, quali: forza ionica, pH, concentrazione di altri tensioattivi, temperatura. Altro fattore molto importante nel processo di formazione del materiale è il rapporto tra concentrazione di tensioattivo e silice¹⁵.

La procedura sintetica proposta dai ricercatori della Mobil è stata estesa, successivamente, all'uso di tensioattivi anionici, neutri e trattati con acidi. Tutti gli approcci sintetici elaborati sono principalmente basati sulle forze d'interazione intermolecolare tra le varie sorgenti di silice e le molecole di tensioattivo presenti in soluzione, secondo meccanismi di tipo elettrostatico, legame a ponte idrogeno, covalente e Van der Waals. Già all'inizio degli anni novanta, quasi contemporaneamente al brevetto della Mobil, un gruppo giapponese¹⁶ propone un metodo alternativo per la preparazione di silici mesoporose ordinate, nel quale vengono impiegati una sodio silicalite, kanemite (NaHSi₂O₅) quale precursore di silice e tensioattivi cationici CTA-Br come templanti; la sintesi proposta prevede la formazione di un composito silice-tensioattivo attraverso un processo di scambio ionico (intercalazione degli ioni CTA⁺ nello spazio interlamellare della silice idratata), seguito da un trattamento termico. Questa procedura porta all'ottenimento di materiali a struttura lamellare definiti FSM (folded sheet mesoporous). Tensioattivi neutri, quali ammine primarie, C_nH_{2n+1}NH₂ (n = 8-18), e polietilen-ossidi vengono impiegati da Pinnavaia *et al.* per preparare una serie di strutture mesoporose a base di silice sfruttando legami a ponte idrogeno in luogo delle più forti interazioni elettrostatiche. Questi materiali includono l'HMS (hexagonal mesoporous silica)¹⁷ e l'MSU (Michigan state university material), silice priva di ordine a lungo raggio¹⁸. L'uso di tensioattivi neutri in luogo degli ionici comporta numerosi vantaggi sia dal punto di vista economico che ambientale, legati alla relativa facilità con la quale essi possono essere recuperati tramite estrazione. Più del 90% del "templante" impiegato nella sintesi può essere recuperato attraverso una semplice estrazione con etanolo¹⁷ o con soluzioni acide¹⁹.

1.2. Sistemi misti SiO₂-TiO₂

L'introduzione di TiO₂ su un supporto, tra cui allumino-fosfati, zeoliti e silici mesoporose, è stata effettuata utilizzando diverse tecniche²⁰⁻²⁴. Tra le tecniche più studiate c'è l'introduzione del catalizzatore nel framework del supporto. Tale risultato è ottenuto attraverso una "sintesi diretta" in cui una fonte di TiO₂ (generalmente titanio-isoprossido²⁵ in isopropanolo) è aggiunta al gel di sintesi del supporto. In questa tecnica l'idrolisi dei precursori del titanio e del supporto avvengono contemporaneamente ed il TiO₂ diventa parte della struttura stessa del materiale finale. Questa tecnica ha come svantaggio l'essere estremamente influenzata da numerosi parametri ed è quindi difficile da controllare. L'introduzione di un secondo precursore in fase di sintesi del materiale può produrre modifiche importanti nella struttura finale del catalizzatore producendo significativi effetti sulle performance di reattività. Altro limite è l'impossibilità di introdurre elevate quantità di TiO₂, in quanto gli effetti sulla morfologia sarebbero eccessivi. I vantaggi più importanti derivano dal

fatto che in genere il materiale finale è sintetizzato attraverso una reazione “one-pot”, e che essendo il catalizzatore inglobato nel framework del supporto vengono scongiurati problemi di leaching^{26,27}.

Un'altra importante tecnica di introduzione del TiO₂ prevede una procedura di ancoraggio sul supporto precedentemente sintetizzato, utilizzando una soluzione del precursore di titanio (Ti(OPrⁱ)₄ in iPrOH). In genere si utilizzano le tecniche di impregnazione a secco o di impregnazione a umido. Il TiO₂ supportato su silice amorfa è stato in passato studiato come catalizzatore ed è stato riscontrato che la natura microstrutturale e la dispersione del TiO₂ dipende fortemente dal metodo di preparazione. Le analisi sui campioni preparati per ancoraggio su silice mesoporosa hanno permesso di concludere che la maggior parte del semiconduttore si disperde in cluster nanometrici all'interno dei pori del supporto²⁸⁻³⁰ e la dimensione delle particelle e la natura cristallina del TiO₂ hanno ancora un ruolo fondamentale sull'attività fotocatalitica. Questa tecnica ha il vantaggio di essere facilmente riproducibile e consente di caricare quantità elevate di catalizzatore minimizzando gli effetti negativi sulla morfologia del supporto.

Materiali misti silice-titania sono stati sintetizzati e ampiamente studiati dal punto di vista morfologico strutturale e delle caratteristiche chimico-fisiche³¹⁻³³, ma la loro applicazione in reazioni di fotocatalisi, soprattutto in fase gassosa, non è stata sufficientemente approfondita. Alla luce di questa lacuna in letteratura, abbiamo deciso di studiare questi materiali nella reazione di fotossidazione di NO.

2. *Scopo*

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di sintetizzare un materiale di TiO₂ supportato su silice mesoporosa, attraverso la tecnica dell'impregnazione a secco. Il supporto scelto è l'MCM-41 preparata secondo quanto riportato da Zhang et al.³⁴. Desideriamo ottenere un materiale in cui il TiO₂ possieda quelle caratteristiche morfologico-strutturali che da letteratura gli conferiscono la migliore fotoattività, quindi elevata cristallinità e ricchezza in fase anatasio, con particelle nell'ordine dei nanometri.

Al fine di verificare ciò, i materiali preparati sono stati analizzati utilizzando diverse tecniche di caratterizzazione. È stata utilizzata l'analisi ICP per verificare il contenuto di TiO₂ sui campioni, e quindi verificare che la tecnica preparativa messa a punto consenta un controllo effettivo della quantità di semiconduttore che si desidera introdurre. Attraverso fisisorbimento di N₂ abbiamo analizzato i catalizzatori per determinarne area superficiale e porosità e verificare gli effetti dell'ancoraggio sul supporto. Ulteriori conferme sono state ricercate attraverso diffrazione di raggi X, tecnica che ha consentito di ottenere informazioni anche sulla natura cristallina del TiO₂. Infine

attraverso analisi XPS abbiamo potuto studiare lo stato di ossidazione e l'abbondanza relativa degli elementi superficiali dei campioni. Una volta preparati e caratterizzati, i campioni sono stati provati in una reazione fotocatalitica di applicazione ambientale, nella fattispecie la fotoossidazione di NO, per valutare se la dispersione su MCM-41 possa essere una via per migliorarne l'attività. Sono stati presi in considerazione i risultati ottenuti con i fotocatalizzatori di TiO₂/SiO₂ preparati attraverso i due metodi sintetici descritti. Il primo approccio sintetico, denominato one-pot, che prevede introduzione del precursore di titanio durante la sintesi del supporto siliceo, non ha portato a risultati soddisfacenti. Abbiamo quindi spostato la nostra attenzione sulla seconda metodologia di preparazione che prevede l'impregnazione a secco del supporto di silice mesoporosa con una soluzione di precursore alcossido di titanio. Tale approccio sintetico presenta i vantaggi maggiori per la sintesi di questi materiali, in quanto si tratta di una tecnica consolidata e facilmente riproducibile che permette la dispersione di TiO₂ su una matrice ad elevata area superficiale migliorandone l'attività fotocatalitica.

3. Parte sperimentale

3.1. Sintesi dei campioni

3.1.1. Sintesi di MCM-41

Nella sintesi comunemente impiegata per la preparazione dell'MCM-41 e più in generale dei materiali appartenenti alla famiglia degli M41s, una soluzione acquosa contenente il precursore di silice (silice fumante, sodio silicato, tetraetossisilano) è addizionata, sotto costante agitazione, ad una soluzione alcalina di tensioattivo utilizzato quale agente direzionale di struttura (solitamente, come visto nell'introduzione generale, si tratta di molecole anfifiliche contenenti gruppi del tipo C_nH_{2n+1}(CH₃)₃N⁺ ($n=8-22$) C_nH_{2n+1}C₅H₅N⁺ ($n=12$ o 16)). La sorgente di silice idrolizza per formare anioni che si coordinano con le teste polari del tensioattivo, formando in questo modo un gel costituito da una mesofase silice-tensioattivo. Il pH viene a questo punto portato al valore voluto (intervallo 8-11) usando un acido o una base come ad esempio idrossido di sodio. Il gel ottenuto è quindi trasferito in autoclave o in una bottiglia di teflon e invecchiato a pressione autogena, solitamente a 100°C, per un tempo variabile da uno a tre giorni.

Trascorso questo tempo il prodotto solido è separato dalle acque madri mediante filtrazione, lavato abbondantemente con acqua distillata ed essiccato in aria a temperatura ambiente. Lo step finale della sintesi consiste nella rimozione del tensioattivo, fatta solitamente mediante calcinazione in flusso di gas (N₂, O₂ o aria) a temperature superiori ai 500°C.

Questa fase è molto delicata e richiede un attento controllo dei parametri coinvolti nel processo (in particolare temperatura e velocità di riscaldamento) che, in caso contrario, potrebbero compromettere la buona riuscita del materiale (in termini d'area superficiale, porosità, volume dei pori).

Il campione è stato preparato seguendo la procedura riportata in letteratura da Zhang *et al.*³⁴.

Reagenti

Tetraetossisilano (TEOS) *Aldrich*

NaOH *Fluka*

Esadeciltrimetilammonio-bromuro (CTA-Br) *Fluka*

H₂O deionizzata

Acido acetico *Fluka*

Rapporti molari

SiO₂ 1/ CTA-Br 0.12/ NaOH 0.45/ H₂O 586

Procedura sperimentale

In un esperimento tipico, un'opportuna quantità di tensioattivo (2 g) è aggiunta ad una soluzione alcalina di NaOH (0.96 g) e acqua (475 ml), la miscela è lasciata in agitazione a temperatura ambiente per circa 40 minuti fino ad ottenere una soluzione limpida. Alla soluzione ottenuta viene aggiunto TEOS (10 ml), gocciolato lentamente con pompetta peristaltica (1 ml/min) e sotto costante agitazione.

La miscela di reazione è lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 3 ore, durante le quali si verifica un progressivo aumento della sua viscosità seguito dalla precipitazione di un solido bianco "polverulento". Alla fine di questo stadio, il solido e le acque madri sono trasferite in un bicchiere di TEFLON e lasciate invecchiare a pressione autogena per 60 ore alla temperatura di 75°C. Ogni 20 ore, il riscaldamento viene interrotto, la miscela di reazione è raffreddata a temperatura ambiente ed il suo pH (solitamente intorno a 11.3 - 11.4), viene portato a 11 con l'aggiunta di alcune gocce di acido acetico. Terminato l'invecchiamento il prodotto è raffreddato, filtrato su gooch e lavato abbondantemente con H₂O distillata per eliminare parte del tensioattivo. La rimozione del tensioattivo viene effettuata mediante calcinazione alla temperatura di 540 °C in flusso d'aria per 6 ore (velocità di riscaldamento $v = 0.5$ °C/min; flusso d'aria 60 mL/min).

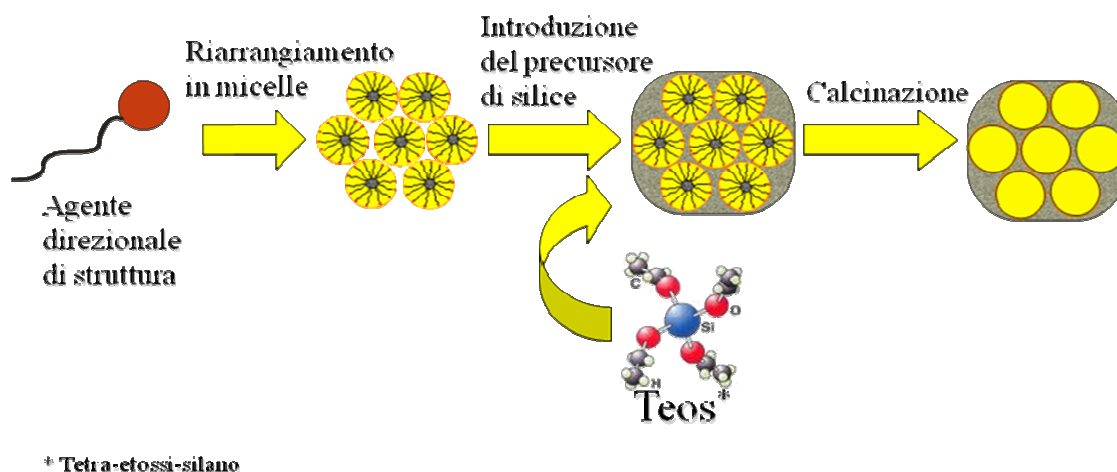


Figura 2. Meccanismo di formazione di MCM-41

3.1.2. Sintesi dei campioni TiO₂-MCM-41

I campioni sono stati preparati per introduzione di TiO₂ sul supporto mediante impregnazione a secco. Sono state introdotte percentuali crescenti di TiO₂ pari rispettivamente al 9, 16, 23, 29, 33 % in peso.

Quantità di TiO ₂ effettivo	Nome del campione
9 %	TM9
16 %	TM16
23 %	TM22
29 %	TM28
33 %	TM32

Tabella 2. Nomi dei catalizzatori e quantità di TiO₂ contenuto

Reagenti

- MCM-41
- Isopropanolo (iPrOH) Aldrich
- Isopropossido di Titanio (Ti(OPr)₄) Aldrich

Procedura sperimentale

Una quantità nota di MCM-41 viene posta in un recipiente a fondo piatto. Viene preparata una soluzione di Ti(OPr)ⁱ₄ in iPrOH a concentrazione desiderata, in funzione della quantità di TiO₂ che si desidera introdurre. Vengono gocciolati 4 mL di soluzione per grammo di MCM-41

omogeneizzando costantemente la polvere con una spatola di vetro. In seguito la polvere è posta in stufa ad essiccare a $80\text{ }^\circ\text{C}$ per 12 ore (velocità di riscaldamento $v = 10\text{ }^\circ\text{C/h}$).

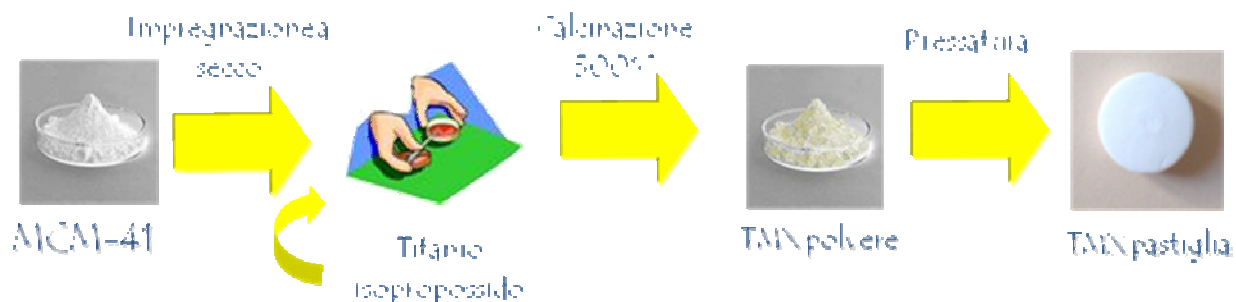


Figura 3. Sintesi dei catalizzatori TMX ($X = \% \text{ wt di } \text{TiO}_2 \text{ rispetto } \text{SiO}_2$)

In seguito il campione viene calcinato a $500\text{ }^\circ\text{C}$ in flusso d'aria per 3 ore (velocità di riscaldamento $v = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$; flusso d'aria 50 mL/min). Questa seconda calcinazione ha lo scopo di favorire la cristallizzazione del TiO_2 ad anatasio. E' stato effettuato un breve studio preliminare per scegliere la temperatura più adatta. Sono stati quindi sintetizzati tre campioni di MCM-41 al $9\text{ } \% \text{ wt}$ di TiO_2 secondo la procedura appena descritta ma calcinati a tre temperature diverse: 300 , 500 , $650\text{ }^\circ\text{C}$. In seguito sono stati caratterizzati e sottoposti al test catalitico di fotoossidazione di NO. La migliore conversione è stata ottenuta con il campione calcinato a $500\text{ }^\circ\text{C}$, che è quindi stata scelta come temperatura ottimale. Dai dati di caratterizzazione abbiamo osservato che il campione calcinato a $300\text{ }^\circ\text{C}$ aveva una scarsa cristallinità. Questo dato è in accordo con quanto riportato in letteratura per cui la temperatura di transizione di fase del TiO_2 da amorfo ad anatasio, solitamente compresa tra 300 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, subisce uno shift a temperature più alte in sistemi misti silice-titanio³⁵. Entrambi i campioni calcinati a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e a $650\text{ }^\circ\text{C}$ mostrano un elevato grado di cristallinità e presentano solamente la fase anatasio. Tuttavia l'elevata temperatura di calcinazione ($650\text{ }^\circ\text{C}$) causa la sinterizzazione delle particelle e quindi ne riduce l'attività.

3.2. Caratterizzazione

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate per questi campioni sono descritte nei seguenti paragrafi.

3.2.1. Spettroscopia di emissione con sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP)

La spettroscopia atomica studia l'assorbimento, l'emissione o la fluorescenza di atomi o di ioni elementari. Tra i processi di diseccitazione degli elementi, vi è l'emissione di fotoni con frequenza dipendente dal salto energetico dell'elettrone responsabile dell'emissione. Questo processo genera uno spettro caratteristico per ogni elemento, rendendo possibile l'analisi quantitativa e qualitativa di

un campione sulla base dello studio dei fotoni emessi in seguito all'eccitazione. Gli spettri atomici si ottengono convertendo i componenti del campione in atomi gassosi o ioni elementari, mediante un adeguato trattamento termico. Il processo con il quale il campione viene convertito in atomi gassosi prende il nome di *atomizzazione*. La precisione e l'accuratezza dei metodi atomici dipendono in modo determinante dallo stadio di atomizzazione che può essere realizzato in vari modi. Tra i metodi più utilizzati vi sono i metodi a fiamma, i metodi termoelettrici e le sorgenti al plasma. Queste ultime presentano dei vantaggi rispetto agli altri due: il primo è la possibilità di lavorare in intervalli di concentrazione di parecchi ordini di grandezza, contro uno o due delle normali tecniche atomiche; il secondo è la minor interferenza tra gli elementi a causa della maggior temperatura di esercizio. Un altro vantaggio importante è la possibilità di ottenere spettri soddisfacenti per la maggior parte degli elementi senza variare le condizioni di eccitazioni, potendo effettuare misurazioni simultanee di dozzine di elementi³⁶.

I nostri campioni sono stati sottoposti ad analisi di emissione atomica con sorgente al plasma allo scopo di determinare la quantità di TiO₂ presente nei catalizzatori e quindi verificare se la tecnica di introduzione del semiconduttore fosse affidabile.

Prima di essere sottoposti all'analisi i campioni sono stati solubilizzati in una soluzione derivante dalla disgregazione attraverso una procedura standardizzata. I catalizzatori sono stati quindi essiccati a 110 °C per 15 ore per eliminarne completamente l'eventuale umidità e non incorrere in errori di pesata. 100 mg di campione sono stati inseriti in una capsula di teflon e sospesi in 5 ml di H₂O milliQ; quindi sono stati addizionati 1.5 ml di HF suprapuro e 3 ml di acqua regia (HCl/HNO₃ 3÷1 preparata sempre con reagenti suprapuri); il contenitore è stato inserito nel disgregatore a microonde (Milestone mls 1200 mega) per un primo ciclo disgregativo. Il secondo ciclo è stato effettuato dopo aver aggiunto nella capsula 5 ml di una soluzione sovra satura di acido borico suprapuro. Le condizioni operative dei due cicli disgregativi sono riportate in Tabella 3.

Ciclo disgregativo	Step	Potenza (watt)	Tempo (min)
1	1	250	8
	2	400	5
	3	650	5
	4	400	5
	5	250	10
2	1	250	5
	2	0	1
	3	250	5

Tabella 3. Condizioni operative dei cicli disgregativi

Lo strumento utilizzato per analizzare le soluzioni dei campioni è un ICP ottico (Perkin-Elmer ICP OES Optima 5300 DV) che si basa sulla spettroscopia di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo. L'analisi del titanio è stata eseguita alla lunghezza d'onda di 334.94 nm.

3.2.2. Fisisorbimento di N₂ e Diffrazione a Raggi X (XRD)

L'area superficiale e la porosità dei catalizzatori sono state misurate dalla quantità di azoto fisisorbito a 77 K. La struttura è stata determinata mediante diffrazione a raggi X (XRD) sia ad alto che a basso angolo. Per una trattazione più approfondita di tali tecniche si rimanda al capitolo 2 (Caratterizzazioni, paragrafo 2.3.).

3.2.3. Microscopia Elettronica in Trasmissione ad Alta Risoluzione (HR-TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione è una tecnica che sfrutta un fascio di elettroni ad alto voltaggio (fino a 200 KeV) emessi da un catodo. Tale fascio viene messo a fuoco da una serie di lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche, ed infine passa su un materiale parzialmente trasparente alla radiazione. Il rivelatore, che può essere uno schermo a fluorescenza, una lastra fotografica, o un sensore sensibile alla luce, produce un'immagine ad alta risoluzione del materiale in questione (1.92 Å). Inoltre l'analisi dei raggi X prodotti permette di effettuare un'analisi composizionale ad alta risoluzione spaziale. Essa permette di determinare la morfologia dei cristalli, la dimensione delle particelle e permette d'individuare le facce principalmente esposte. La tecnica trova applicazione in svariati campi da quello biologico (ad esempio nello studio di ultra strutture cellulari) alla scienza dei materiali per lo studio e la caratterizzazione di microfasi ed interfacce. Particolarmente importante soprattutto nel campo delle scienze dei materiali è la possibilità di ottenere informazioni sui parametri reticolari tramite esperimenti di diffrazione elettronica ed immagini ad alta risoluzione.

La tecnica è stata utilizzata con lo scopo di valutare il mantenimento della struttura ordinata della silice. Inoltre attraverso tale tecnica è possibile determinare le dimensioni delle particelle di titania e la fase cristallina nei catalizzatori preparati. Lo strumento utilizzato è stato un microscopio elettronico JEOL JEM 3010 UHR, con una tensione di accelerazione di 300 KeV, equipaggiato con rivelatore a filamento catodico di LaB₆ e un detector EDX Oxford INCA Energy TEM 200. Una piccola quantità di campione (circa 0.5 mg) finemente macinato viene dispersa in alcol isopropilico mediante la tecnica ad ultrasuoni, dopo di che una goccia della sospensione ottenuta viene depositata su un retino di rame, rivestito da un film poroso di carbone (200 mesh).

Dalle immagini ottenute, mediante conteggio diretto, si ricava la distribuzione delle dimensioni dei diametri delle particelle.

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi del Polo scientifico di Via Torino, dell'Università Ca' Foscari di Venezia. A tal proposito si ringrazia la dottoressa Patrizia Canton.

3.2.4. Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

A differenza della spettroscopia ottica, nella spettroscopia elettronica il segnale prodotto in seguito all'eccitazione dell'analita è costituito da un fascio di elettroni anziché di fotoni. Nell'analisi si misura quindi la potenza di questo fascio elettronico indotto, in funzione della energia degli elettroni (o frequenza $h\nu$). L'eccitazione dell'analita è prodotta irraggiando il campione con fasci di raggi X, di radiazione UV o di elettroni. In relazione al tipo di radiazione utilizzata per l'eccitazione, si possono distinguere tre tipi di spettroscopia elettronica. La spettroscopia elettronica Auger (AES) sfrutta fasci di elettroni, la spettroscopia fotoelettronica ultravioletta (AUS) in cui sono impiegati raggi UV ad alta energia e la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) che è la più comune, e che è basata sull'irraggiamento del campione con radiazione X monocromatica. L'XPS fornisce informazioni qualitative e quantitative sulla composizione elementare della materia ed in particolare delle superfici solide. Infatti a causa del basso potere di penetrazione degli elettroni eccitati, le informazioni che essi forniscono sono sostanzialmente ristrette a strati superficiali con spessori di pochi piani atomici (da 10 a 50 Å). La composizione degli strati superficiali è di solito significativamente diversa dalla composizione media dell'intero campione. Le applicazioni più importanti e significative della spettroscopia elettronica sono attualmente costituite da analisi delle superfici di solidi quali: metalli, leghe, semiconduttori e catalizzatori eterogenei. In Figura è rappresentata la schematica del processo XPS.

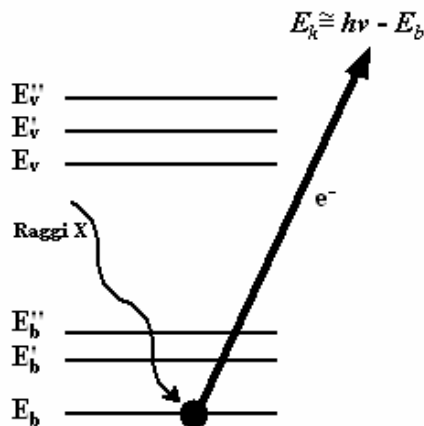
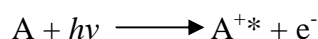


Figura 4. Rappresentazione schematica del processo XPS

Le tre righe inferiori denominate E_b , E'_b , E''_b , rappresentano le energie degli elettroni degli strati interni L e K, mentre le tre superiori rappresentano alcuni livelli energetici degli elettroni di valenza o di strati esterni. Come mostrato in figura, uno dei fotoni di un fascio X monocromatico, di energia $h\nu$ nota, espelle un elettrone dall'orbitale E_b dello strato K. La reazione può essere rappresentata da:



dove A può essere un atomo, una molecola o uno ione, e A^{+*} è uno ione elettronicamente eccitato con una carica positiva maggiore di una unità rispetto ad A. L'energia cinetica E_k dell'elettrone emesso viene misurata con uno spettrometro di elettroni, quindi l'energia di legame E_b può essere determinata con la seguente relazione:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

in cui w è la funzione di lavoro dello strumento, un fattore di correzione che tiene conto dell'intorno elettrostatico nel quale l'elettrone è generato e misurato. Uno spettro a bassa risoluzione e alto intervallo (denominato *spettro d'insieme*) è utile per determinare la composizione elementare dei campioni. Infatti, con una sorgente $K\alpha$ di magnesio o alluminio, tutti gli elementi, eccetto elio e idrogeno, emettono elettroni interni ad energia caratteristica. Quando uno dei picchi viene esaminato in condizioni di più elevata risoluzione di energia, si nota che la posizione del massimo dipende in piccola misura anche dall'intorno chimico dell'atomo responsabile del picco. Questo indica che la variazione del numero di elettroni di valenza e del tipo di legami che essi formano influenzano le energie degli elettroni interni. Le energie di legame aumentano se lo stato di ossidazione diventa più positivo. Questo chemical shift può essere spiegato assumendo che l'attrazione del nucleo per un elettrone interno viene diminuita dalla presenza degli elettroni esterni. Quando uno di questi viene rimosso, la carica effettiva sentita dagli elettroni interni risulta aumentata, e ne consegue quindi un aumento dell'energia di legame. Una delle applicazioni dell'XPS è l'identificazione degli stati di ossidazione degli elementi presenti nei composti inorganici. Gli spettri XPS forniscono non solo informazioni qualitative sui tipi di atomi presenti in un composto, ma anche sul loro numero relativo.

Vale la pena di sottolineare nuovamente che i fotoelettroni prodotti dall'XPS non sono in grado di attraversare spessori di solido superiori a 10 o 50 Å. Le applicazioni più importanti sono infatti dedicate all'acquisizione di informazioni sulle superfici; alcuni esempi sono l'identificazione di siti

attivi e degli avvelenamenti sulle superfici catalitiche, la determinazione dei contaminanti superficiali dei semiconduttori, lo studio degli strati di ossidi superficiali su metalli e leghe³⁷.

Nel nostro lavoro ci siamo avvalsi di questa tecnica per avere informazioni riguardo l'abbondanza elementare relativa dei nostri campioni e per determinarne gli stati di ossidazione al fine di individuare possibili correlazioni tra le proprietà fotocatalitiche e la natura chimica della superficie dei campioni. Le misure XPS sono state eseguite con un M-Probe Instrument (SSI) utilizzando le seguenti condizioni operative:

- sorgente: radiazione monocromatica Al K α (1486.6 eV)
- spot: 200 μm x 750 μm
- pass energy: 25 eV
- risoluzione: 0.74 eV

I valori di energia vengono calibrati al livello 4f_{7/2} dell'oro preso a 84.00 ± 0.1 eV, e ai livelli 2p_{3/2} e 3s del rame, presi rispettivamente a 932.47 ± 0.1 eV e 122.39 ± 0.15 eV. Un fascio di elettroni viene utilizzato per neutralizzare l'accumulo di carica positiva sui campioni isolanti. Per tutti i campioni, il picco del livello energetico C 1s è stato preso come standard interno a 284.6 eV.

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica dell'Università degli Studi di Milano. A tal proposito si ringrazia la dottoressa Claudia L.Bianchi.

3.2.5. Analisi termica (TG, DSC)

Le misure di analisi termogravimetrica (TG) e di calorimetria a scansione differenziale (DSC) permettono di identificare le variazioni chimiche e fisiche che avvengono nei campioni sottoposti a riscaldamento. Si possono infatti individuare sia i fenomeni accompagnati da una variazione di massa del campione, come la perdita di H₂O o di sostanze volatili, sia gli effetti fisici che non producono variazioni ponderali, come ad esempio i fenomeni di cristallizzazione, che vengono registrati solo nella curva DSC.

Al fine di studiare le trasformazioni chimico-fisiche nei nostri campioni durante il trattamento termico di calcinazione ed in particolare per poter stabilire la temperatura ottimale alla quale trattarli per avere la completa rimozione dei rispettivi agenti direzionali di struttura, la silice non calcinata è stata sottoposta ad analisi TG e DSC.

Le analisi termiche TG-DSC sono state effettuate utilizzando un analizzatore Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 (Netzsch), che consente di registrare contemporaneamente le due curve.

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. A tal proposito si ringrazia il professor Giuseppe Cruciani.

3.3. Test Catalitici

L'apparato sperimentale impiegato per i test catalitici è descritto nel capitolo 2 (*Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per test di ossidazione di NO in fase gas*). Si riportano brevemente le condizioni utilizzate durante i test di attività.

Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
Portata Totale	2800 ml/min
Concentrazione NO/Aria	100 ppb
Intensità irraggiamento	8.5 W/m ² ($\lambda = 315-400$ nm)

4. Risultati e discussione

Tutti i campioni descritti sono stati sintetizzati almeno due volte e caratterizzati allo scopo di escludere possibili errori in fase di sintesi o di analisi. I dati di reattività e di caratterizzazione hanno sempre confermato i risultati ottenuti, tale risultato testimonia la riproducibilità della tecnica di sintesi dei catalizzatori messa a punto.

4.1. Test catalitici

Come precedentemente descritto, i campioni sintetizzati sono stati sottoposti ad un pretrattamento di pressatura e frantumazione prima di essere utilizzati per il test fotocatalitico. Dal momento che la struttura ordinata del materiale di silice potrebbe essere stata distrutta o modificata da questo trattamento, sono state effettuate analisi di diffrazione ai raggi X su un campione di MCM-41 dopo la pastigliatura. I dati ottenuti hanno mostrato una parziale perdita di regolarità nel materiale, probabilmente legata al collasso di alcuni canali, tuttavia abbiamo osservato un sostanziale mantenimento delle caratteristiche morfologiche. Alla luce del risultato ottenuto sul supporto non modificato abbiamo eseguito la stessa analisi anche sui campioni misti silice-titania, i diffrattogrammi del campione TM9 (9 % wt TiO₂/SiO₂) sono riportati in Figura 5 come rappresentazione esemplificativa.

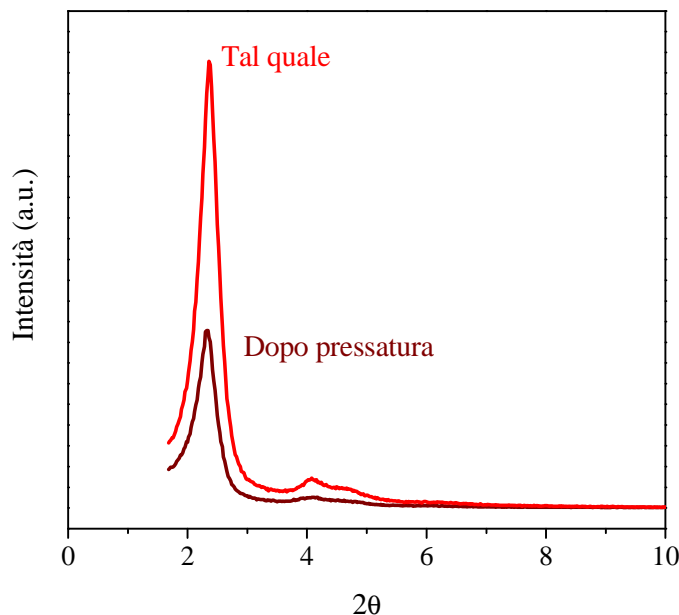


Figura 5. Profili di diffrazione del campione TM9 prima e dopo pastigliatura

Anche in questo caso, come era lecito aspettarsi, abbiamo osservato una diminuzione dell'intensità dei picchi caratteristici della struttura del supporto. Possiamo comunque affermare che la struttura ordinata viene sostanzialmente mantenuta. I segnali ad alto angolo, caratteristici delle fasi del TiO₂, rimangono invece invariati, stando a significare che il trattamento preliminare non ha alcun effetto sulla fase cristallina della specie attiva.

L'attività dei campioni sintetizzati è stata valutata nella reazione di fotoossidazione di NO con luce UV secondo la metodologia descritta nel capitolo 2.

In Figura 6 sono rappresentati i risultati catalitici ottenuti per tutti i campioni sintetizzati. I risultati sono stati confrontati con la conversione ottenuta dal TiO₂ commerciale P25 Degussa non supportato. Lo stesso test è stato effettuato utilizzando MCM-41 in cui non è stato introdotto TiO₂ allo scopo di verificare che la silice non reagisse con l'NO o non desse assorbimento.

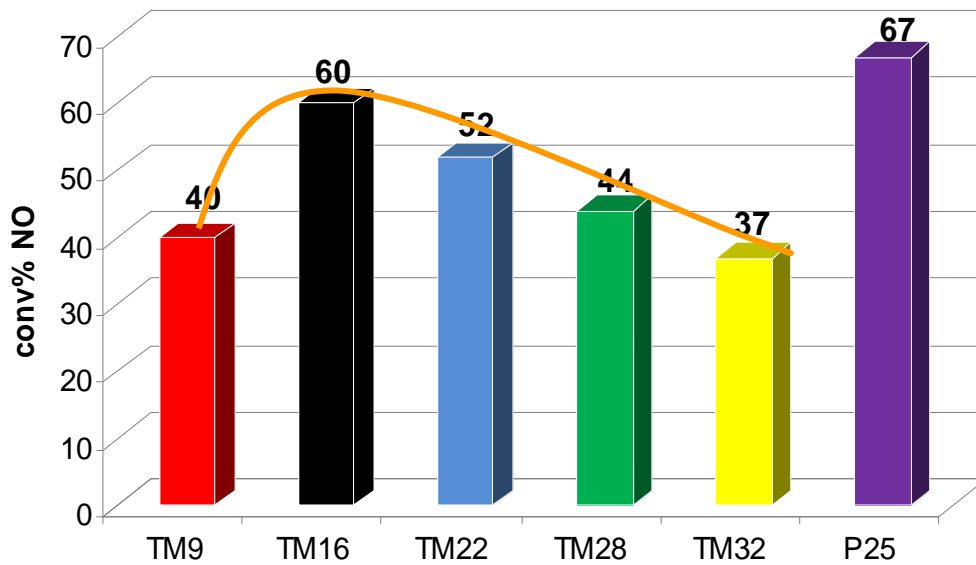


Figura 6. Risultati catalitici per la fotoossidazione di NO

Si può osservare che le performance catalitiche non sono direttamente proporzionali alla quantità di TiO₂ presente nel supporto. E' osservabile un andamento a parabola in cui il massimo di conversione si ha per il campione TM16 corrispondente ad un contenuto di TiO₂ del 16 % wt, per quantità minori e maggiori di TiO₂ introdotto abbiamo conversioni inferiori che decrescono all'aumentare della quantità di fase attiva presente nel campione. Si deduce che le performance catalitiche non sono unicamente dipendenti dalla concentrazione di fase attiva del fotocatalizzatore, ma sono altresì legate ad altre variabili che verranno discusse in relazione ai dati di caratterizzazione trattati nei paragrafi seguenti.

E' importante notare che il catalizzatore migliore ha una attività paragonabile a quella del campione commerciale di riferimento. Va però tenuto in considerazione che nel catalizzatore sintetizzato è presente solo il 16 % wt di TiO₂ a fronte di una performance ottenuta da un campione costituito completamente da TiO₂. Se quindi confrontiamo la conversione di NO per grammo di fase attiva presente nel catalizzatore, possiamo asserire che il campione TM16 è più efficiente del TiO₂ commerciale.

$$\frac{\text{conversione}_{\text{P25}}}{\text{gTiO}_2_{\text{P25}}} = 134$$

$$\frac{\text{conversione}_{\text{TM16}}}{\text{gTiO}_2_{\text{TM16}}} = 750$$

Per capire il comportamento riscontrato per i vari campioni preparati siamo ricorsi ad alcune tecniche di caratterizzazione.

4.2. Caratterizzazione

Tutti i catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati mediante le tecniche descritte precedentemente. I campioni di MCM-41 sintetizzati ed utilizzati come supporto sono contraddistinti dalle stesse proprietà morfologiche e strutturali, come confermato dalle analisi di fisisorbimento di N₂ e di diffrazione ai raggi X.

4.2.1. Analisi ICP

Attraverso l'analisi di emissione atomica abbiamo potuto risalire al contenuto di titanio presente nei campioni e calcolare la concentrazione di TiO₂ in ogni catalizzatore. In Tabella 4 sono riportate le quantità di TiO₂ presenti nei campioni, sono anche riportati i valori delle concentrazioni nominali che volevamo ottenere.

Campione	TM9	TM16	TM22	TM28	TM32
% wt di TiO ₂ nominale	9	16	23	29	33
% wt di TiO ₂ effettiva	9	16	22	28	32

Tabella 4. Concentrazione nominale di specie attiva presente sul supporto e quantità di TiO₂ caricato determinata dai dati di analisi ICP.

I dati confermano che la quantità di TiO₂ presente nei campioni è quella attesa. Si possono osservare discrepanze minime tra valori nominali ed effettivi ascrivibili ad errori sperimentali non evitabili. Questi risultati dimostrano inoltre che la tecnica impiegata possiede una buona riproducibilità e consente di avere un elevato controllo sulla quantità di specie attiva che si desidera introdurre. Questo dato è molto significativo. Infatti durante il periodo di tesi abbiamo sintetizzato campioni analoghi mediante sintesi diretta, ovvero per introduzione del precursore di titanio nel gel di sintesi del MCM-41, i cui dati di caratterizzazione e di reattività non sono stati riportati in quanto non ritenuti soddisfacenti. Le analisi ICP di questi campioni hanno mostrato una discordanza significativa tra la quantità di TiO₂ nominale e quella effettiva. Nello specifico i valori effettivi erano inferiori rispetto a quelli nominali, indice che non tutta la fase attiva veniva introdotta nel materiale finale.

4.2.2. Fisisorbimento di N₂

L'isoterma di adsorbimento-desorbimento e il grafico di distribuzione del diametro medio dei pori, determinato nel ramo di adsorbimento dell'isoterma impiegando l'equazione BJH, del

supporto MCM-41 sono riportati in Figura 7. Come si vede non è rilevabile alcun fenomeno di isteresi e l'isoterma è reversibile (ramo di adsorbimento e di desorbimento coincidono), in accordo con quanto riportato in letteratura per altri campioni di MCM-41 con dimensione dei pori paragonabili a quelle del materiale da noi preparato, inferiori ai 4 nm³⁸. Nel caso di questo campione è difficile classificare l'isoterma all'interno di una delle categorie BDDT anche se in buona parte dei lavori riportati in letteratura essa viene comunque identificata con il tipo IV.

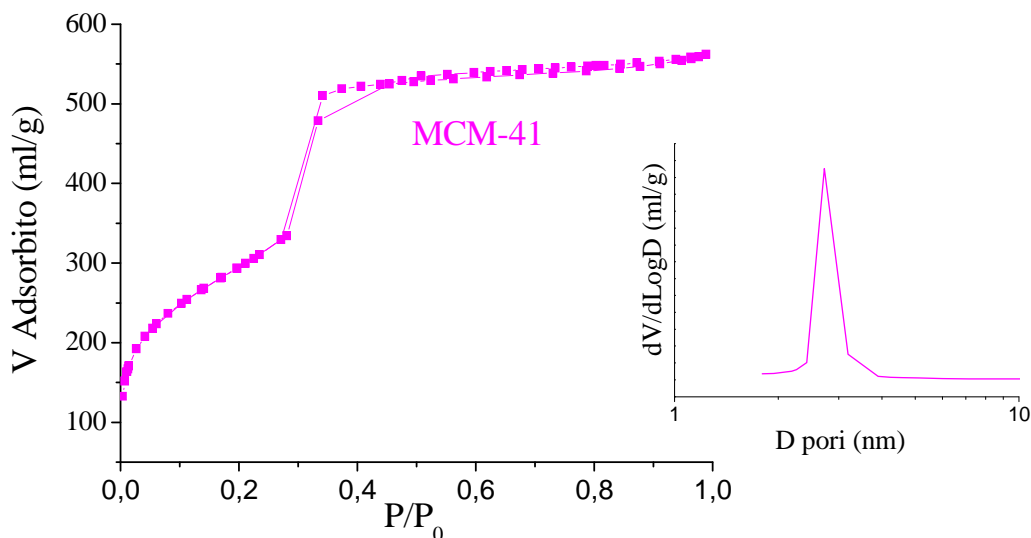


Figura 7. Isotherma di adsorbimento e grafico della distribuzione del diametro medio dei pori determinato mediante metodo BJH per il supporto MCM-41

Analizzando l'isoterma di questo sistema si nota che sono presenti tre regioni associabili ad altrettanti "step" nel processo di adsorbimento.

1. Per pressioni relative inferiori a 0.25 vi è la formazione di un monostrato di molecole di gas adsorbito caratterizzato da un aumento lineare del volume di gas con la pressione.
2. A pressioni più elevate ($P/P_0 > 0.25$) l'adsorbimento nei mesopori avviene secondo un processo statistico multistrato seguito dalla condensazione capillare. Tale fenomeno è accompagnato da un forte incremento nel volume di gas adsorbito come denota il pronunciato flesso nell'isoterma. L'adsorbimento è limitato in un range molto stretto di pressioni relative ($P/P_0 = 0.25-0.33$) tale da suggerire una distribuzione stretta della dimensioni dei pori.
3. Quando tutti i mesopori sono occupati dal gas, l'adsorbimento continua sulla superficie esterna del materiale (plateau nelle isoterme).

L'area superficiale dei materiali è stata calcolata facendo uso dell'equazione BET, mentre il volume totale dei pori è stato estrapolato dal plateau delle corrispondenti isoterme di adsorbimento. La distribuzione dei mesopori è stata determinata dal ramo di adsorbimento dell'isoterma seguendo la procedura BJH. Come si vede in Figura 7 il campione mostra una distribuzione unimodale abbastanza stretta il cui diametro medio cade a circa 3,2 nm.

In Figura 8 sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento e i grafici delle distribuzioni del diametro medio dei pori dei campioni TMX e del campione commerciale P25 Degussa, mentre in Tabella 5 sono riportati i parametri morfologici principali di tutti i campioni.

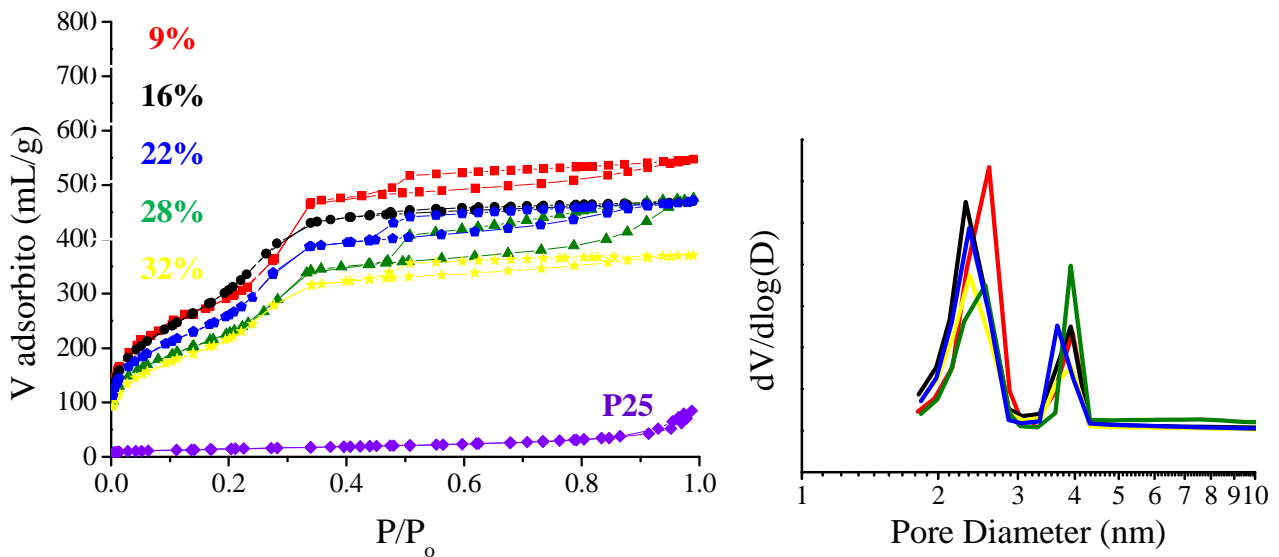


Figura 8. Isoterme e distribuzione del diametro medio dei pori dei campioni TMX e del TiO₂ commerciale

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Diam. medio pori (nm)	Volume dei pori (ml/g)
MCM-41	1344	3.2	0.86
TM9	1076	2.5 / 4	0.92
TM16	989	3.1	0.72
TM22	881	2.3 / 3.7	0.72
TM28	799	2.5 / 4	0.73
TM32	803	2.3 / 3.9	0.57
P25	52	11	0.13

Tabella 5. Principali parametri strutturali dei catalizzatori sintetizzati confrontati al MCM-41 e al TiO₂ commerciale.

Le isoterme dei campioni preparati sono caratteristiche di sistemi mesoporosi e sono molto simili a quella del MCM-41. Anche queste curve sono assimilabili a isoterme di tipo IV e si riconoscono tre zone ben distinte associabili, rispettivamente, alla formazione di un monostrato di molecole (primo tratto, pressioni relative < 0.25), all'adsorbimento capillare nei mesopori (flesso nelle isoterme) ed infine all'adsorbimento sulla superficie esterna del materiale (plateau nelle isoterme). Si possono individuare alcune differenze che sono indicative di una modificazione della morfologia del materiale di partenza. Innanzitutto è evidente la comparsa in tutti i campioni di una isteresi, che può essere associata ad una modificazione dei canali costitutivi del supporto. Si può notare che la quantità di gas adsorbito diminuisce all'aumentare del contenuto di fase attiva. Il volume totale dei pori, calcolato al plateau delle corrispondenti isoterme di adsorbimento-desorbimento, diminuisce all'aumentare del tenore di TiO₂ introdotto. La distribuzione dei mesopori, determinata in maniera analoga al MCM-41, è unimodale per il campione TM16, per tutti gli altri è bimodale e si osserva un secondo picco corrispondente a diametri di circa 4 nm. Questo dato potrebbe indicare un parziale collasso di alcuni pori in seguito all'introduzione della fase attiva, in particolare al secondo trattamento termico subito dal campione. Queste evidenze sperimentali sembrano essere in accordo con la presenza di TiO₂ all'interno dei canali del supporto.

Già da queste osservazioni appare chiaro che la metodologia di introduzione di TiO₂ permette di ottenere catalizzatori che sostanzialmente mantengono le proprietà morfologiche del supporto, in particolare l'area superficiale elevata. Va comunque tenuto in considerazione che vi è una perdita di queste qualità all'aumentare del tenore di TiO₂, fattore che ne pregiudica l'attività catalitica. Si può quindi dedurre fin d'ora che un carico eccessivo di fase attiva sul supporto può avere effetti negativi sulla capacità di catalizzare la reazione presa in esame, ed essere quindi una delle possibili concause che portano ad una diminuzione di attività catalitica nei campioni con tenore di TiO₂ superiore al 16 % wt.

E' stata riportata anche l'isoterma di adsorbimento-desorbimento del TiO₂ commerciale P25 Degussa allo scopo di evidenziarne le differenti caratteristiche morfologiche. Si può infatti notare la scarsa quantità di gas adsorbito che comporta un basso valore di area superficiale. Questo ha sicuramente una influenza negativa sulla capacità fotoattiva del campione ed è infatti uno dei limiti che vengono correntemente riconosciuti nel TiO₂.

4.2.3. Diffrazione di Raggi X

L'analisi di diffrazione ai raggi X ci ha permesso di ottenere informazioni sulla struttura del supporto e dei catalizzatori e di discriminare le fasi cristalline del TiO₂ presenti nei campioni. In Figura 9 è riportato il diffrattogramma a basso angolo di tutti i campioni sintetizzati, sulla destra

abbiamo riportato il pattern di diffrazione del MCM-41 non modificato, allo scopo di evidenziare gli effetti provocati dall'introduzione della fase attiva sulla struttura del supporto.

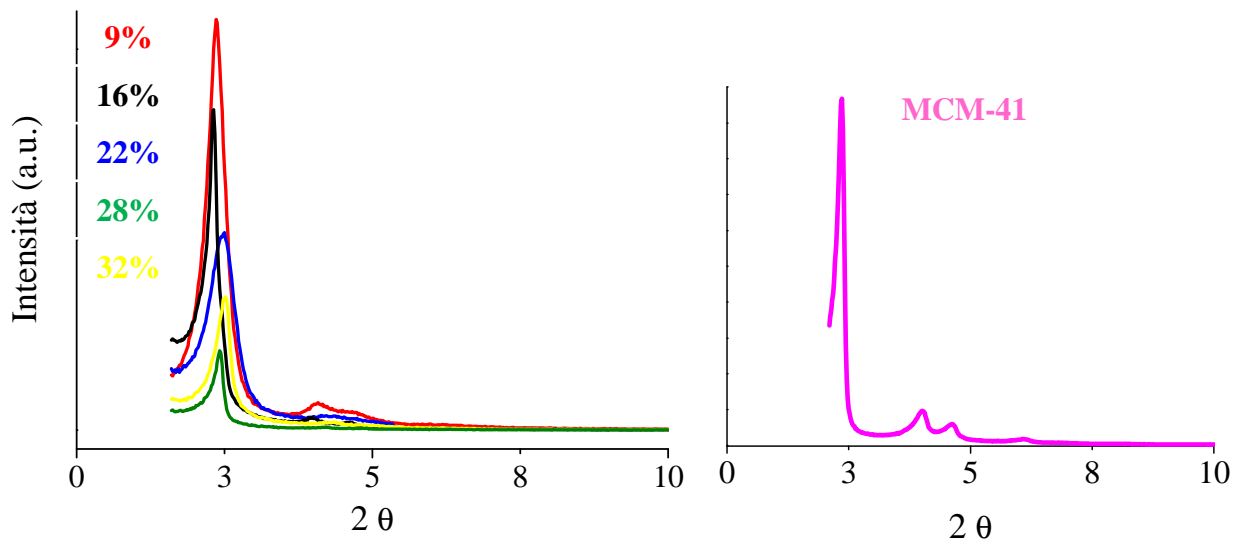


Figura 9. Profili di diffrazione a basso angolo dei campioni TMX e del supporto MCM-41

Il profilo di diffrazione relativo al campione di MCM-41 mostra, nella regione di 2θ compresa tra 2° e 8° , quattro picchi ben risolti relativi al riflesso dei piani (100), (110), (200) e (210), corrispondenti ad una struttura ordinata con simmetria esagonale P6mm. Tale risultato è in accordo con quello riportato in letteratura da Beck *et al.*³⁹, ad indicare la buona qualità del materiale da noi preparato. I diffrattogrammi a basso angolo relativi ai campioni TMX hanno evidenziato il profilo di diffrazione caratteristico di una struttura porosa ordinata in cui i quattro picchi caratteristici del MCM-41 perdono in risoluzione ed intensità all'aumentare del tenore di TiO₂. Va però sottolineato che il campione TM28 presenta picchi meno intensi rispetto al campione TM32 nonostante contenga una quantità inferiore di TiO₂. Possiamo comunque constatare che l'introduzione del semiconduttore ha portato una alterazione della struttura ordinata del supporto, identificabile con una perdita di regolarità, ma possiamo comunque affermare che la struttura viene sostanzialmente mantenuta. Questi dati sembrano essere in pieno accordo con le conclusioni tratte dall'analisi di fisisorbimento di N₂.

In Figura 10 sono riportati i diffrattogrammi ad alto angolo di tutti i campioni sintetizzati e di un campione di TiO₂ con elevata cristallinità in fase anatasio; a confronto è stato riportato il diffrattogramma del TiO₂ commerciale P25 Degussa.

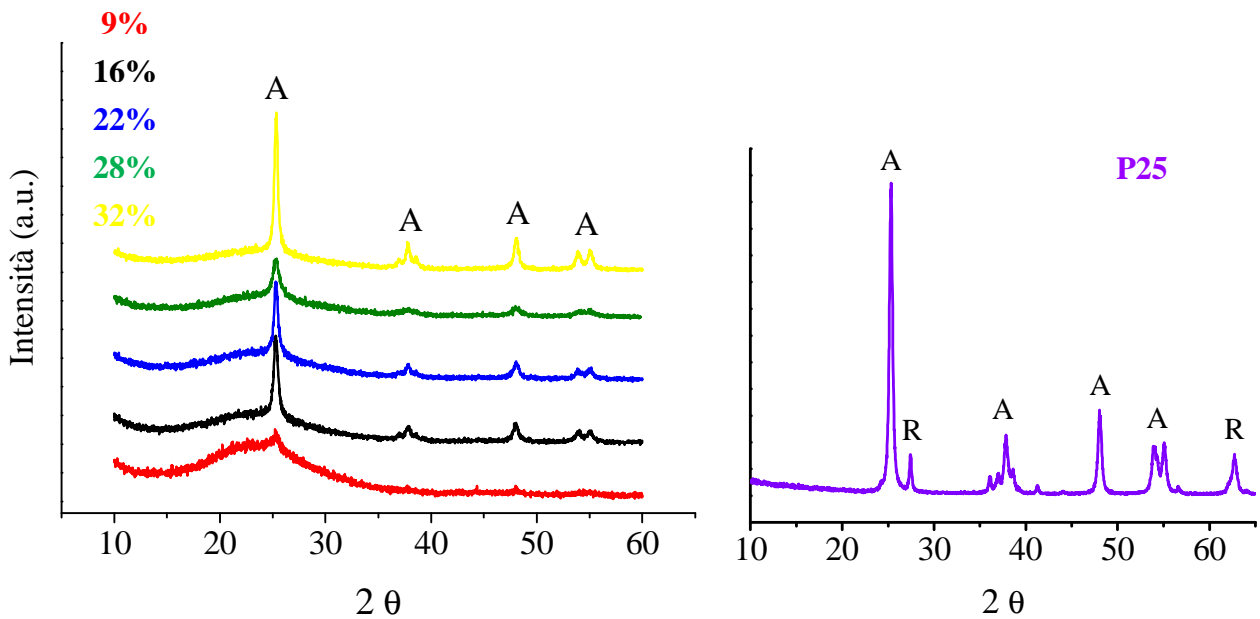


Figura 10. Profili di diffrazione di raggi X ad alto angolo dei campioni TMX e del campione TiO₂ commerciale di riferimento (A = Anatasio, R = Rutilo)

Per quanto riguarda i campioni TMX è possibile osservare che i picchi sono poco risolti per il campione TM9, a causa del basso tenore di TiO₂, tuttavia diventano sempre più intensi e definiti all'aumentare della quantità di fase attiva presente. Dalle analisi effettuate non sono state individuate altre fasi cristalline, per cui possiamo asserire che tutti i nostri campioni contengono TiO₂ cristallino e ricco in fase anatasio. Ancora una volta il campione TM28 sta al di fuori del trend avendo picchi poco intensi e definiti al confronto dei campioni TM16 e TM22 aventi tenore inferiore di TiO₂. Da notare che il diffrattogramma del campione commerciale mostra una componente maggioritaria di fase anatasio (circa 80 %) e una percentuale rilevante di fase cristallina rutilo (circa 20 %). Inoltre si nota che i picchi attribuibili all'anatasio sono molto ben definiti e questo indica una elevata cristallinità. Sono probabilmente queste caratteristiche che rendono conto delle buone proprietà fotocatalitiche di questo campione commerciale.

Un'ulteriore possibile spiegazione delle performance catalitiche dei campioni preparati è stata cercata attraverso analisi al microscopio elettronico (TEM).

4.2.4. Analisi HRTEM

In Figura 11 sono riportate le micrografie TEM per i campioni al 16 e 28 % TiO₂/MCM-41. Gli altri campioni mostrano immagini molto simili e quindi non sono state riportate.

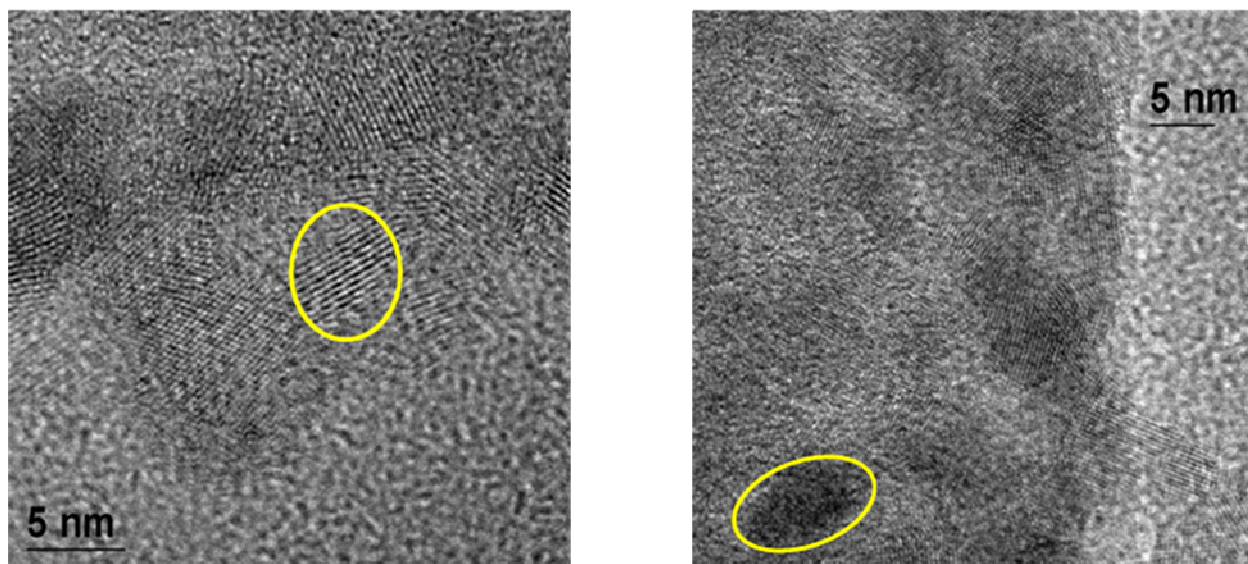


Figura 11. Immagini TEM per i campioni TM16 e TM28

Come è possibile osservare, la crescita della titania sulla superficie esterna dei canali del supporto di silice è evidente. La dimensione delle nanoparticelle di TiO₂ è centrata attorno ai 7 nm ed è possibile osservare soltanto la fase anatase. Questi dati sono in buon accordo con quelli ottenuti dalle analisi XRD.

I dati strutturali ottenuti dalle varie caratterizzazioni possono essere quindi riassunti attraverso alcune brevi considerazioni: i. l'introduzione del TiO₂ nel supporto siliceo modifica soltanto in parte la struttura dell'MCM-41 che mantiene per quasi tutti i catalizzatori un certo grado di ordine a corto raggio caratteristico di tale materiale mesoporoso; ii. l'unica fase cristallina di titania presente in tutti i sistemi misti preparati è l'anatase e le dimensioni sono nanometriche; iii. con l'aumentare della quantità di TiO₂ nei catalizzatori preparati si nota una diminuzione della fase amorfa per tutti i sistemi.

Alla luce dei dati raccolti quindi possiamo concludere che le proprietà morfologico-strutturali dei catalizzatori non sono sufficienti a dare una spiegazione alle diverse performance catalitiche riscontrate nella serie di catalizzatori preparati. È stato comunque possibile riscontrare delle differenze che contraddistinguono i sistemi più attivi. I campioni TM16 e TM22 infatti si sono dimostrati il miglior compromesso tra area superficiale, struttura mesoporosa ordinata e contenuto di anatase nanocristallino. Tali caratteristiche spiegano in parte l'elevata attività riscontrata in questi due campioni ma non sono sufficienti a capire perché si noti una progressiva diminuzione nella conversione dell'NO all'aumentare della concentrazione di fase attiva dal 22 al 32 %.

Per cercare di dare una spiegazione a questa anomalia e ottenere maggiori informazioni sulle proprietà chimiche superficiali dei sistemi preparati siamo ricorsi ad analisi di spettroscopia fotoelettronica (XPS).

4.2.5. Analisi XPS

Tutti i campioni preparati sono stati analizzati attraverso XPS secondo le condizioni operative riportate nel capitolo precedente. Sono stati ottenuti spettri d'insieme da cui sono state calcolate le abbondanze elementari relative, mentre particolare attenzione è stata riservata ai picchi relativi alle binding energy 2p del titanio per ottenere informazioni riguardo il suo intorno chimico, nello specifico: stato di ossidazione e tipo di coordinazione. Informazioni utili vengono dalla determinazione dell'abbondanza elementare sulla superficie dei materiali. In Tabelle 6 e in Figura 12 sono riassunti i principali dati raccolti con questa analisi.

Campione	% atomiche			
	O %	Ti %	C %	Si %
TM9	48,6	3,7	27,4	20,3
TM16	55,1	8,6	19,5	16,8
TM22	58,2	17,6	16,4	10,1
TM28	49,0	17,8	23,3	7,6
TM32	44,7	14,6	37,3	5,4
TiO ₂	44,9	14,6	40,5	//

Tabella 6. Abbondanza atomica superficiale dei campioni sintetizzati e di un TiO₂ anatasio, ottenuti dai dati XPS.

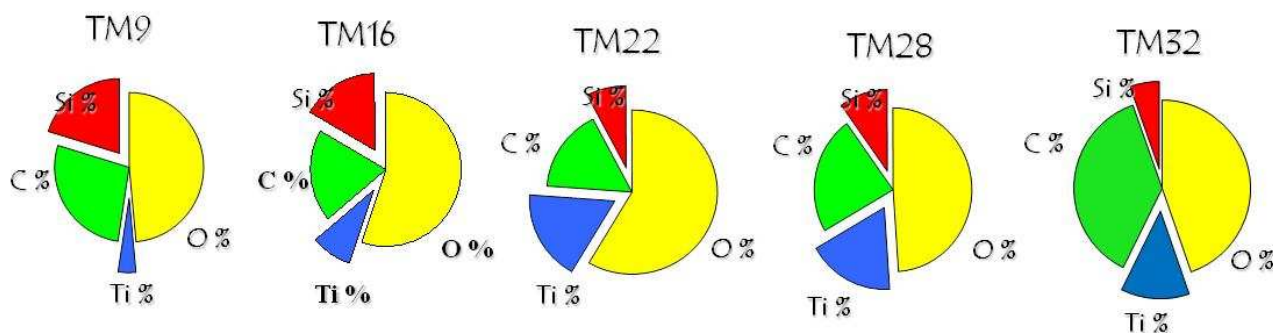


Figura 12. Abbondanza atomica superficiale dei campioni sintetizzati ottenuti dai dati XPS.

Per quanto riguarda gli elementi trovati nei vari catalizzatori analizzati, possiamo osservare l'effettiva diminuzione del rapporto Si/Ti all'aumentare della quantità di TiO₂ introdotto.

Inoltre si possono notare quantità significative di carbonio attribuibili ad impurezze assorbite sulla superficie del campione. Escludiamo che si tratti di residui del templante utilizzato per la sintesi del supporto, in quanto è noto che il tensioattivo CTA-Br si decompone in un range di temperatura compreso tra i 150 e 350°C. Questa temperatura viene ampiamente superata in fase di calcinazione del MCM-41. Verifica ulteriore di quanto appena detto ci viene dall'analisi termogravimetrica che abbiamo effettuato su un campione di MCM-41 non calcinato. In Figura 13 sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi TG e DSC (inserto in figura) del campione di MCM-41 non calcinato.

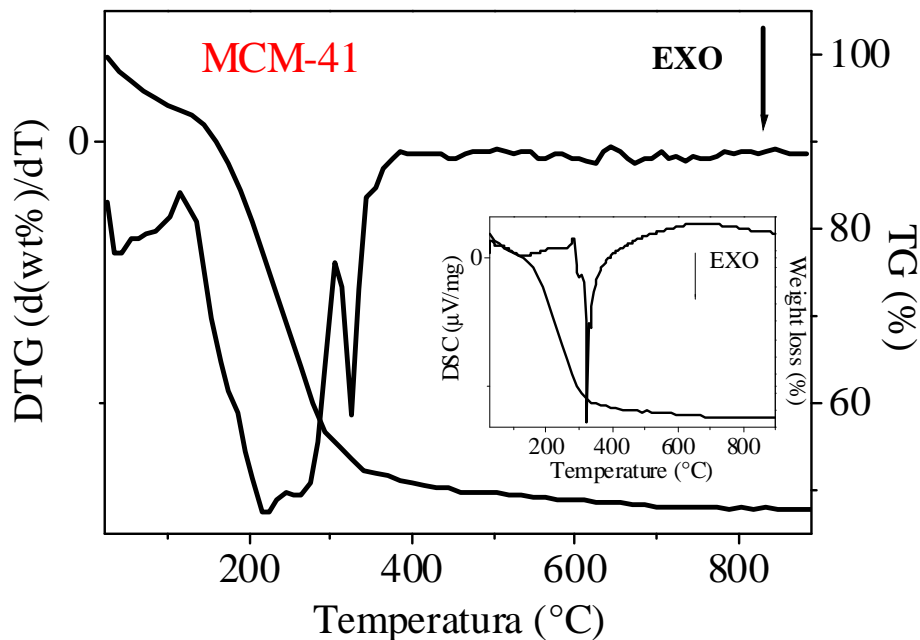


Figura 13. TG e DSC di MCM-41 non calcinato

A circa 100°C è presente un primo segnale nella curva termogravimetrica associato al desorbimento dell'acqua fisisorbita pari a circa un 6% in peso sul totale. La regione successiva, compresa tra i 150 e i 350°C, è caratterizzata da una marcata perdita in peso (42%) corrispondente alla decomposizione del tensioattivo e alla rottura della catena idrocarburica. In questo intervallo è possibile distinguere due massimi pronunciati nella curva DTG associabili ad altrettanti step nel meccanismo di rimozione del tensioattivo, in accordo con quanto riportato in letteratura da Zhao e collaboratori⁴⁰. La prima perdita in peso, da 150 a 300°C, può essere correlata con l'eliminazione della testa idrofila del tensioattivo, via eliminazione di Hoffman (37%); la seconda regione esotermica si colloca in un range compreso tra i 300 e i 350°C (picco centrato a ~ 330°C nella curva DSC) ed è associata alla combustione delle specie carboniose residue (5%).

Per quanto riguarda le proprietà elettroniche analizzate mediante analisi XPS, in Tabella 7 e nelle Figure 14, 15, 16, 17 e 18 sono stati riportati i dati e gli spettri XPS relativi alle binding energy 2p del titanio dei campioni sintetizzati.

Campione	B.E. 2p _{3/2} Ti eV
TM9	457.2 (30%)
	458.6 (70%)
TM16	456.9 (6%)
	458.5 (94%)
TM22	458.6 (100%)
TM28	458.5 (87%)
	459.9 (13%)
TM32	458.5 (22%)
	459.9 (78%)
TiO ₂	458.9 (100%)

Tabella 7. Binding energy dei campioni sintetizzati e di un TiO₂ anatasio, ottenuti dai dati XPS.

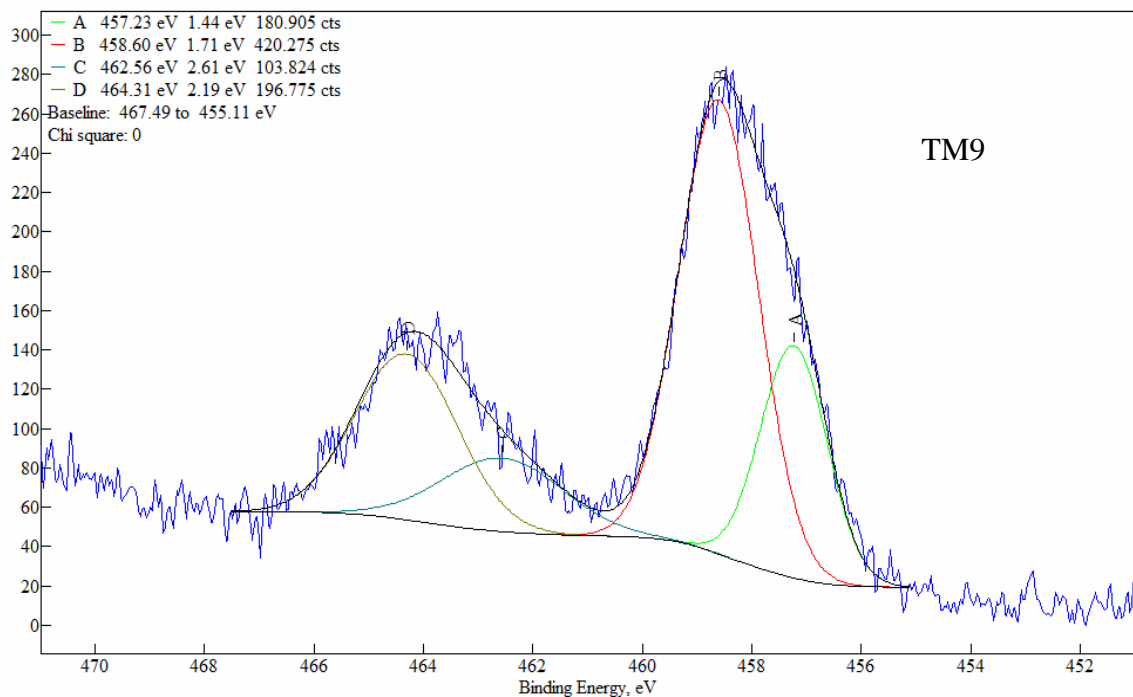


Figura 14. Spettro XPS di TM9

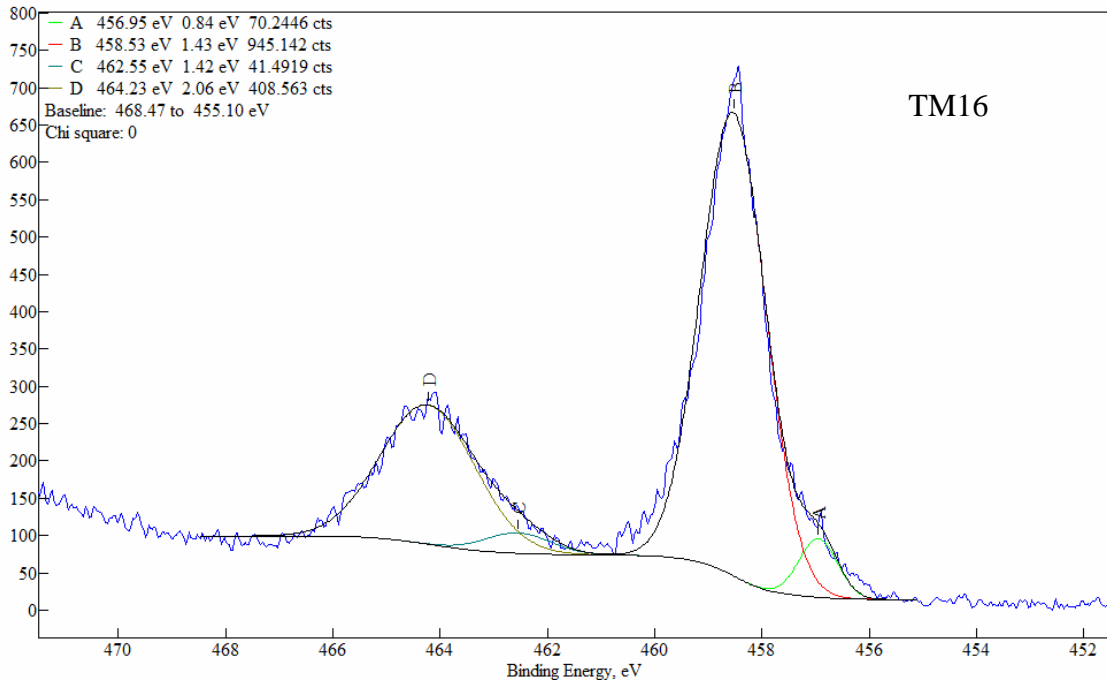


Figura 15. Spettro XPS di TM16

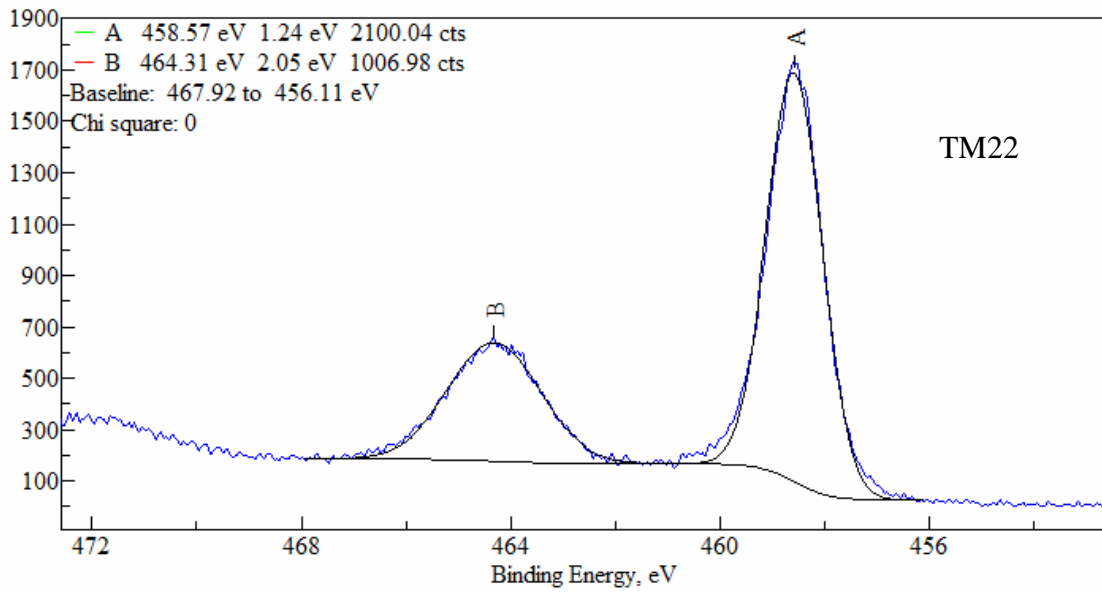


Figura 16. Spettro XPS di TM22

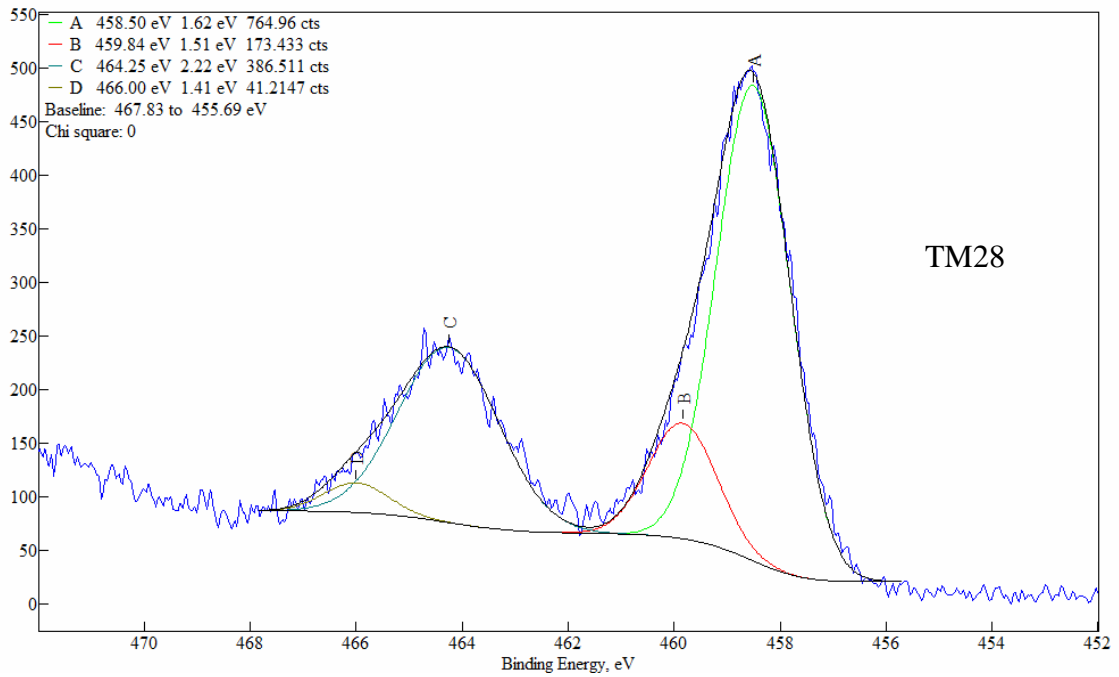


Figura 17. Spettro XPS di TM28

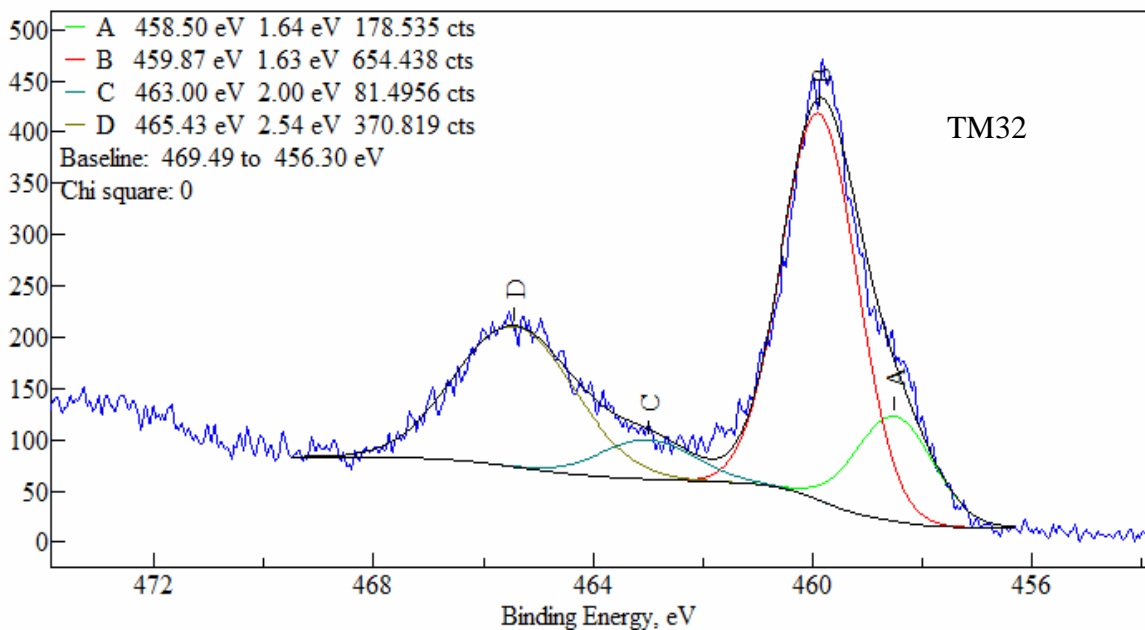


Figura 18. Spettro XPS di TM32

Importanti informazioni possono essere ricavate dalle binding energy dallo spettro del Ti $2p_{3/2}$. E' significativo osservare un aumento complessivo delle binding energy all'aumentare della quantità di fase attiva presente nei campioni. Possiamo individuare tre diverse energie di legame cadere rispettivamente a: 457.0 eV, 458.5 eV ed a 459.5 eV. La prima è attribuibile a TiO₂ cubico con struttura analoga a quella del reticolo del NaCl, avente legami Ti-O lunghi (~2.09 Å). La seconda binding energy è tipica del TiO₂ anatasio o rutilo, ed in letteratura è identificata con Ti⁴⁺

avente coordinazione ottaedrica, tipica di un reticolo cristallino in cui sono presenti legami Ti-O-Ti^{30,41}. La terza binding energy shiftata ad energie più alte rispetto alla precedente di circa 1 eV, indica che il titanio si trova in un intorno chimico diverso dal TiO₂, tale da renderlo più elettropositivo. In base a quanto riportato in letteratura possiamo attribuire questo shift ad una differente coordinazione del titanio dovuta ad una interazione con la silice. Questa binding Energy è quindi associabile ad un Ti⁴⁺ tetracoordinato, situato nella zona interfasale TiO₂-SiO₂ in cui è presente un forte legame tra Ti-O-Si. La diminuzione del numero di coordinazione causa un abbassamento della distanza di legame Ti-O e quindi un aumento del potenziale interatomico. In questo modo la densità elettronica del reticolo della silice mantiene una elevata densità elettronica sugli ossigeni che circondano un atomo di titanio tetraedrico, rendendolo più elettropositivo e rendendo il legame più ionico. Possiamo quindi dedurre che la formazione di legami diretti Ti-O-Si è altamente influenzata dalla quantità di TiO₂ presente nel supporto, e più in generale ne vengono influenzati la geometria ed il numero di coordinazione⁴². Tali caratteristiche hanno una influenza importantissima sulle proprietà fotocatalitiche del materiale stesso.

L'attività catalitica maggiore, secondo quanto riportato in letteratura, sembra essere associata alla presenza di titanio esacoordinato secondo una geometria ottaedrica (analogamente alle forme cristalline dell'anatasio e del rutilo). Alla luce di ciò si può verificare che i campioni più attivi sono anche i campioni che presentano la percentuale maggiore di titanio esacoordinato. Ricordiamo infatti che i catalizzatori TM16 e TM22 danno una conversione rispettivamente di 60 e 52 %. La differenza di attività tra i due campioni è probabilmente da imputarsi alla minore area superficiale e alla maggiore dimensione delle particelle di TiO₂ del campione TM22.

I dati di reattività sembrano quindi essere interpretabili attraverso i dati di caratterizzazione. Alla luce di questi dati possiamo confermare che l'attività fotocatalitica in sistemi misti come quelli esaminati è influenzata da numerose variabili. Infatti è importante che la fase attiva sia il più possibile dispersa in forma di nanoparticelle sulla superficie del supporto, che sia costituita in misura preponderante da fase anatasio e che questo sia tetravalente ed esacoordinato; inoltre l'introduzione del TiO₂ non dovrebbe incidere troppo negativamente sulle qualità strutturali del supporto, in maniera particolare sull'area superficiale. Sfortunatamente al momento non sembra ancora essere disponibile una via sintetica che riesca a condurre ad un materiale che annoveri tutte queste proprietà insieme ad un elevato contenuto di fase attiva. Infatti in base ai dati raccolti sembra esserci un limite nella concentrazione di TiO₂ raggiungibile, oltre alla quale vengono meno le caratteristiche morfologico-strutturali di supporto e fase attiva che sono di primaria importanza nelle reazioni fotochimiche. E' quindi fondamentale individuare il miglior compromesso tra

concentrazione di TiO₂ e struttura del catalizzatore se si desidera ottenere un materiale che abbia la migliore attività fotocatalitica.

5. Conclusioni

In questo capitolo è stata descritta una parte del lavoro in cui siamo riusciti ad ottenere materiali di TiO₂ supportato su MCM-41 caratterizzati da elevata area superficiale e buona cristallinità ricca nella fase anatasio, come dimostrato dai dati ottenuti dalle caratterizzazioni eseguite. Inoltre siamo riusciti ad individuare e standardizzare una via sintetica riproducibile, affidabile e che consente un buon controllo della concentrazione di fase attiva sul catalizzatore finale.

Tra i campioni preparati abbiamo individuato quello dall'attività migliore ed abbiamo indagato le caratteristiche morfologico-strutturali che gli garantiscono l'eccellenza tra i catalizzatori sintetizzati. Abbiamo concluso che sono molte le variabili da tenere in considerazione, tra le più importanti vi sono: l'area superficiale, la dimensione delle particelle della fase attiva, la fase cristallina del TiO₂ e lo stato di ossidazione ed il numero di coordinazione del titanio. Sembra esserci una correlazione tra la concentrazione di specie attiva caricata ed il tipo di caratteristiche che questa assume, per cui le migliori performance catalitiche vengono da campioni con concentrazioni che consentono un buon compromesso tra quantità di TiO₂ e qualità dello stesso.

Per quanto riguarda l'attività catalitica, alla luce del confronto tra i risultati ottenuti dai nostri campioni con quelli del campione commerciale di riferimento, possiamo asserire che la dispersione del TiO₂ su un supporto ad elevata area superficiale è in effetti un metodo efficace per promuoverne l'efficienza. In particolare l'applicazione di questi materiali misti potrebbe essere utile dove l'ancoraggio delle nanoparticelle di fase attiva su di un supporto, consente di avere importanti vantaggi di natura pratica. Tra queste c'è l'impiego in reazioni in fase liquida, in cui l'utilizzo di TiO₂ nanometrico per il disinquinamento fotocatalitico è fortemente limitato dalla difficoltà di estrarre le particelle di semiconduttore dalla miscela di reazione.

6. Bibliografia

¹ W.Y. Jung, S.H. Baek, J.S. Yang, K.-T. Lim, M.S. Lee, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong, *Catal. Today*, 131 (2008) 437-443.

² N. B. Lihitkar, M. Kazemian, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 310-316.

- ³ S. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ikoma, T. Harada, S. Yamazaki, M. Matsumura, *Appl. Catal. A: General*, 369 (2009) 113-118.
- ⁴ Y. Zhu, L. Zhang, W. Yao, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 158 (2000) 32-37.
- ⁵ M.M. Milton, N.Y. Buffalo, *United States Patent Office*, 2, 882, 243, 1959.
- ⁶ J.A. Rabo, M.W. Schoonover, *Appl. Catal. A: General*, 222 (2001) 261-275.
- ⁷ K. Tsujii "Surface Activity", cap. 4, Academic Press, 1998.
- ⁸ McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured, Ridgewood, N.Y.
- ⁹ D. Myers, "Surfaces, interfaces and colloids, Principles and applications", p. 21, Wiley-Vch, 2001.
- ¹⁰ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- ¹¹ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, S.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- ¹² J.S. Beck, *U.S. Patent* 5, 057, 256, (1991).
- ¹³ V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, *U.S. Patent* 3, 356, 725, 1971.
- ¹⁴ A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Material*, 77 (2005) 1-45
- ¹⁵ J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.D. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, S.D. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, D.W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2317-2326.
- ¹⁶ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988-992.
- ¹⁷ P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865-867.
- ¹⁸ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995) 1242-1244.
- ¹⁹ K. Cassier, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, *Chem. Commun.*, (2000) 2489-2490.
- ²⁰ A.M. Prakash, V. Kurshev, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9794-9799.
- ²¹ A.M. Prakash, L. Kevan, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 831-837.
- ²² B. Notari, D.D. Eley, W.O. Haag, B.C. Gates, (Eds.), *Advances in Catalysis*, vol. 41, Academic Press, San Diego, 1996, p.253.
- ²³ G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, G.E. Ghione, M.E. Crivello, E.R. Herrero, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 232-242.
- ²⁴ K. Lin, P.P. Pescarmona, H. Vandeputte, D. Liand, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 64-70.
- ²⁵ Ti(OPrⁱ)₄
- ²⁶ L. Marchese, E. Gianotti, V. Dellarocca, T. Maschmeyer, F. Rey, S. Coluccia, J. Thomas, *Phys. Chem.*, 1 (1999) 585-592.
- ²⁷ M. Pena, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44/45 (2001) 345-356.
- ²⁸ T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sanker, J.M. Thomas, *Nature*, 378 (1995) 159-162.

-
- ²⁹ N.B. Lihitkar, M.K. Kazemian, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 310-316.
- ³⁰ Z. Luan, M.E. Maes, P.W. Van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3680-3686.
- ³¹ C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrot, P.J.M. Carrott, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 108 (2008) 283-293.
- ³² G. Yang, X. Lan, J. Zhuang, D. Ma, L. Zhou, X. Liu, X. Han, X. Bao, *Appl. Catal. A: General*, 337 (2008) 58-65.
- ³³ R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, *Langmuir*, 19 (2003) 160-165.
- ³⁴ W.-H. Zhang, J.-L. Shi, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, *Mater. Letter.*, 46 (2000) 35-38.
- ³⁵ K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K.J.D. MacKenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1591-1596.
- ³⁶ D. A. Skoog, J. J. Leary, *Chimica analitica strumentale*, Edises, 2000, cap. 11.
- ³⁷ D. A. Skoog, J. J. Leary; *Chimica analitica strumentale*, Edises, 2000, cap 16.
- ³⁸ C.-Y. Chen, H.-Y. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 2 (1993) 17-26.
- ³⁹ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.
- ⁴⁰ X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 6525-6531.
- ⁴¹ S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Gialanella, C. Pirola, V. Ragaini, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13222-13231.
- ⁴² N.B. Lihitkar, M.K. Abyaneh, V. Samuel, R. Pasricha, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 310-316.

CAPITOLO 4

Preparazione di TiO₂ ad elevata area superficiale

1. Introduzione

Le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio sono state studiate negli ultimi anni sia prendendo in considerazione una vasta gamma di inquinanti atmosferici, tra i quali soprattutto idrocarburi aromatici, coloranti, NOx...¹⁻³, sia attraverso lo sviluppo di metodi preparativi in grado di incrementarne l'efficienza allo scopo di rendere la fotocatalisi ambientale competitiva, come accennato nell'*Introduzione generale*.

Il biossido di titanio venduto come materiale fotocatalitico è un materiale con area superficiale relativamente bassa (~50 m²/g) rispetto ai comuni catalizzatori eterogenei e questa caratteristica ne limita fortemente la velocità di reazione dal momento che in catalisi eterogenea le reazioni hanno luogo all'interfase. E' inoltre noto che l'anatasio è la fase cristallina che presenta la maggior fotoattività rispetto al rutilo e alla brookite^{4,5} e che le particelle di TiO₂ devono avere dimensioni dell'ordine dei nanometri per mostrare fotoattività apprezzabile^{6,7}.

Le caratteristiche morfologico-strutturali dei TiO₂ sintetici risultano quindi essere estremamente importanti e si è resa necessaria l'individuazione di una via sintetica adeguata⁸.

Tuttavia, date le limitazioni all'efficienza fotocatalitica già citate, sorge l'esigenza di un ampliamento dello spettro della luce sfruttabile dal biossido di titanio e in particolare è necessario poter estenderne l'attività fotocatalitica al campo delle radiazioni visibili. Una possibilità riguarda l'aggiunta dell'azoto come drogante. Sono presenti in letteratura vari studi che riportano come l'aggiunta di tale elemento influisca positivamente sull'efficienza del TiO₂^{9,10} rispetto al non drogato e riportano misure di band-gap che ne dimostrano gli effetti^{11,12}. L'azoto può essere introdotto in fase di sintesi sotto forma di composti come trietilammina, urea, tiourea, idrazina idrata, sotto forma di composti inorganici come idrossido di ammonio oppure può essere introdotto trattando termicamente il biossido di titanio in flusso di ammoniaca o l'idrossido di titanio con urea¹³.

2. Scopo

Al fine di migliorare le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio abbiamo pensato di seguire una via di sintesi che permettesse da un lato di realizzare un materiale ad alta area

superficiale, dall'altro l'introduzione di una seconda funzione (azoto) che come riportato in letteratura dovrebbe espandere l'uso del TiO₂ nel campo della radiazione visibile^{9,10}.

La tecnica utilizzata è stata la precipitazione di un precursore salino di titanio. Una volta deciso l'approccio sintetico abbiamo provato a variare alcuni parametri nella sintesi, come il pH di invecchiamento e la temperatura di calcinazione che sappiamo aver una azione diretta sull'area superficiale, sulla fase cristallografica e sulla dimensione delle particelle di TiO₂. Abbiamo inoltre valutato l'influenza dell'agente basico di precipitazione. Siamo passati dalla soda normalmente usata in campo industriale per la preparazione di questi materiali all'uso di ammoniaca, pensando che essa stessa nel processo di decomposizione potesse rimanere in parte nel materiale garantendo quindi la presenza di azoto nello stesso.

Si è quindi studiata l'influenza di questi parametri sull'attività nel campo dell'UV e del visibile. La reazione presa in considerazione è stata l'ossidazione fotocatalitica di NO in fase gassosa (vedi capitolo 2). I dati di attività ottenuti sono stati discussi e correlati con le proprietà studiate mediante le opportune tecniche di caratterizzazione.

3. Parte Sperimentale

3.1. Sintesi dei campioni

E' stato scelto di preparare alcuni campioni di biossido di titanio utilizzando la tecnica di precipitazione. In particolare è stata seguita la metodologia descritta da Sakthivel¹⁴.

La precipitazione consiste in tre fasi: supersaturazione, nucleazione e crescita. Da una soluzione acquosa di un sale, attraverso innalzamento o abbassamento del pH con una base o con un acido, si ottiene l'idrolisi del precursore e successivamente, per nucleazione, si ha la formazione di nuclei di M(OH)_x dove M è il metallo. La crescita avviene per assorbimento di ioni OH⁻ sulla superficie delle particelle formate e la velocità di questa fase dipende dalla concentrazione, dal pH e dalla temperatura¹⁵. Nei casi in cui la velocità di nucleazione sia superiore alla velocità della crescita, si ottiene un materiale costituito da una stretta distribuzione di particelle piccole. Al contrario, se la velocità di crescita è maggiore rispetto a quella della nucleazione si ottiene una ristretta distribuzione di particelle grandi.

La precipitazione viene seguita da uno stadio successivo di invecchiamento che ha lo scopo di favorire ulteriormente l'agglomerazione e la stabilizzazione del precipitato. Infine il lavaggio e l'essiccazione del solido ottenuto hanno lo scopo di allontanare i contro-ioni derivanti dal precursore che, nelle trasformazioni successive, potrebbero produrre specie chimiche tossiche o veleni per l'attività del catalizzatore finale.

La scelta del precursore dipende da vari fattori quali: solubilità, impurezze, disponibilità, costo e potenziali problemi nel maneggiare il prodotto. Nel caso della precipitazione dell'idrossido di titanio è stato scelto di utilizzare un sale, TiOSO₄, facilmente reperibile e poco costoso.

Reagenti

TiOSO₄•H₂O•H₂SO₄, Aldrich

NaOH, Riedel-de-Haen, soluzione 9M; NH₄OH, Riedel-de-Haen, soluzione 9M

Procedura sperimentale

I vari campioni di biossido di titanio sono stati preparati variando alcuni parametri di sintesi:

<i>Agente Base</i>	NaOH - NH ₄ OH
<i>pH di invecchiamento</i>	5.5 – 6.5 – 8.0
<i>Temperatura di calcinazione</i>	200 - 300 – 400 – 800 °C

Tabella 1. Parametri di sintesi per i TiO₂ preparati.

Di seguito, invece, viene riportato uno schema della metodologia di preparazione:



Figura 1. Passaggi operativi per la sintesi dei campioni

In un pallone da 500 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati introdotti circa 40 g di TiOSO₄ in 300 mL di acqua distillata (soluzione 0.5 M). La sospensione così ottenuta, di colore bianco e fortemente acida, è stata sottoposta a vigorosa agitazione per 60 minuti sino a completa solubilizzazione del precursore. A tale soluzione limpida e trasparente, sotto monitoraggio costante del pH, è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione 9 M dell'opportuno agente precipitante, NaOH o NH₄OH. Con il procedere dell'aggiunta cominciano a formarsi piccoli nuclei di Ti(OH)₄ di colore bianco. Una volta raggiunto pH \cong 3 si ha la precipitazione di Ti(OH)₄ e l'agitazione del sistema deve essere aumentata notevolmente per permettere una miscelazione omogenea. Si continua quindi ad aggiungere la soluzione basica fino al raggiungimento del pH finale desiderato, o pH_{inv} di invecchiamento: 5.5, 6.5 oppure 8.0. Il pallone viene quindi immerso in un bagno di glicole etilenico e riscaldato a riflusso a 60 °C. L'invecchiamento è stato effettuato alla medesima temperatura per 20 ore. Al termine di questa fase il sistema è stato lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente e successivamente il precipitato è stato filtrato e infine lavato su un gooch da 500 mL con circa 1.5 L di acqua distillata.

La "pasta" così ottenuta, di colore bianco, è stata fatta essiccare a 110 °C per tutta la notte. Infine l'idrossido è stato macinato e calcinato in flusso d'aria a differenti temperature tra i 200 °C e gli 800 °C per 4 ore (velocità di riscaldamento $v = 2$ °C/min, con flusso aria: 30 mL/min). I campioni ottenuti sono stati denominati secondo la sigla: $BT_{pH}T_{calc}$ dove B si riferisce alla base utilizzata durante la precipitazione (S = soda e A = ammoniaca) e T indica il TiO₂, pH specifica il pH al quale è stato effettuato l'invecchiamento e T_{calc} è riferito alla temperatura di calcinazione del campione.

3.2. Test di attività

I test di attività sono stati condotti con il sistema descritto nel capitolo 2 (*Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per test di ossidazione di NO in fase gas*) opportunamente modificato per permettere di misurare l'attività nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO condotta con irraggiamento con luce UV o Visibile.

Riportiamo solo brevemente le condizioni utilizzate durante i test di attività.

UV:	Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
	Portata Totale	2800 ml/min
	Concentrazione NO/Aria	100 ppb
	Intensità irraggiamento	8.5 W/m ² ($\lambda = 315-400$ nm)

Visibile: Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
Portata Totale	1000 ml/min
Concentrazione NO/Aria	100 ppb
Intensità irraggiamento	7.5 W/m ²

3.3. Caratterizzazioni

3.3.1. Fisisorbimento di N₂

Tra le caratteristiche morfologiche d'interesse per la caratterizzazione dei TiO₂ preparati vi sono l'area superficiale, il volume dei pori e la distribuzione media delle dimensioni dei pori.

Conoscere l'area superficiale e la porosità di un catalizzatore significa avere una maggiore comprensione del comportamento dello stesso nel corso di una reazione catalitica. Infatti il processo catalitico interessa la superficie del catalizzatore e quindi la sua area superficiale influenza notevolmente la sua attività.

Le misure sono state realizzate come descritto nel capitolo 2 (paragrafo 2.3.1).

3.3.2. Diffrazione a Raggi X (XRD)

Come già detto nell'introduzione generale, molto importante ai fini della caratterizzazione di un fotocatalizzatore a base di titanio è la cristallinità e la percentuale di una fase cristallina rispetto all'altra. Nello specifico, va ricordato che il TiO₂ si presenta sotto varie fasi cristalline, tra le quali le più diffuse sono tre: anatasio, rutilo e brookite. Poiché esse influiscono sull'attività del materiale in una reazione, è importante uno studio che correli proprietà cristallografiche, metodologia di preparazione dei campioni e attività degli stessi. La metodologia impiegata per tali misure è descritta nel capitolo 2 (paragrafo 2.3.2.)

3.3.3. Microscopia Elettronica a Trasmissione ad Alta Risoluzione (HRTEM)

La microscopia elettronica a trasmissione è una tecnica che sfrutta un fascio di elettroni ad alto voltaggio emessi da un catodo; tale fascio viene messo a fuoco da una serie di lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche, ed infine passa su un materiale parzialmente trasparente alla radiazione. Il rivelatore, che può essere uno schermo a fluorescenza, una lastra fotografica, o un sensore sensibile alla luce, produce un'immagine ad alta risoluzione del materiale in questione.

La tecnica è stata utilizzata con lo scopo di valutare le dimensioni delle particelle di titania e la fase cristallina dei catalizzatori preparati. Lo strumento utilizzato è stato un microscopio elettronico JEOL JEM 3010 UHR, con una tensione di accelerazione di 300 KeV, equipaggiato con rivelatore a filamento catodico di LaB₆ e un detector EDX Oxford INCA Energy TEM 200. Una piccola quantità di campione (circa 0.5 mg) finemente macinato viene dispersa in alcol isopropilico mediante la tecnica ad ultrasuoni, dopo di che una goccia della sospensione ottenuta viene depositata su un retino di rame, rivestito da un film poroso di carbone (200 mesh).

Dalle immagini ottenute, mediante conteggio diretto, si ricava la distribuzione delle dimensioni dei diametri delle particelle.

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Chimica IFM e NIS - Centro di Eccellenza dell'Università di Torino. A tal proposito si ringrazia la dottoressa Maela Manzoli.

3.3.4. Analisi elementare

Con la tecnica di analisi elementare è possibile determinare C e N presenti nei campioni e la loro percentuale relativa mediante l'ausilio di uno strumento di tipo gas-cromatografico.

In un campionatore automatico si posizionano apposite capsule di stagno contenenti circa 3 mg di campione finemente omogeneizzato. Lo strumento è dotato di un forno di combustione (temperatura di 1200 °C), all'interno del quale i campioni e le capsule di stagno fondono in un'atmosfera arricchita di ossigeno che consente la completa ossidazione delle sostanze immesse. Mediante un flusso continuo di gas inerte (Elio), che funge da carrier, i prodotti di combustione vengono fatti passare attraverso un tubo di quarzo contenente due catalizzatori, rame metallico e anidride tungstica. Qui viene rimosso l'eccesso di ossigeno, ridotti gli ossidi di azoto a N₂, ossidati gli ossidi di carbonio e zolfo rispettivamente a CO₂ e SO₃. Questi fluiscono dapprima in un setaccio molecolare che elimina l'acqua, successivamente la miscela gassosa attraversa una colonna gascromatografica (PORAPAK QS 2 mm) ed i singoli elementi vengono rilevati tramite un detector a termoconducibilità. Il cromatogramma risultante riporta, in ordine di eluizione, i picchi corrispondenti a N₂, CO₂ ed SO₃. Lo standard di riferimento utilizzato è la sulfonilammide. Dalla composizione percentuale nota dei singoli elementi presenti nello standard, dalle aree dei picchi cromatografico corrispondenti e dal peso dei campioni standard si ricava la costante di calibrazione relativa a ciascun elemento:

$$K = \% * P_S / I_S$$

dove K è la costante di calibrazione, P_S è il peso dello standard e I_S l'area dello standard.

La percentuale di ogni elemento nel campione incognito è calcolata a partire dall'equazione:

$$\% = K * I_C / P_C$$

dove K è la costante ricavata dall'equazione precedente, I_C è l'area relativa al singolo elemento del campione e P_C il peso del campione in mg.

La percentuale di N totale è stata ottenuta mediante CNS Autoanalyser NA 1500 della Fisons. L'accuratezza delle misure di campioni a concentrazione nota è maggiore del 97%.

3.3.5. Misure di Band-Gap: Spettroscopia in Riflettanza Diffusa

Con la tecnica di Spettroscopia in riflettanza diffusa è stato possibile calcolare il Band-Gap di alcuni TiO₂. Nello specifico, la radiazione incidente monocromatica, ottenuta con un reticolo di diffrazione, è inviata sul punto di analisi mediante una fibra ottica. L'intensità della radiazione riflessa è raccolta per mezzo di una *sfera integratrice*. Per eseguire la misura si utilizza uno standard di riferimento *bianco* che presenta riflettanza pari al 99 % (bianco assoluto). I valori di intensità della radiazione riflessa, in termini percentuali, vengono ottenuti in riferimento allo standard bianco assoluto.

Il Band-Gap del TiO₂ è stato determinato usando la tecnica di riflettanza diffusa in trasformata, secondo la teoria di Kubelka-Munk¹⁶⁻¹⁸. Lo strumento fornisce i valori di riflettanza percentuale (R %) del campione in funzione della lunghezza d'onda (λ in nm) della radiazione incidente. Il valore della riflettanza viene convertito nel coefficiente di assorbimento F(R) applicando l'equazione:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R$$

I valori di lunghezza d'onda posso essere convertiti in eV per calcolare con più facilità l'energia del Band-Gap, utilizzando le relazioni:

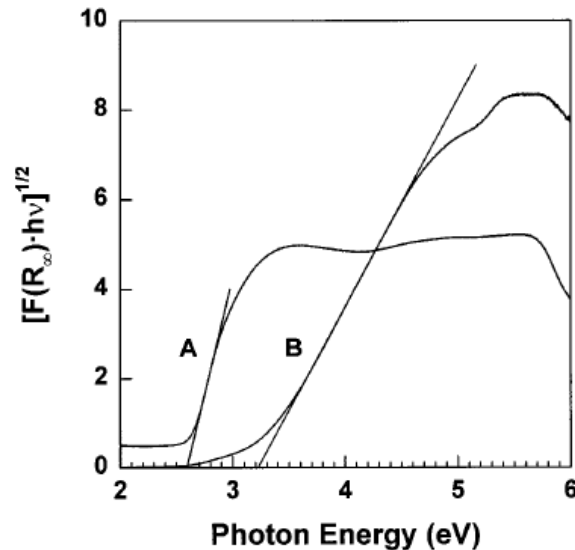
$$E = h \cdot \nu$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

$$E = h \cdot c / \lambda$$

dove h = costante di Plank = 6.626·10⁻³⁴ Js, c = velocità della luce = 2.998·10⁸ ms⁻² e 1eV = 1.602·10⁻¹⁹ J.

Nel grafici viene normalmente riportato F(R)^{0.5} in funzione di hv (eV) e il valore dell'energia del Band-Gap viene calcolato dall'intercetta della tangente alla curva con l'asse delle ascisse¹⁹.



Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando uno spettrofotometro Varian (Cary 5000) dotato di un accessorio per la misura della riflettanza diffusa. Il raggio incidente è stato collimato e la luce riflessa è stata analizzata mediante una sfera di integrazione Spectralon®. Il bianco di riferimento è stato ottenuto mediante un disco di Teflon.

Le misure sono state effettuate presso il dipartimento di Chimica IFM e NIS - Centro di Eccellenza dell'Università di Torino. A tal proposito si ringrazia la dottoressa Giuseppina Cerrato.

4. Risultati e discussione

4.1. Attività

In Figura 2 vengono riportati i risultati della reazione effettuata con luce UV per i campioni sintetizzati. La prima serie corrisponde ai campioni ottenuti per precipitazione con NaOH, ai tre pH_{inv} e alle varie temperature di calcinazione. La seconda serie invece corrisponde ai campioni ottenuti per precipitazione con NH₄OH.

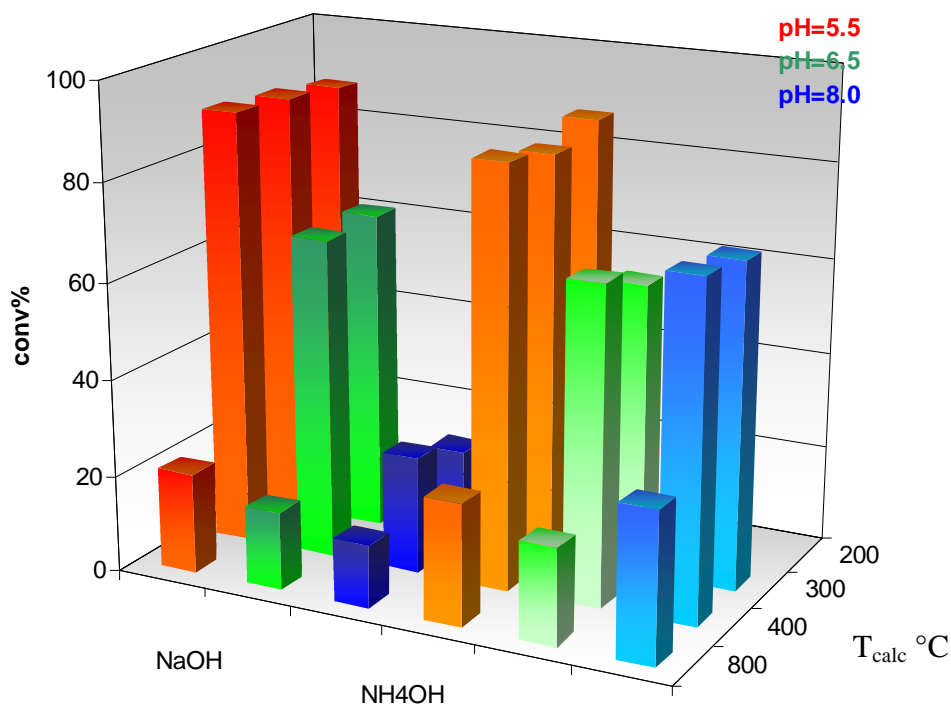


Figura 2. Grafico delle conversioni medie ottenute nella reazione con luce UV

In primo luogo possiamo evidenziare la scarsa attività di tutti i campioni calcinati a 800 °C. I campioni calcinati a temperature inferiori, invece, presentano attività maggiori.

Dall'osservazione della Figura 2 è chiaro che per i campioni preparati usando soda come agente di precipitazione è presente una diminuzione della prestazione catalitica passando da un pH di invecchiamento acido ad uno basico. Per i campioni preparati usando ammoniaca si nota lo stesso andamento, sebbene la diminuzione di attività all'aumentare del pH sia molto meno marcata che nel caso della soda. Anche in questo caso i campioni invecchiati al pH più acido sono i più attivi.

Ad ogni modo a parità di precipitante e di pH di precipitazione non è evidente un'influenza significativa della temperatura di calcinazione nella prestazione catalitica fatta eccezione per i campioni calcinati ad 800°C che in tutte le diverse condizioni di sintesi mostrano una bassa attività.

Questa prima valutazione pertanto ci spinge a concludere che, dal punto di vista preparativo, il miglior pH_{inv} per avere elevata attività fotocatalitica è 5.5 e la miglior temperatura di calcinazione può essere scelta indifferentemente tra i 200 e i 400 °C.

E' da sottolineare che i campioni commerciali ad elevata area superficiale utilizzati per mettere a punto l'impianto e descritti nel capitolo 2 risultano avere un'attività con irraggiamento UV del tutto paragonabile a quella ottenuta con i TiO₂ preparati a pH acido (circa 90 %).

Analogamente in Figura 3 vengono presentati i risultati delle conversioni per la reazione condotta con luce visibile.

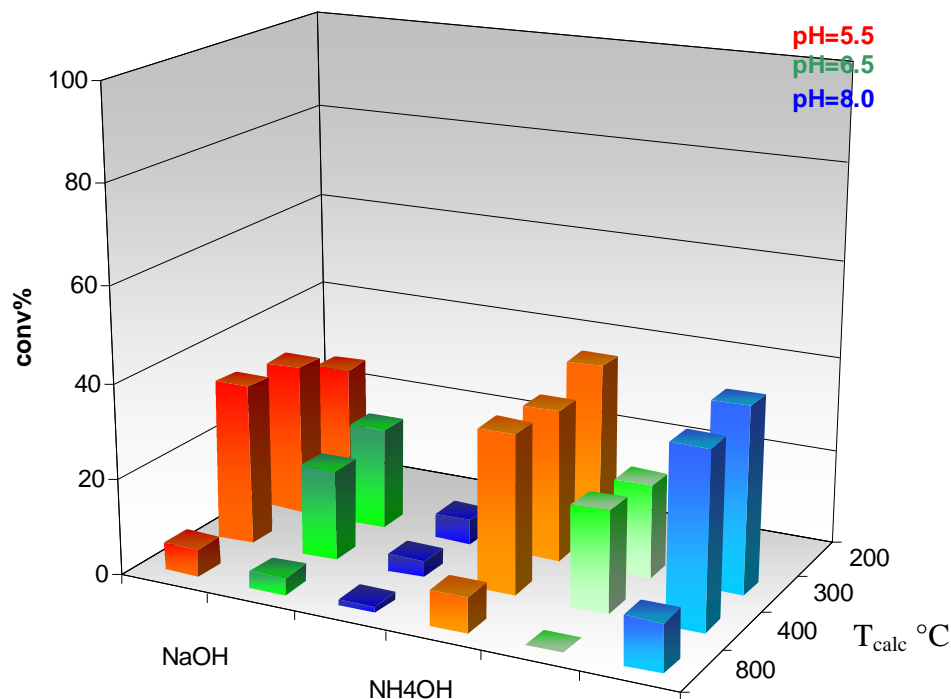


Figura 3. Grafico delle conversioni medie ottenute nella reazione con luce visibile

A conferma di quanto osservato per la reazione con luce UV, tutti i campioni calcinati a 800 °C presentano attività molto scarsa.

I campioni preparati usando soda, anche in questo caso, presentano una diminuzione dell'attività catalitica passando da pH acido a pH basico mentre la temperatura di calcinazione non sembra influire nella prestazione. Si osserva un leggero calo di attività solo alla temperatura di calcinazione più bassa 200 °C. I campioni preparati usando ammoniaca come agente di precipitazione risultano avere un andamento a campana in funzione del pH con buone prestazioni sia in ambiente acido (pH_{inv} 5.5) sia basico (pH_{inv} 8.0). In ogni caso essi risultano più efficienti rispetto alle prestazioni catalitiche riscontrate utilizzando il P25 Degussa come TiO₂ di confronto nelle stesse condizioni la cui conversione risulta essere circa 28 %.

Il comportamento catalitico riscontrato per i materiali preparati è stato valutato in funzione di alcune caratteristiche chimico-fisiche. Abbiamo quindi analizzato i TiO₂ sintetizzati attraverso l'uso di opportune tecniche strumentali.

4.2. Fisisorbimento di N₂

Dal momento che per un catalizzatore eterogeneo l'area superficiale è un aspetto fondamentale ed è un indice significativo della sua efficienza catalitica abbiamo valutato tale proprietà attraverso analisi di fisisorbimento di N₂.

I grafici di Figura 4 riportano l'isoterma di adsorbimento-desorbimento e la distribuzione del diametro medio dei pori di un campione preparato utilizzando ammoniaca come agente precipitante a $pH_{inv} = 5.5$ e calcinato a 300 °C (AT_{5,5}300). Le isoterme dei campioni calcinati a 200 e 400 °C non sono riportate perché del tutto analoghe a quella di AT_{5,5}300. Al contrario, per quanto riguarda i campioni calcinati a 800 °C, le isoterme non sono state riportate in quanto la tecnica impiegata in questo contesto è valida solo per la caratterizzazione di materiali mesoporosi. E' stata comunque determinata l'area superficiale (utilizzando anche la strumentazione BET a punto singolo) ed in tutti i casi è risultata inferiore a 1 m²/g. Pertanto si può concludere che la scarsa attività di questi campioni, sia per la reazione nell'UV che per quella nel visibile, è dovuta principalmente alla loro bassa area superficiale.

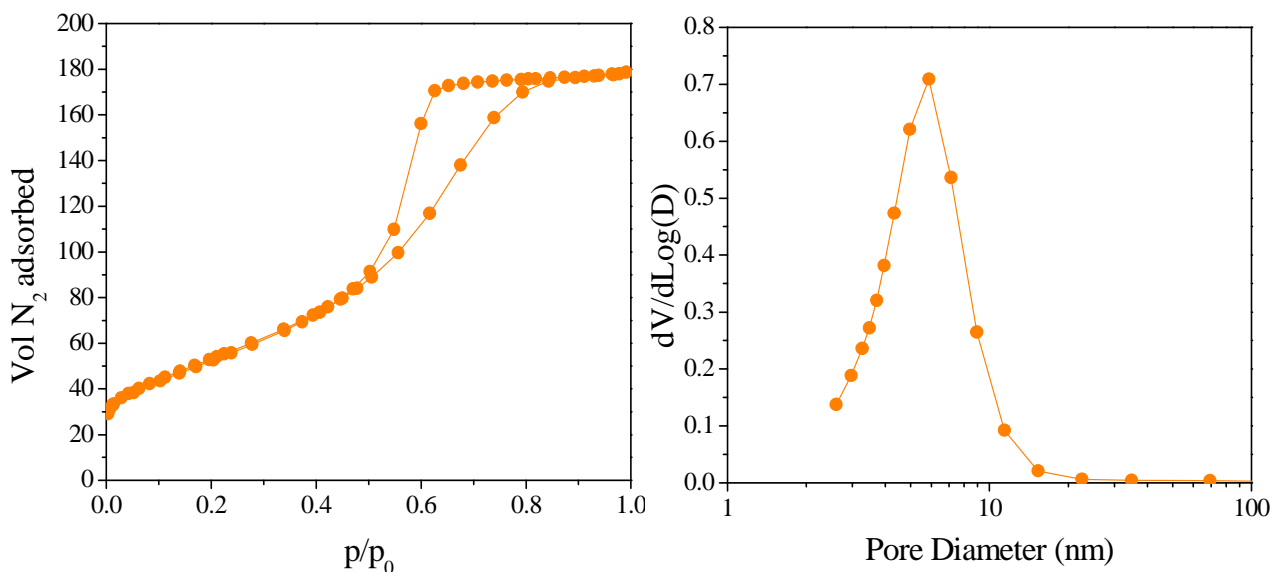


Figura 4. Isoterma di fisisorbimento e distribuzione del diametro medio dei pori del campione AT_{5,5}300

Si tratta di un isoterma di tipo quattro che, secondo la classificazione IUPAC²⁰ denota un sistema mesoporoso, con un elevato volume di N₂ adsorbito che è indice di un'elevata area superficiale elevata (vedi Tabella 2).

TiO ₂ con NaOH	SSA (m ² /g)	Diam. medio pori (nm)	Vol. ads. (ml/g)	TiO ₂ con NH ₄ OH	SSA (m ² /g)	Diam. medio pori (nm)	Vol. ads. (ml/g)
ST _{5,5} 200	256	4.3	0.27	AT _{5,5} 200	255	4.4	0.26
ST _{5,5} 300	146	6.5	0.24	AT _{5,5} 300	192	5.3	0.28
ST _{5,5} 400	111	8.3	0.23	AT _{5,5} 400	160	6.0	0.26
ST _{6,5} 300	126	6.7	0.21	AT _{6,5} 300	165	4.7	0.21
ST _{6,5} 400	98	8.7	0.22	AT _{6,5} 400	118	5.5	0.18
ST _{8,0} 300	126	4.9	0.14	AT _{8,0} 300	165	4.8	0.21
ST _{8,0} 400	104	5.7	0.14	AT _{8,0} 400	103	6.6	0.19

Tabella 2. Valori di Area Superficiale e diametro medio dei pori per TiO₂ preparati con soda (S) o ammoniacca (A) e calcinati a varie temperature.

Come si può notare, tutti i campioni presentano un'area superficiale superiore a 100 m²/g, a riprova dell'efficacia della metodica preparativa utilizzata nel massimizzare una delle caratteristiche più importanti che questo tipo di materiale deve possedere. In particolare si può osservare che i campioni ottenuti a pH_{inv} 5.5 presentano i valori più alti. Analizzando in modo più approfondito la forma dell'isoterma, è possibile notare come essa fornisca un'indicazione del tipo di pori presenti nel materiale: in tutti i campioni la forma dell'isteresi è di tipo uno (vedi descrizione presente nel capitolo 2, paragrafo 2.3.1.), pertanto si può ritenere che il materiale sia costituito da pori di forma cilindrica o da aggregati di particelle di forma sferoidale di dimensioni regolari. Calcolando la distribuzione delle dimensioni medie dei pori mediante il metodo BJH, infatti, otteniamo una curva di distribuzione unimodale in tutti i casi, con dimensioni medie dei pori comprese tra 4.3 - 8.3 nm.

Inoltre, in Figura 5 è mostrata la correlazione tra i valori di area superficiale e i parametri di sintesi.

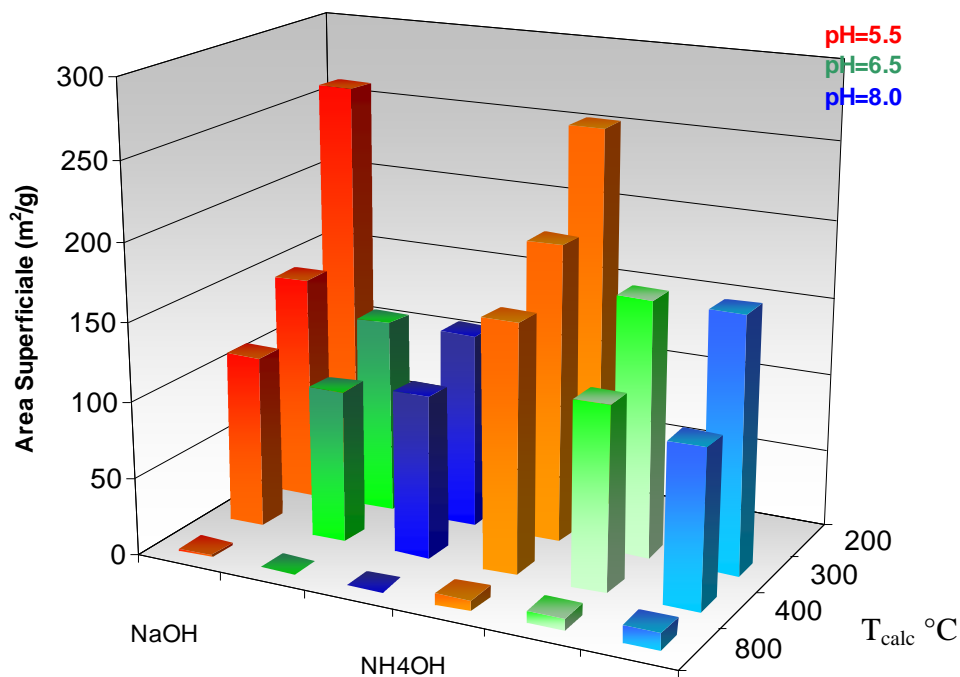


Figura 5. Area superficiale a confronto con i parametri di sintesi

Il grafico conferma l'influenza della temperatura di calcinazione sull'area superficiale ed evidenzia la progressiva diminuzione di quest'ultima all'aumentare della temperatura del trattamento termico, con un conseguente collasso della porosità e una drastica perdita di area superficiale per i campioni calcinati a 800 °C. E' inoltre possibile osservare che esiste un "trend" tra il pH_{inv} e l'area superficiale. Il pH di preparazione infatti, sembra avere un effetto non soltanto sulle proprietà di carica superficiale, ma anche sulla dimensione degli aggregati che si formano, con una conseguente diminuzione dell'area superficiale per pH basici, come confermato anche dalla letteratura²¹.

Per quanto riguarda il tipo di agente precipitante si nota come i campioni ottenuti per precipitazione con NH₄OH presentino generalmente valori di area superficiale più elevati rispetto ai campioni ottenuti per precipitazione con NaOH. Da evidenziare, inoltre, che i campioni precipitati con soda a pH_{inv} = 8.0 e calcinati a 300 e 400 °C, pur presentando elevata area superficiale, non mostrano buoni valori di attività né in condizioni UV né con luce visibile.

I soli dati di area superficiale non bastano quindi a giustificare l'andamento di attività dei catalizzatori preparati. In particolare, vista l'importanza della fase cristallina nel processo fotocatalitico^{22,23}, sono stati esaminati i dati XRD.

4.3. Analisi XRD

Di seguito sono riportati i diffrattogrammi dei campioni più significativi. I campioni calcinati ad 800 °C non sono riportati perché non interessanti dal punto di vista catalitico. Si è deciso inoltre di non riportare in figura i diffrattogrammi dei campioni calcinati a 300 °C poiché simili a quelli dei campioni calcinati a 400 °C. In particolare in Figura 6 sono riportati i profili di diffrazione dei campioni precipitati utilizzando soda o ammoniaca a pH_{inv} acido e basico.

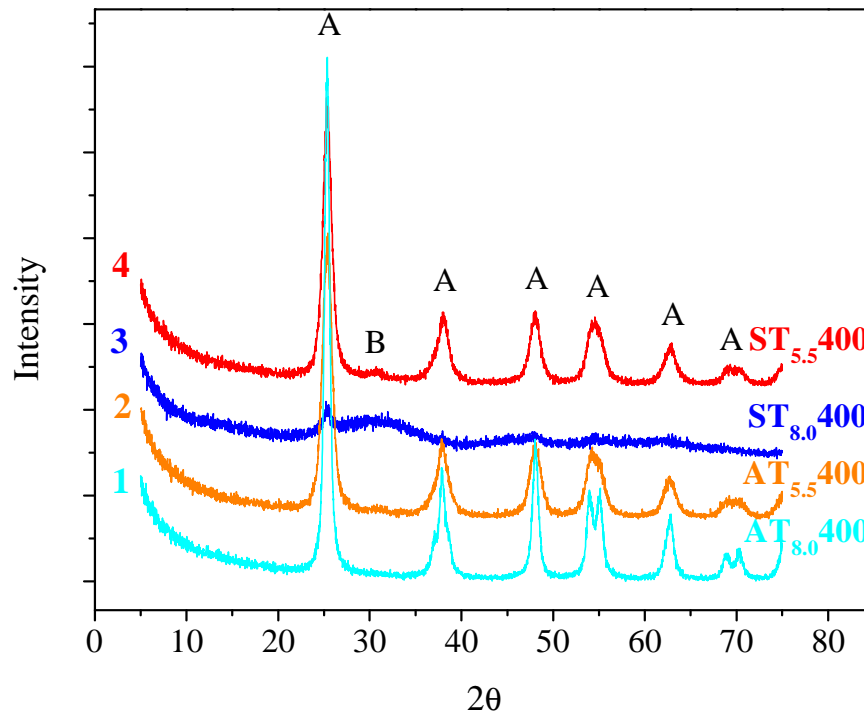


Figura 6. Diffrattogrammi XRD dei campioni calcinati a 400 °C

In tutti i campioni preparati usando ammoniaca come agente di precipitazione è osservabile la presenza della sola fase anatasio (vedi curve 1 e 2). In particolare, per i campioni invecchiati a pH_{inv} 5.5 le dimensioni dei cristalliti sono comprese in un ristretto intervallo compreso tra 5 e 6 nm, mentre a pH_{inv} 8.0 si osserva un incremento di queste con spostamento verso dimensioni comprese tra gli 8 e 10 nm. Tali dati sono in accordo con quanto osservato da Sakhivel¹⁴, per cui un aumento del pH_{inv} porterebbe ad un aumento delle dimensioni dei cristalliti oltre che a una diminuzione dell'area superficiale (come riportato nel paragrafo precedente) per rapida idrossilazione delle particelle in crescita.

Nel caso del campione preparato a pH_{inv} 8.0 per precipitazione con NaOH (ST_{8.0}400), il diffrattogramma non presenta picchi cristallografici caratteristici attribuibili a una determinata fase cristallina (vedi curva 3). La bassa attività di questo materiale può essere quindi attribuita alla scarsa cristallinità dello stesso. E' noto infatti che ad una disomogeneità del materiale è associato un alto

numero di imperfezioni superficiali che ne abbassano la resa quantica, agendo esse stesse da siti per la ricombinazione di carica, come riportato da alcuni studi scientifici²⁴. Come riportato sopra, invece, il campione ottenuto al medesimo pH_{inv} per precipitazione con NH₄OH (AT_{8,0}400) conserva ancora la fase cristallina anatasio, e questo dato potrebbe essere spiegato con un effetto dovuto al tipo di agente precipitante, che ne favorisce la cristallinità.

Per quanto concerne il campione ottenuto per precipitazione con NaOH (ST_{5,5}400), i diffrattogrammi rivelano una composizione di due fasi, in particolare 14 % brookite (sigla B) e 86 % anatasio (sigla A). Il fatto che questi campioni non presentino una fase pura come nel caso dei campioni ottenuti per precipitazione con NH₄OH, potrebbe giustificare la minor attività di questi campioni per la reazione condotta nel visibile.

Quindi riassumendo possiamo concludere che da caratterizzazione XRD sembra che l'utilizzo dell'ammoniaca come agente di precipitazione durante la sintesi del TiO₂ influisca sia sulla formazione di una singola fase cristallina sia sulla stabilizzazione della cristallinità durante la calcinazione.

4.4. Analisi HRTEM

Un ulteriore conferma del buon grado di cristallinità dei campioni preparati viene fornita dalle analisi di microscopia elettronica in trasmissione (Figura 7)

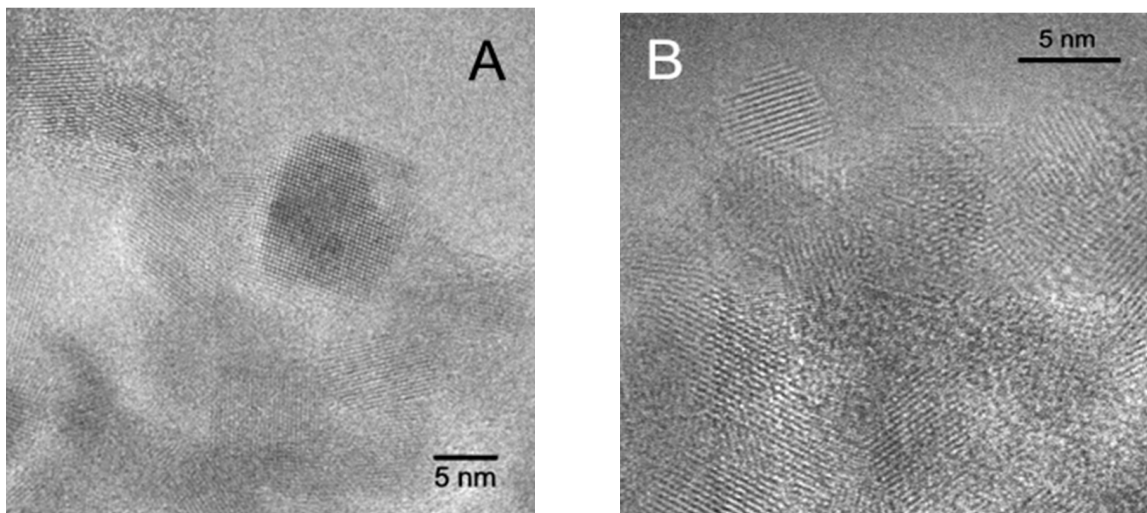


Figura 7. Immagini HRTEM dei campioni (A) ST_{5,5}300 e (B) AT_{5,5}300

Vengono riportate soltanto due microscopie relative a campioni calcinati a 300 °C. Si nota come i campioni preparati con ammoniaca (Figura 7B) mostrino particelle più definite. Le immagini HRTEM inoltre evidenziano un'elevata cristallinità di entrambi i campioni; si notano le frange di

diffrazione generate dalla presenza nel reticolo di piani con bassi valori di indici di Miller, hkl. Un'analisi dettagliata della distanza tra le frange ($d = 0.357$ nm) porta all'identificazione della maggior parte dei piani cristallini esposti (101) appartenenti alla fase polimorfica anatasio (ICDD PDF n 21-1272). A differenza del campione preparato con soda, quello precipitato con ammoniaca mostra piani ben distinti e quindi una più elevata cristallinità.

Attraverso le analisi morfologico-strutturali utilizzate siamo stati quindi in grado comprendere il comportamento catalitico di alcuni campioni. Per quanto riguarda l'attività nell'UV, elevati valori di area superficiale e alto grado di cristallinità sono sufficienti per garantire buone performance fotocatalitiche. Nel caso della reazione condotta con luce visibile, tali caratteristiche non sono sufficienti per spiegarne il comportamento. I campioni preparati con ammoniaca a $\text{pH}_{\text{inv.}} 8.0$ si sono dimostrati particolarmente attivi rispetto gli analoghi campioni sintetizzati con soda.

E' noto che l'utilizzo di NH₄OH in fase di sintesi porta a TiO₂ addizionati con azoto, la cui funzione drogante è ben conosciuta^{9,10}.

Per questo motivo ci siamo focalizzati sulla determinazione della quantità di azoto presente e sull'influenza di questo sulla morfologia e attività dei TiO₂ preparati.

4.5. Analisi elementare

Una conferma dell'effettiva presenza di azoto nei campioni preparati con ammoniaca ci viene fornita dalle misure di analisi elementare.

In Tabella 3 viene riportata la percentuale di azoto misurata per i catalizzatori calcinati a 400 °C.

CAMPIONI	% N
ST _{5,5} 400	<0.01
ST _{8,0} 400	<0.01
AT _{5,5} 400	0.35
AT _{8,0} 400	0.33
P25 Degussa	0.04
Kronos 7000	0.01

Tabella 3. Analisi elementari effettuate su campioni calcinati a 400 °C e confronto con P25 e Kronos 7000

E' rilevante evidenziare che i campioni maggiormente attivi nel visibile, in particolare AT_{5,5}400 e AT_{8,0}400 possiedono una percentuale di azoto residuo pari allo 0.35 - 0.33 %. La presenza di tale elemento è attribuibile all'agente precipitante, dal momento che risulta praticamente assente nei campioni preparati con NaOH.

Per confronto viene riportata anche la quantità di azoto rilevata per un campione commerciale a bassa area superficiale, P25 Degussa, e di un TiO₂ attualmente venduto per reazioni nel visibile, Kronos 7000. Come si può notare la quantità di azoto in tali campioni è trascurabile e questo può spiegare la moderata attività del P25. Per quanto riguarda il campione Kronos 7000 invece, non è possibile ricondurre la sua elevata efficienza fotocatalitica nella reazione di ossidazione di NO con luce visibile (conversione circa 56 %) alla presenza di azoto; tale comportamento va infatti giustificato con la presenza di un altro elemento drogante, il carbonio, come suggerito dal brevetto KRONOS International²⁵.

4.6. Misure di Band-Gap

La presenza dell'azoto osservata attraverso analisi elementare viene confermata anche da una modifica elettronica rilevata con misure di riflettanza diffusa. In Figura 8 vengono riportati gli spettri ottenuti per il TiO₂ commerciale P25 Degussa (a) e per alcuni TiO₂ preparati per precipitazione.

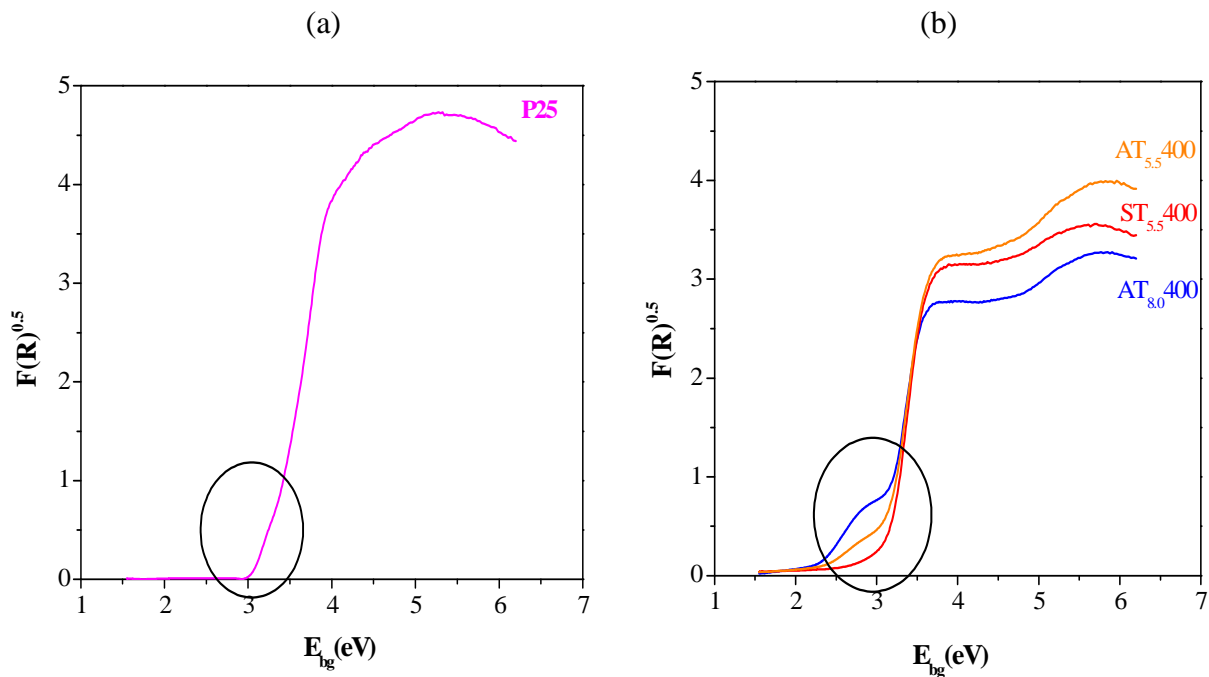


Figura 8. Spettri di Riflettanza diffusa per **P25 Degussa** (a) e TiO₂ precipitati con soda **ST_{5,5}400** e ammoniaca **AT_{5,5}400** e **AT_{8,0}400** (b)

Per chiarezza è stato scelto di rappresentare gli spettri in trasformata di Kubelka-Munk in funzione dell'energia in eV. Per il campione commerciale l'energia del Band-Gap calcolata dall'intercetta sull'asse delle ascisse della tangente alla curva risulta essere circa 3.1 eV. Tale valore è in accordo con i dati di letteratura²⁶. Infatti il P25 risulta essere composto in parte da anatasio ($E_{bg} = 3.2$ eV) e in parte da rutilo ($E_{bg} = 3.0$ eV) e quindi il valore di energia intermedio trovato è giustificato anche dai dati cristallografici.

Per quanto riguarda invece i dati ottenuti per i campioni sintetizzati per precipitazione, notiamo alcune differenze. Il campione preparato con soda (*ST_{5,5}400*) mostra una curva senza alcuna variazione di pendenza e il valore dell'energia del Band-Gap per questo campione è circa 3.2 eV. Questo valore è in pieno accordo con la natura cristallina del campione. Si tratta infatti di un TiO₂ composto prevalentemente da anatasio con una piccola percentuale di brookite²⁷ e con un buon grado di cristallizzazione (vedi profilo XRD in Figura 6). Per i campioni preparati con ammoniaca invece, si nota un andamento diverso della curva in prossimità dell'asse delle ascisse. In particolare il cambiamento di pendenza è più accentuato per il campione precipitato a pH 8.0. Tale comportamento è sicuramente indice dell'avvenuto drogaggio con azoto con inserimento di atomi di N all'interno del reticolo del TiO₂. Questo influenza il valore dell'energia del Band-Gap abbassandola a valori di energia inferiori a 3.0 eV.

Insieme ai risultati delle analisi ottenuti nelle caratterizzazioni morfologico-strutturali riportate nei paragrafi precedenti, ossia elevata area superficiale, elevato grado di cristallizzazione e fase cristallina 100 % anatasio, i tali dati di analisi elementare e di energia di Band-Gap spiegano la buona attività fotocatalitica nel visibile dei catalizzatori preparati.

4.7. Confronto con campioni commerciali

Per concludere riportiamo un confronto tra i dati di attività ottenuti utilizzando i campioni commerciali a nostra disposizione (e già descritti nel capitolo 2) e quelli ottenuti per una serie di TiO₂ preparati secondo la metodologia descritta in questo capitolo. In Figura 9 sono riportati gli andamenti della conversione % di NO con luce UV in funzione dell'area superficiale.

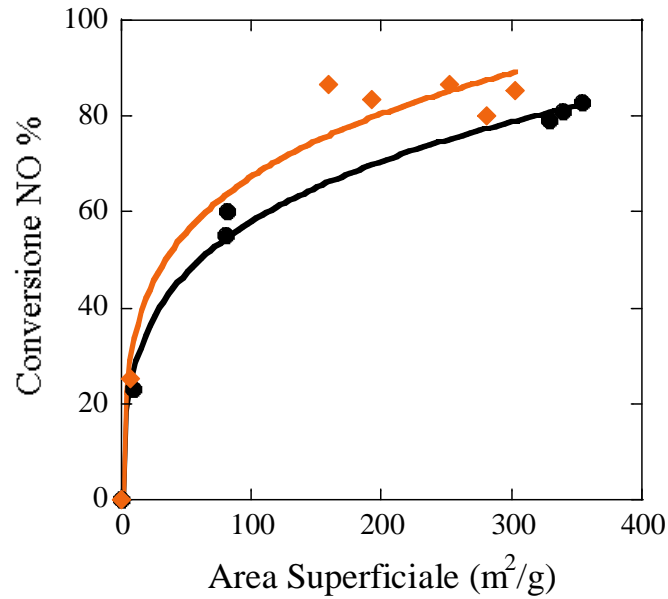


Figura 9. Correlazione tra area superficiale e attività per TiO₂ commerciali (curva nera) e serie AT_{5.5} (curva arancione)

Si può notare che l'andamento delle due curve è molto simile, ma i valori di attività ottenuti utilizzando i campioni preparati secondo la metodologia di precipitazione messa a punto da noi sono più elevati. Inoltre, da un'analisi più accurata, è possibile osservare che per TiO₂ con aree superficiali superiori a 150 m²/g si hanno le stesse performance catalitiche dei campioni commerciali ad elevata area superficiale (300 m²/g). I motivi di questo comportamento sono da ricercarsi ancora una volta nel buon grado di cristallinità dei nostri campioni (vedi Figura 10), a differenza dei TiO₂ commerciali ad alta area superficiale.

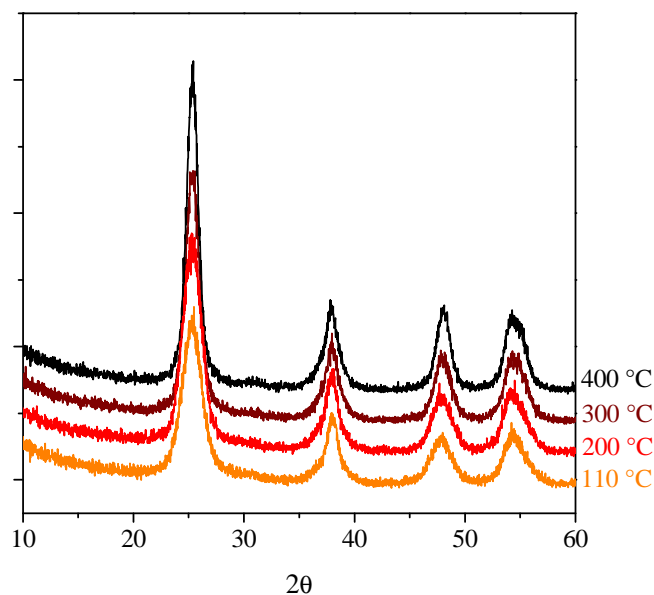


Figura 10. Diffratogrammi XRD di TiO₂ calcinati a varie temperature

5. Conclusioni

In questo capitolo è stata riportata la messa a punto di una metodologia di sintesi per la preparazione di diverse tipologie di biossido di titanio e la scelta di opportune variabili allo scopo di ottenere un catalizzatore attivo nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO ad NO₂. In modo particolare abbiamo cercato di realizzare un sistema catalitico che fosse attivo nella maggior parte dello spettro solare, sia UV che visibile. A questo scopo, è stato deciso di utilizzare una procedura sintetica semplice e versatile come la precipitazione da un precursore salino di titanio, nel nostro caso ossisolfato di titanio. E' stata valutata l'influenza di vari parametri operativi, tra cui il tipo di agente precipitante (soda o idrossido di ammonio), il pH di invecchiamento (scegliendo tra acido ~5.5, neutro ~6.5 e basico ~8.0) e la temperatura di calcinazione (in un range compreso tra 200 °C e 800 °C). La valutazione dell'attività fotocatalitica ha evidenziato come i campioni preparati utilizzando ammoniaca piuttosto che soda fossero più attivi e presentassero un'area superficiale superiore. Inoltre è stato verificato come il pH di precipitazione lievemente acido (5.5) abbia anch'esso un'influenza positiva sull'ottenimento di materiali con una buona attività nel campo dell'UV. E' stato inoltre osservato sia tramite caratterizzazione XRD sia HRTEM che, come atteso, i campioni migliori sono quelli che presentano come unica fase cristallina anatasio e un buon grado di cristallinità. Nel caso invece della reazione condotta con luce visibile, la buona attività di tutti i campioni preparati con ammoniaca ai tre valori di pH_{inv} considerati fa supporre un'influenza della base sulle caratteristiche del TiO₂ preparato. Proprio attraverso la metodologia di preparazione dei campioni infatti è stato possibile ottenere TiO₂ in cui è presente una certa quantità di azoto che funge da drogante aumentandone l'efficienza.

Sulla base di considerazioni riguardanti le proprietà morfologiche (area superficiale, fase cristallina e dimensione delle nanoparticelle) e quelle elettroniche (energia di Band-Gap) si può stabilire che l'approccio sintetico migliore è quello che prevede l'uso di ammoniaca come agente precipitante, ad un pH_{inv} acido e una temperatura di calcinazione relativamente bassa (scelta indifferentemente tra 200 e 400 °C).

6. Bibliografia

¹ S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, S. Gialanella, C. Pirola, V. Ragaini, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13222-13231.

² H. Kominami, J.-I. Kato, S.-Y. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal. A*, 144 (1999) 165-171.

-
- ³ S.-T. Oh, J.-S. Choi, H.-S. Lee, L. Lu, H.-H. Kwon, I. K. Song, J. J. Kim, H.-I. Lee, *J. Mol. Catal. A*, 267 (2006) 112-119.
- ⁴ K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7781-7787.
- ⁵ S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafa, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovskyc, N. Petrova, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1709-1716.
- ⁶ A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yeu, C.K. Chan, *J. Catal.*, 192 (2000) 185-196.
- ⁷ Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10871-10878.
- ⁸ G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, *S. Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 519-524.
- ⁹ K.M. Parida, B. Naik, *J. Colloid Interface Sci.*, 333 (2009) 269-276.
- ¹⁰ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483-5486.
- ¹¹ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- ¹² S. Zhang, L. Song, S. Zhang, D. Sun, B. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 97 (2009) 199-205.
- ¹³ K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photoc. Photob. A: Chem.*, 170 (2005) 177-179.
- ¹⁴ S. Sakthivel, M.C. Hidalgo, D.W. Bahnemann, S.U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelphol, *Appl. Cat. B: Env.*, 63 (2006) 31-40.
- ¹⁵ *Appunti di lezione corso di laboratorio di chimica industriale 2*, M. Signoretto, A.A. 2006-2007.
- ¹⁶ A.B. Murphy, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (2007) 1326-1337.
- ¹⁷ P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601.
- ¹⁸ P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448-457.
- ¹⁹ D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 630-640.
- ²⁰ IUPAC Recommendation, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- ²¹ U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. And Photob. C: Photoch. Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- ²² A. Mills, G. Porter, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 78 (1982) 3659-3669.
- ²³ R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid-State Chem.*, 92 (1991) 178-190.
- ²⁴ Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B: Environm.*, 26 (2000) 207-215.
- ²⁵ J. Orth-Gerber et al., U.S. Patent, US 20050226761(2005).
- ²⁶ K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, Giridhar Madras, *Langmuir*, 20 (2004) 2900-2907.
- ²⁷ Shang-Di Mo, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 13023-13032.

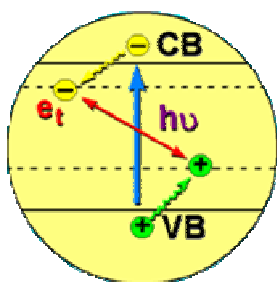
CAPITOLO 5

Drogaggio di TiO₂ con non metalli

1. Introduzione

Come già riportato nel capitolo 1, l'aspetto più svantaggioso dell'uso del biossido di titanio come fotocatalizzatore per l'abbattimento di inquinanti atmosferici è la necessità di dover utilizzare luce UV dato l'elevato Band-Gap del semiconduttore. Dal momento che la radiazione UV costituisce solo il 5 % dello spettro elettromagnetico solare, sono state studiate tecniche di modifica del TiO₂ al fine di promuoverne l'attività anche in condizioni di irraggiamento ad energia inferiore. Tali modifiche durante la sintesi del catalizzatore riguardano preferenzialmente il drogaggio del biossido di titanio con altri elementi. L'aggiunta di queste sostanze permetterebbe infatti una riduzione del Band-Gap.

Tra le metodologie che posso esser prese in considerazione troviamo l'aggiunta di metalli di transizione (ad esempio V, Cr, Mn, Fe, Ni, ...) e solfuri metallici (ad esempio CdS, PbS, CdSe, ...) che portano alla formazione di bande intermedie all'interno del band-gap del semiconduttore. Esse



fungono quindi da “gradini” tra la banda di valenza e la banda di conduzione, espandendo il range di utilizzo del materiale anche nel range della luce visibile¹. Purtroppo, tali elementi sono instabili e talvolta tossici, soprattutto in ambiente acquoso. Il drogaggio con non-metalli (ad esempio N, C, S and P) invece, sembra essere meno dannoso dal punto di vista dell'impatto ambientale. La modifica in fase di sintesi con non-metalli

porta alla diminuzione dell'energia del Band-Gap del semiconduttore attraverso una vera e propria modifica del reticolo cristallino². Sembra infatti che gli atomi degli elementi aggiunti vadano a sostituire alcuni ossigeni del reticolo ($\text{TiO}_{2-x}\text{Z}_x$ dove $Z = \text{N, C, S, P..}$). Il drogaggio con azoto è già stato affrontato nel capitolo 4 e ne abbiamo già valutato le modalità di introduzione³ e gli effetti benefici sull'efficienza catalitica, come riscontrato anche in letteratura⁴⁻⁷

Per quanto concerne il drogaggio con lo zolfo, ad oggi in letteratura sono presenti solo un numero limitato di articoli. In particolare viene preso in considerazione l'effetto dell'impregnazione con acido solforico su idrossidi di titanio preparati via sol-gel⁸ o biossidi di titanio commerciali, oppure l'effetto di opportuni additivi come la tiourea⁹ e tioacetammide¹⁰ in fase di sintesi. Da studi effettuati su $\text{TiO}_2 + \text{S}$, è stato riscontrato che l'aggiunta di zolfo ha un effetto positivo sulle proprietà morfologiche del biossido di titanio durante i trattamenti termici ad alta temperatura

stabilizzando la fase anatasio¹¹ ed evitando la sinterizzazione termica che porta al collasso dei pori e alla drastica diminuzione dell'area superficiale.

Anche il drogaggio con carbonio aumenta l'attività fotocatalitica del materiale finale per riduzione del Band-Gap in modo analogo all'azoto^{12,13}. Il carbonio può essere introdotto nella struttura del catalizzatore finale in svariati modi: o attraverso un'aggiunta di questo elemento in fase di sintesi, ad esempio partendo da un precursore contenente carbonio come un alcossido di titanio¹⁴ oppure attraverso un mescolamento meccanico di carbone attivo. Purtroppo quest'ultima tecnica porta spesso a disomogeneità dei campioni e quindi a scarsa riproducibilità dei dati di attività. Comunque ad oggi non è ancora stata messa a punto una procedura sintetica che permetta di controllare con precisione la percentuale di carbonio introdotta.

2. *Scopo*

L'obiettivo che ci siamo preposti è quello di incrementare l'attività fotocatalitica del biossido di titanio attraverso il drogaggio con non-metalli. A questo scopo la metodica di sintesi sviluppata nel capitolo 4 è stata opportunamente modificata per ottenere biossidi di titanio drogati con quantità modulate di zolfo e carbonio e mantenendo una certa quantità di azoto già presente. La loro efficienza catalitica è stata valutata nell'ossidazione dell'NO in condizioni di irraggiamento con luce visibile. Ci siamo inoltre occupati della messa a punto di un metodo veloce ed economico per la determinazione della quantità di carbonio nei catalizzatori drogati da noi preparati.

3. *Parte Sperimentale*

3.1. *Sintesi dei campioni*

I campioni sono stati preparati tutti effettuando opportune modifiche alla sintesi di un campione preparato con ammoniaca come agente di precipitazione e invecchiato a pH = 5.5 e che ha dato buone prestazioni nel visibile (*AT_{5,5}200* o *AT_{5,5}400*)

3.1.1. **TiO₂ + S**

Solfati del precursore

Per quanto riguarda la sintesi dei campioni drogati con solfati, è stato scelto di sfruttare la quantità di ioni residui sul Ti(OH)₄ dopo precipitazione. Dal momento che il precursore di titanio utilizzato è TiOSO₄, è ipotizzabile che parte dei solfati presenti in soluzione durante la

precipitazione rimangano sul solido dopo filtrazione. E' necessario infatti lavare ripetutamente la pasta di titanio per ottenere un campione completamente esente da tali ioni residui. Sulla base di queste ipotesi abbiamo quindi preparato una serie di TiO₂ utilizzando la metodologia già riportata nel capitolo precedente e riassunta brevemente in Figura 1, ma modificata in modo da modulare la percentuale di solfati presente.

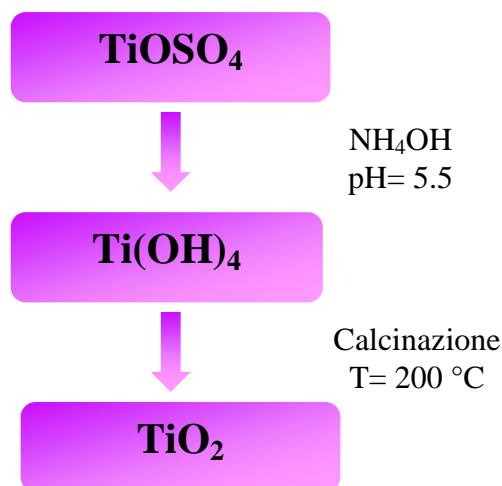


Figura 1. Schema di sintesi di AT_{5,5}200

Reagenti

TiOSO₄•H₂O•H₂SO₄, Aldrich

NH₄OH, Riedel-de-Haen, soluzione 9M

Procedura sperimentale

Con procedimento analogo a quello descritto nel capitolo 4, è stato preparato l'idrossido di titanio per precipitazione da TiOSO₄ con NH₄OH a pH_{inv.} 5.5 (AT_{5,5}). Al termine della fase di invecchiamento a 60 °C, il precipitato è stato filtrato e infine lavato su un gooch da 500 mL con aliquote d'acqua diverse da campione a campione al fine di modulare la quantità di solfati residua sulla pasta di Ti(OH)₄. I vari campioni ottenuti sono stati essiccati e calcinati a 200 °C come descritto nel capitolo 4 (paragrafo 3.1.).

Per determinare la presenza di solfati dopo calcinazione, sui campioni di TiO₂ preparati sono state effettuate analisi di cromatografia ionica (IEC).

Introduzione dei solfati sull'idrossido

Il drogaggio del TiO₂ con ioni SO₄⁼ è stato effettuato utilizzando un'altra metodologia di sintesi. L'idrossido di titanio AT_{5,5} è stato lavato accuratamente dopo invecchiamento per eliminare

completamente i solfati residui derivanti dal precursore di titanio. In seguito il solido viene solfatato i) per impregnazione a secco¹⁵ o ii) per impregnazione a umido con H₂SO₄ come descritto da Colòn et al.^{16,17}.

L'impregnazione a secco è una tecnica che consiste nel mettere a contatto il solido con il minimo volume necessario di soluzione impregnante per riempire i pori e per bagnare la superficie esterna. Il volume della soluzione da utilizzare si calcola dal prodotto della porosità del solido espressa in mL/g che viene ricavata da misure di porosità in acqua, e della quantità di solido da impregnare espressa in g (porosità misurata: 650 µL/g).

L'impregnazione a umido con H₂SO₄ prevede la sospensione dell'idrossido in un eccesso di soluzione di acido, nella quale sono presenti una determinata quantità di ioni solfato tali da “scambiare” con il solido.

Reagenti

TiOSO₄•H₂O•H₂SO₄, *Aldrich*

NH₄OH, *Riedel-de-Haen*, soluzione 9M

(NH₄)₂SO₄, *Merck*

H₂SO₄, *Sigma-Aldrich*

Procedura sperimentale

Circa 5 g di idrossido di titanio preparato come precedentemente descritto utilizzando ammoniaca come agente precipitante e pH_{inv} = 5.5 sono stati impregnati a secco con 48 mg di (NH₄)₂SO₄ sciolti in 3.26 ml di H₂O, in modo da ottenere il 1.0 % w/w di solfati rispetto al peso dell'ossido. Dopo essiccamento a 110 °C per 20 ore, i campioni sono stati calcinati in aria (flusso 30 mL/min) per 4 h a 400 °C.

Per quanto riguarda i campioni impregnati a umido con acido solforico, la sospensione di idrossido di titanio (circa 5 g di solido in 21 µl H₂SO₄ e 10 ml di H₂O distillata) viene lasciata in agitazione per qualche minuto e poi fatta riposare per circa 2 ore per permettere la solfatazione. Viene quindi filtrata su carta da filtro ed essiccata a 110 °C per 20 ore. In seguito i campioni vengono calcinati in modo analogo ai precedenti.

Il contenuto effettivo di solfati dei campioni di TiO₂ preparati è stato determinato attraverso analisi di cromatografia ionica (IEC).

3.1.2. TiO₂ + C

Il drogaggio con carbonio C è stato effettuato utilizzando alcuni reagenti presenti nella procedura di sintesi descritta nel brevetto KRONOS International¹⁸. Il TiO₂ Kronos 7000 è un campione di riferimento nelle reazioni fotocatalitiche con luce visibile per molte aziende del settore e, come è noto, la sua attività deriva dal drogaggio con carbonio. Per questo motivo abbiamo deciso di sintetizzare una serie di TiO₂ drogati con C e paragonare la loro attività con questo riferimento.

In particolare abbiamo utilizzato come “fonte di carbonio” un opportuno composto organico, nel nostro caso acido succinico, che è stato introdotto dopo l’essiccazione di un campione preparato per precipitazione con ammoniaca.

Reagenti

Ti(OH)₄ da precipitazione con NH₄OH a pH_{inv} 5.5 (AT_{5.5})

Acido Succinico HOOC-CH₂CH₂-COOH, *Sigma-Aldrich*

NH₄OH soluzione 9M, *Riedel-de-Haen*

Procedura sperimentale

Con procedimento analogo a quello descritto nel capitolo 4, è stato preparato l’idrossido di titanio per precipitazione da TiOSO₄ con NH₄OH a pH_{inv} 5.5 (AT_{5.5}). Dopo essiccazione in stufa a 110 °C, in un pallone da 50 mL sono stati introdotti 5 g di polvere di idrossido e un volume di acqua pari a 15 ml (il contenuto percentuale in peso di idrossido deve essere il 25 % rispetto al volume totale¹⁸).

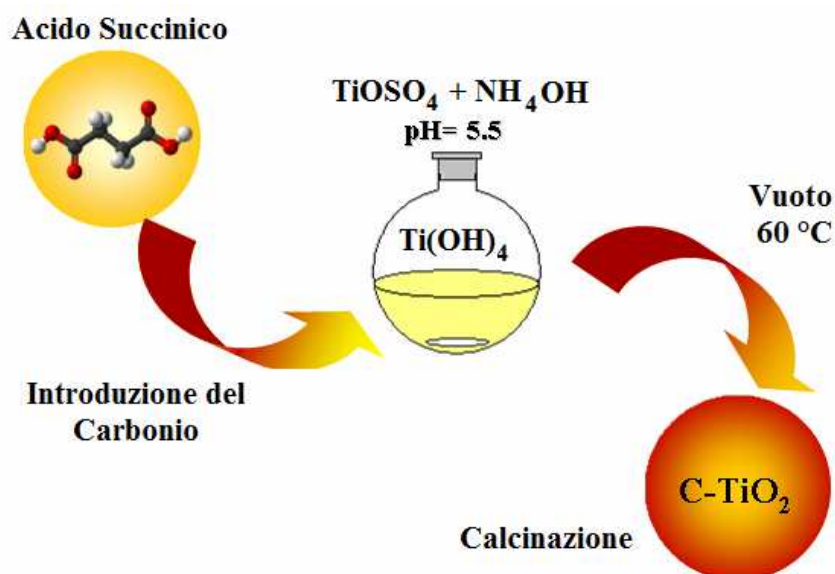


Figura 2. Drogaggio con Carbonio

Il sistema è stato posto su rotavapor, immerso in un bagno termostato a 60 °C e agitato per alcuni minuti. Successivamente è stata introdotta una quantità di acido succinico variabile, in modo tale che il rapporto percentuale teorico in peso acido succinico/Ti(OH)₄ vari tra 12 e 2 %. Il sistema è stato lasciato agitare a 60 °C per 30 minuti per decomporre l'acido. Il solvente viene quindi eliminato in vuoto e il solido ottenuto viene essiccato in stufa a 110 °C per 20 ore. Al fine di individuare la miglior temperatura di calcinazione, ovvero quella che consente di evitare la completa ossidazione del C a CO₂, è stata eseguita un'analisi TPO (ossidazione in temperatura programmata). E' stato infine scelto di calcinare tutti i campioni preparati a 250 °C per 2 ore.

I campioni sono stati denominati %C-TiO₂, dove %C è la percentuale di carbonio residuo dopo calcinazione.

3.2. Test di attività nel visibile

I test di attività sono stati condotti con il sistema descritto nel capitolo 2 (*Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per test di ossidazione di NO in fase gas*). La quantità di TiO₂ utilizzata è 50 mg (pressata, frantumata e setacciata 0.2-0.3 mm) e la concentrazione di NO/aria alimentata al reattore è di 100 ppb con una portata totale alimentata al reattore pari a 1000 ml/min. Il sistema è equipaggiato con una lampada a fluorescenza (Philips WW 827 14W) e l'irradianza misurata in prossimità del letto catalitico è di circa 7.5 W/m².

3.3. Caratterizzazioni

Sui campioni preparati sono state effettuate alcune caratterizzazioni come il Fisisorbimento di N₂ e la Diffrazione a raggi X per valutare l'eventuale modifica delle proprietà morfologico-strutturali dei materiali sintetizzati e l'Analisi elementare per determinare la quantità di carbonio presente nei catalizzatori. La metodologia impiegata per effettuare tali misure è stata descritta nei capitoli precedenti ed è stata eseguita nel medesimo modo.

Inoltre per i campioni solfatati la quantità di ioni droganti è stata determinata attraverso analisi di cromatografia ionica.

3.3.1. Determinazione della quantità di solfati tramite IEC

La determinazione quantitativa del tenore di solfati è stata realizzata tramite cromatografia a scambio ionico (IEC) secondo la metodologia riportata in letteratura¹⁹. Dopo essiccamento in stufa a 110 °C per circa 20 ore, 0.1 g di campione sono stati addizionati a 500 mL di soluzione 0.1 M di

NaOH preparata con acqua deionizzata ad alta purezza (Milli-Q). Dopo 30 minuti la sospensione basica è stata iniettata nel cromatografo impiegando una siringa dotata di membrana filtrante capace di trattenere il solido (0.45 µm, PTFE PP, LIDA). Per ogni campione sono state preparate più soluzioni, quindi il risultato della determinazione quantitativa dei solfati deriva dalla media di misure diverse.

La strumentazione utilizzata consiste di un cromatografo ionico LC20 (Dionex Corp., USA) dotato di loop campionatore da 25 µL e di due colonne a scambio ionico (colonna di guardia Dionex AG14 4x50 mm, colonna separatrice Dionex AS14 4x250 mm, gruppi funzionali alchil ammonio quaternario). Il rilevatore è costituito da un soppressore a membrana (Dionex ASRS-I 4 mm) e da un detector a conducibilità (Dionex ED40). L'eluente è una soluzione tampone carbonato/bicarbonato (Na₂CO₃ 3.5 mM, NaHCO₃ 1.0 mM).

La concentrazione dei solfati presenti nelle soluzioni analizzate è stata determinata con l'ausilio di una retta di taratura costruita analizzando cinque soluzioni a titolo noto di solfati preparati da uno standard certificato Fluka (1.000 g/l, preparato da Na₂SO₄ e H₂O). Poiché il software che analizza i dati esprime i risultati delle analisi come concentrazione di solfati in ppm, per risalire alla loro percentuale in peso rispetto al campione originale, tenendo conto delle diluizioni effettuate durante la procedura descritta sopra, sono stati utilizzati i seguenti calcoli:

$$wt\%_{SO_4^{2-}} = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100$$

dove C è la concentrazione di solfati in ppm ricavata dall'analisi, V è il volume della soluzione, ossia 0.5 L, ed m è il peso del campione.

3.3.2. Ossidazione in Temperatura Programmata (TPO)

L'analisi TPO è stata effettuata per verificare qualitativamente la presenza di specie carboniose nei campioni di TiO₂ drogati con acido succinico e la temperatura alla quale si ossidano e vengono rilasciate dall'idrossido, in modo da valutare quale temperatura di calcinazione consenta di ottenere un ossido finale avente le percentuali di C volute.

In un reattore ad U si caricano 50 mg di campione; tale reattore è dotato di una termocoppia che consente di monitorarne la temperatura, ed è inserito in un forno, il cui riscaldamento è controllato da un programmatore Eurotherm mediante una seconda termocoppia, vedi Figura 3.

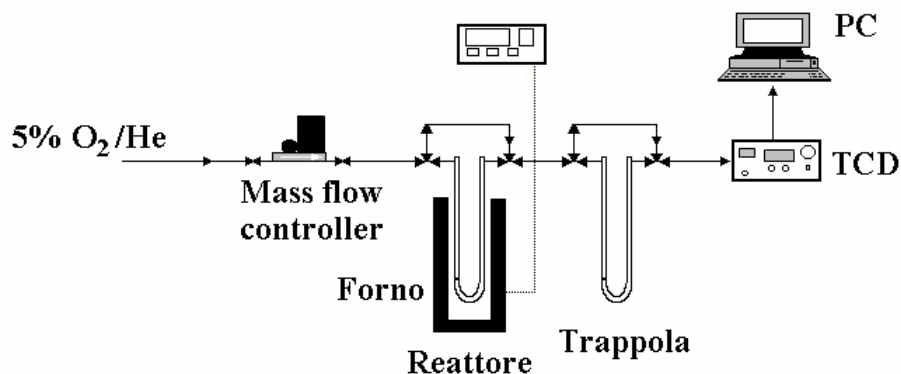


Figura 3. Schema di sistema per l'analisi TPO

Attraverso il reattore viene fatta fluire una miscela di gas ossidante a flusso costante con composizione O₂ in He al 5 %, con una portata di 40 mL/min. Il trattamento termico prevede un riscaldamento ad una velocità costante di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a circa 800°C.

Il gas in uscita dal reattore attraversa dapprima una trappola di calce sodata e perclorato di magnesio (anidrone), che cattura H₂O e CO₂, e successivamente viene inviato ad un rilevatore a termoconduttività dotato di ponte di Wheatstone (corrente = 150 mA), che registra il consumo di O₂. Il grafico ottenuto è costituito da uno o più picchi dovuti alle specie che si ossidano, riportati in funzione della temperatura.

4. Risultati e discussione

4.1. TiO₂ + S

La quantità di solfati da utilizzare per impregnare i fotocatalizzatori sintetizzati è stata decisa dopo uno studio preliminare sul tenore di zolfo di una serie di campioni commerciali a nostra disposizione.

4.1.1. Quantità di Zolfo nei campioni commerciali e Attività

I campioni commerciali a diverso tenore di zolfo sono stati quindi provati nell'ossidazione fotocatalitica di NO con luce visibile. La quantità di zolfo riportata è quella presente nelle specifiche dei campioni. I dati sono riportati in Tabella 1 e in Figura 4.

TiO ₂	% S	NO conv % Visibile
A	0.02	11
B	0.10	12
C	0.32	26
D	0.48	27
E	0.88	21
F	0.80	22

Tabella 1. Quantità di zolfo e attività dei campioni commerciali

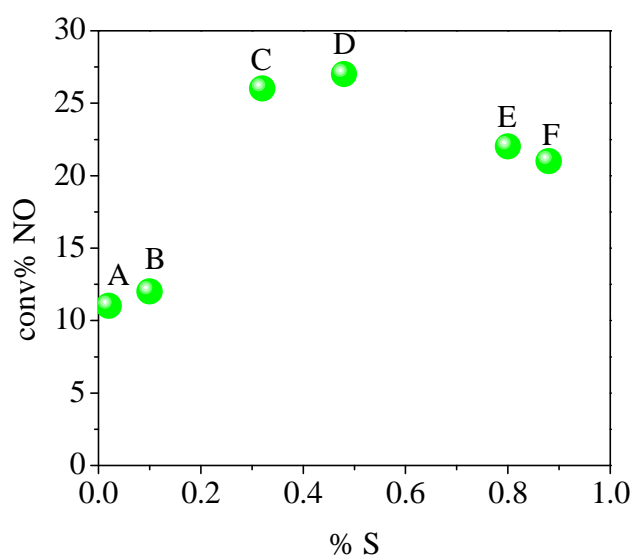


Figura 4. Attività in funzione della quantità di zolfo dei campioni commerciali

Dal grafico si può notare che l'attività segue un andamento a campana con un massimo per quantità di zolfo comprese tra 0.3 e 0.5 % wt, corrispondenti a circa 1.0 - 1.5 % wt di ioni solfato.

Dal momento che si nota un buon incremento dell'attività per i campioni di TiO₂ in presenza di zolfo, è stato deciso di proseguire lo sviluppo nella sintesi dei catalizzatori preparando campioni solfati.

4.1.2. Solfati dal precursore: preparazione campioni e attività

Parte dei campioni contenenti zolfo sono stati preparati mantenendo una certa quantità di solfato derivate dal precursore salino (TiOSO₄). Sono state utilizzate quindi aliquote diverse di acqua durante la fase di lavaggio dell'idrossido. I vari TiO₂ ottenuti sono stati calcinati e in seguito è stato analizzato il contenuto di SO₄⁼ residuo attraverso cromatografia ionica (IEC) utilizzando la

metodologia descritta nella parte sperimentale. In seguito da questa è stata calcolata la quantità di zolfo.

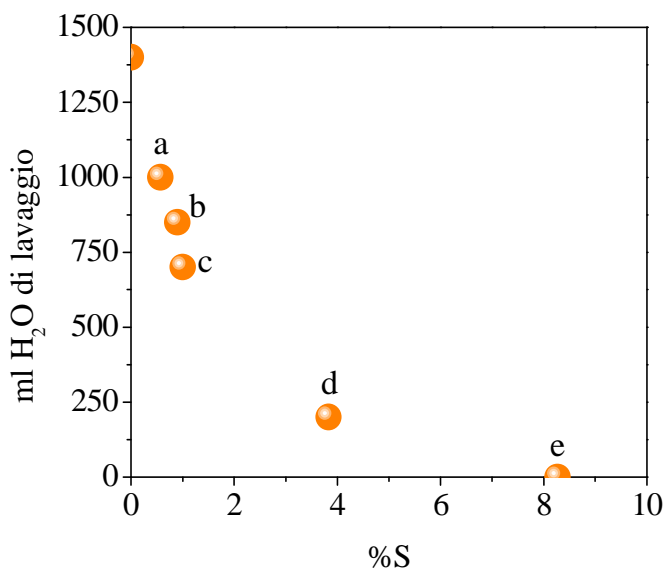


Figura 5. Relazione tra zolfo residuo nel TiO₂ e volume di acqua di lavaggio

Tali campioni sono stati utilizzati nella reazione di fotoossidazione di NO sia con lampada UV che visibile. I dati ottenuti sono mostrati in Tabella 2 e in Figura 6. Per confronto vengono riportati anche i dati relativi al campione commerciale C precedentemente analizzato, contenente circa lo 0.3 % di zolfo e che aveva mostrato un'elevata attività (dati in Tabella 1 e Figura 4).

TiO ₂	% S	NO conv %	NO conv %
		UV	Visibile
AT _{5,5} 200	0.0	88	35
a	0.57	64	15
b	0.90	65	15
c	1.00	64	16
d	3.83	26	6
e	8.27	6	0
C	0.32	90	26

Tabella 2. Quantità di zolfo e attività dei campioni e confronto con *TiO₂ commerciale*

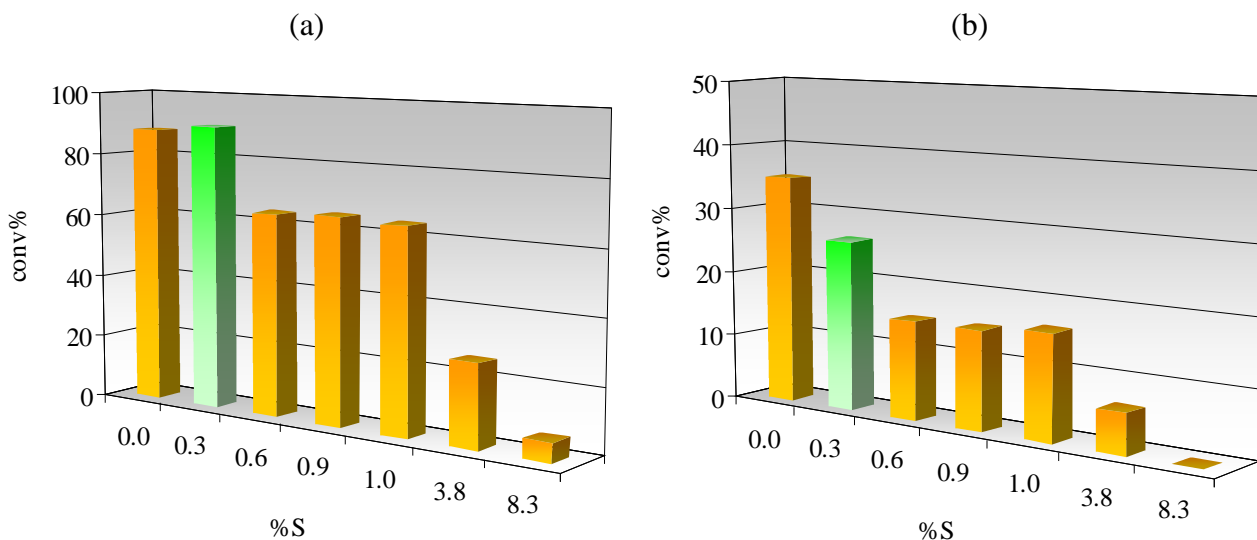


Figura 6. Attività nell'UV (a) e nel visibile (b) per i campioni contenenti zolfo e confronto con *TiO₂ commerciale*

Come si può notare sia per quanto riguarda la reazione condotta con luce UV che per quella condotta con luce visibile un'elevata presenza di zolfo deprime l'attività fotocatalitica. Tale comportamento era già stato riscontrato per i campioni commerciali. In particolare, l'attività nell'UV del campione senza zolfo (AT_{5,5}200) risulta essere paragonabile a quella ottenuta utilizzando il campione commerciale C. In condizione di irraggiamento con lampada visibile invece, AT_{5,5}200 (0.0 %S) risulta essere il più attivo. Ricordiamo che tale campione contiene azoto (circa 0.35 %) ed è stato dimostrato che la presenza di tale drogante ne promuove l'attività (vedi capitolo 4). Possiamo concludere che la presenza di zolfo durante la sintesi dei catalizzatori porti ad un avvelenamento della titania.

E' stato deciso quindi di valutare la possibilità di un altro approccio di sintesi di S-TiO₂: l'impregnazione con solfati dell'idrossido di titanio. Dal momento che sono precedentemente stati osservati gli effetti della solfatazione sull'incremento dell'area superficiale di altri ossidi, quali ad esempio la zirconia (ZrO₂)¹⁵, è stato provato tale tipo di trattamento drogante anche sulla titania. I campioni solfati secondo le metodologie descritte nella parte sperimentale sono stati caratterizzati e quindi provati nell'ossidazione fotocatalitica sia con luce UV che visibile.

4.1.3. Solfati per impregnazione: caratterizzazione e attività

Fisiorbimento di N₂ e analisi XRD

In Tabella 3 vengono riportati i dati di area superficiale e del diametro medio dei pori del campione tal quale (AT_{5,5}400) e di quelli solfatati con le due metodologie descritte (a umido con H₂SO₄ e a secco con (NH₄)₂SO₄) e calcinati a 400 °C. Viene inoltre riportata la quantità di ioni solfato ottenuti mediante analisi IEC e il corrispondente contenuto di zolfo.

Campione	%SO ₄ ⁼	%S	Area sup. m ² /g	Diam. pori nm
AT _{5,5} 400	0.0	0.0	160	6.0
AT _{5,5} 400 _{ac.solf.}	0.10	0.03	164	5.6
AT _{5,5} 400 _{solf.amm.}	1.14	0.38	152	5.9

Tabella 3. Area superficiale, diametro medio dei pori e contenuto di solfati dei campioni impregnati

Dai dati ottenuti è possibile notare che sia l'area superficiale che i valori dei diametri medi dei pori dei catalizzatori rimangono invariati anche dopo trattamento di solfatazione. Per quanto riguarda il TiO₂ quindi, non si osserva lo stesso effetto strutturale che è stato riscontrato per ZrO₂. Inoltre nemmeno i diffrattogrammi (Figura 7) mostrano variazioni rispetto al TiO₂ tal quale indice che entrambi i trattamenti di impregnazione utilizzati non ne alterano la fase cristallina che rimane 100 % anatasio.

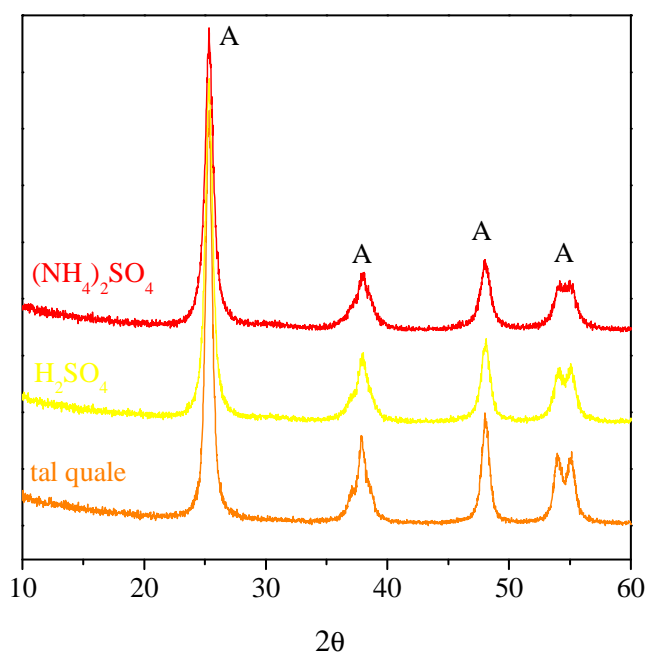


Figura 7. Profilo di diffrazione dei campioni solfatati (A = Anatasio)

Attività nell'UV e nel Visibile

Nonostante il mantenimento di una elevata area superficiale (superiore a 150 m²/g) e il buon grado di cristallizzazione dei campioni, si nota una diminuzione dell'attività nell'UV, mentre per la reazione condotta con luce visibile l'efficienza fotocatalitica si mantiene paragonabile a quella del campione di TiO₂ tal quale (vedi Figura 8).

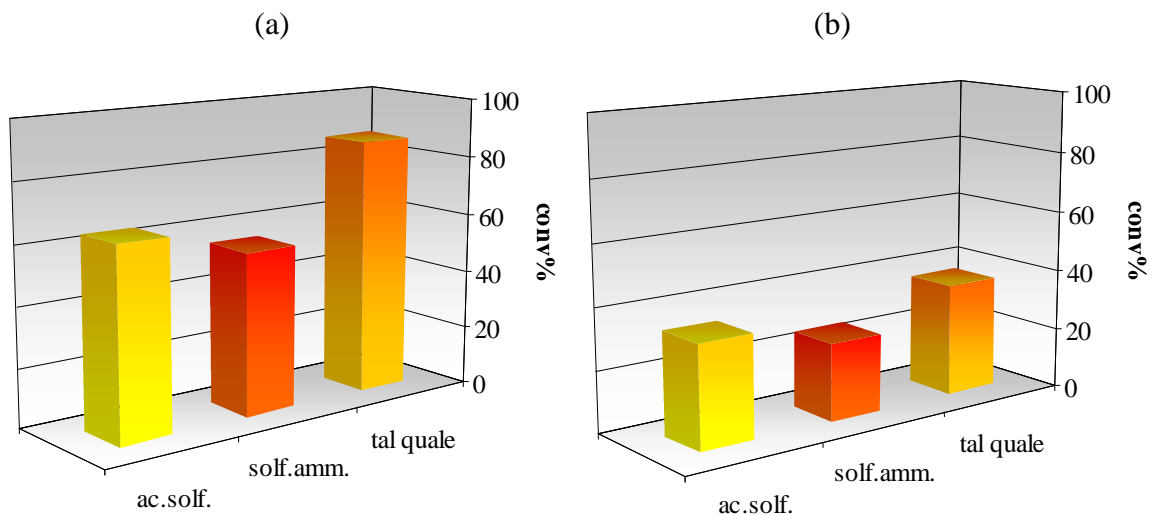


Figura 8. Attività nell'UV (a) e nel visibile (b) dei campioni solfatati

Si può notare che il campione impregnato con acido solforico, AT_{5.5}400_{ac.solf.}, si è dimostrato leggermente più attivo rispetto a quello preparato per impregnazione a secco, AT_{5.5}400_{solf. amm.}, che contiene più zolfo. Questo fa supporre ancora una volta che lo zolfo introdotto anche con questa modalità di sintesi deprime l'attività del TiO₂ in questa reazione.

4.2. TiO₂ + C

In Tabella 4 sono riportate le quantità di organico utilizzato per l'impregnazione rispetto al peso del catalizzatore finale.

Campione	% acido succinico
A	12
B	8
C	6
D	4
E	2

Tabella 4. Campioni impregnati con acido succinico

4.2.1. Analisi TPO

Prima di effettuare la calcinazione i campioni sono stati sottoposti ad analisi TPO. Tale tecnica è stata impiegata innanzitutto per determinare la presenza di Carbonio, derivante dalla decomposizione dell'acido: i picchi di consumo di O₂ che si ottengono sono dovuti all'ossidazione del carbonio con formazione di biossido di carbonio CO₂. E' stato inoltre possibile determinare la temperatura in corrispondenza della quale comincia tale fenomeno (Figura 9).

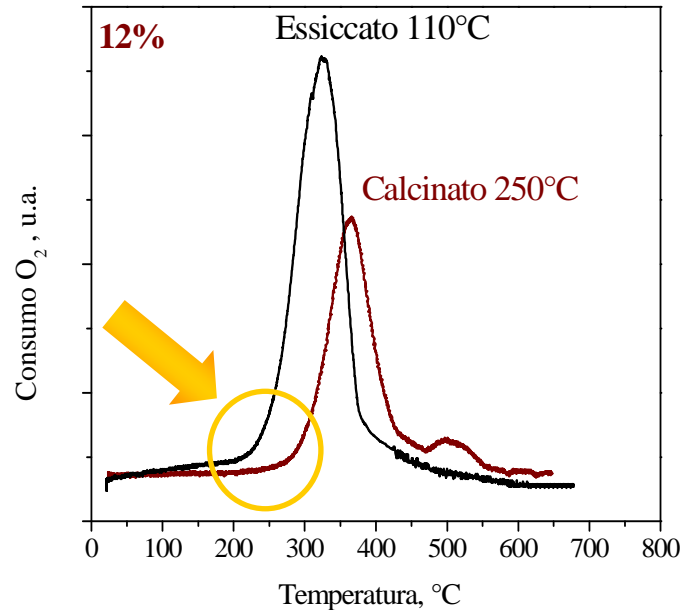


Figura 9. TPO di un campione drogato con C essiccato e dopo calcinazione

Il profilo TPO riportato in figura è relativo al campione di Ti(OH)₄ addizionato col 12 % in peso di acido succinico. La curva nera rappresenta il profilo di consumo di ossigeno del campione essiccato e come si può notare il picco corrispondente all'ossidazione comincia intorno ai 200 °C e termina poco dopo i 400 °C. Per evitare che il Carbonio presente nel materiale venga del tutto eliminato durante la calcinazione, il trattamento termico è stato effettuato alla temperatura di 250 °C per due ore. Al termine di questa fase il campione risulta ancora di color marrone, probabile indice della presenza di specie carboniose residue. Un secondo TPO dopo calcinazione ha confermato quanto atteso (curva rosso scuro). Valutando l'area del picco corrispondente al consumo di ossigeno dello stesso campione prima e dopo calcinazione è possibile stimare che la quantità residua di carbonio rimasta sul catalizzatore finale sia circa metà rispetto a quella presente prima della calcinazione. Tale assunzione è risultata valida per tutti i campioni preparati dei quali vengono riportati i profili TPO ottenuti dopo calcinazione (Figura 10).

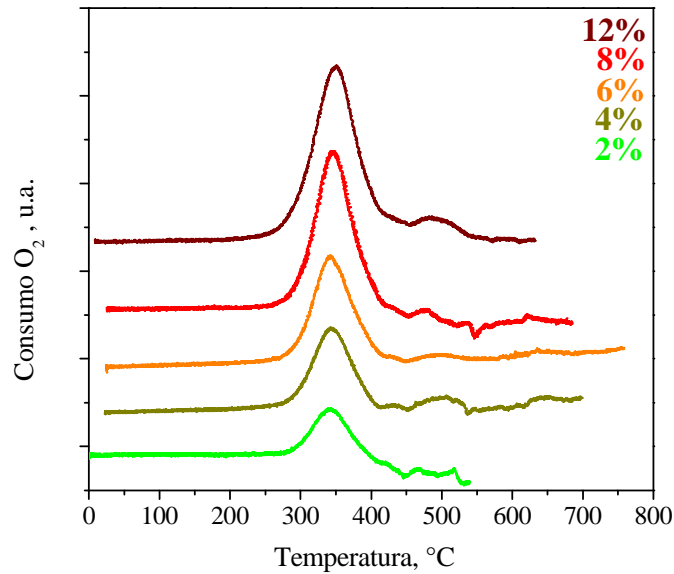


Figura 10. Profili TPO per i campioni calcinati a 250 °C

Integrando le aree dei picchi relativi al consumo di ossigeno dei catalizzatori drogati con C e valutandone i valori ottenuti in funzione della quantità di organico aggiunto in fase di sintesi, si nota una relazione lineare tra questi valori (Figura 11), indice che la tecnica utilizzata per la misura TPO non risente di considerevoli errori nel range di drogaggio scelto.

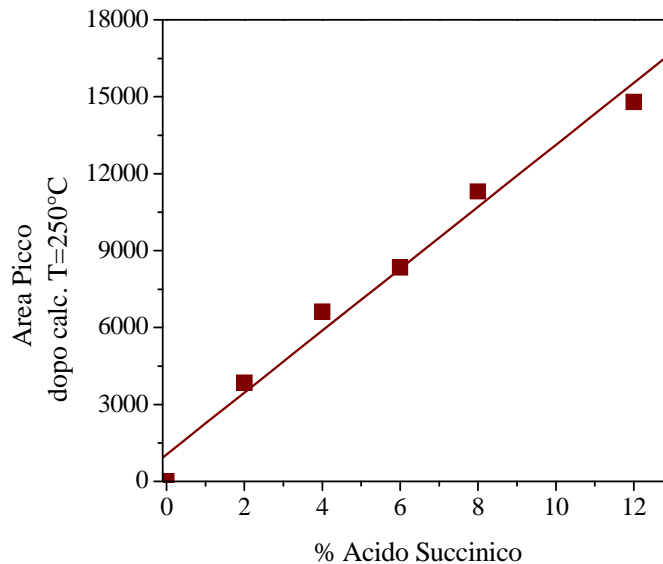


Figura 11. Relazione tra acido succinico utilizzato e area del picco di consumo di O₂

L'effettiva presenza e la determinazione della quantità di carbonio presente nei catalizzatori finali preparati con la tecnica di sintesi descritta è stata confermata dall'analisi elementare, i cui risultati sono presentati di seguito.

4.2.2. Analisi Elementare

In Tabella 5 sono riportate le concentrazioni di carbonio ottenute mediante analisi elementare dopo calcinazione per i campioni drogati con varie quantità di acido succinico:

Campione	% acido succinico	% C dopo calcinazione
A 3.0C-TiO₂	12	2.90
B 2.0C-TiO₂	8	2.05
C 1.5C-TiO₂	6	1.52
D 1.0C-TiO₂	4	1.07
E 0.5C-TiO₂	2	0.58

Tabella 5. Risultati delle analisi elementari sui catalizzatori drogati

La quantità di carbonio rilevata dopo la calcinazione a 250 °C è risultata circa un quarto rispetto alla quantità di acido succinico introdotto in fase di sintesi. Tale osservazione è valida per tutti i campioni preparati, indipendentemente dalla percentuale di drogante finale. Pertanto l'efficacia del metodo di drogaggio è da considerarsi riproducibile e soddisfacente. In accordo con le considerazioni appena esposte, si nota una buona correlazione tra la quantità di organico utilizzato in fase di preparazione e la quantità di carbonio finale rimasto sul catalizzatore finale (Figura 12).

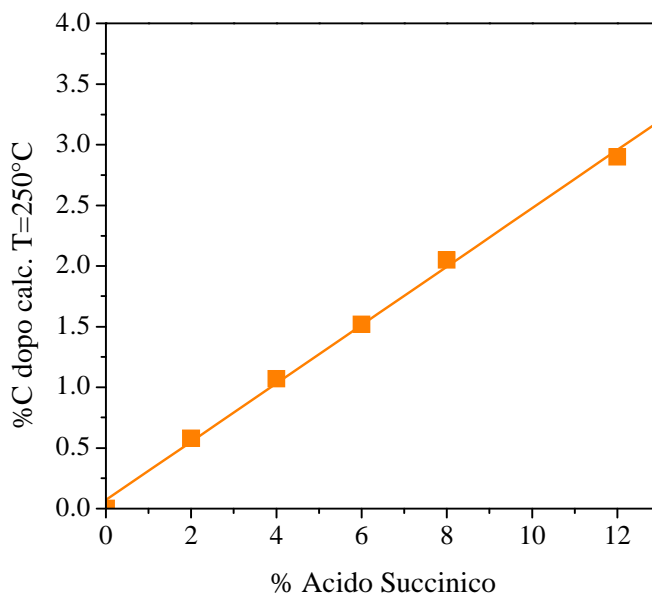


Figura 12. Relazione tra acido succinico utilizzato e quantità di C nei TiO₂ drogati

Siamo quindi in grado di conoscere la quantità di acido succinico da utilizzare per ottenere biossidi di titanio drogati con una desiderata quantità di carbonio.

Utilizzando i dati ottenuti da entrambe le caratterizzazioni finora descritte per questi fotocatalizzatori e dalle evidenti correlazioni mostrate, possiamo sostenere che vi è una stretta relazione tra i dati ottenuti con tali tecniche (Figura 13).

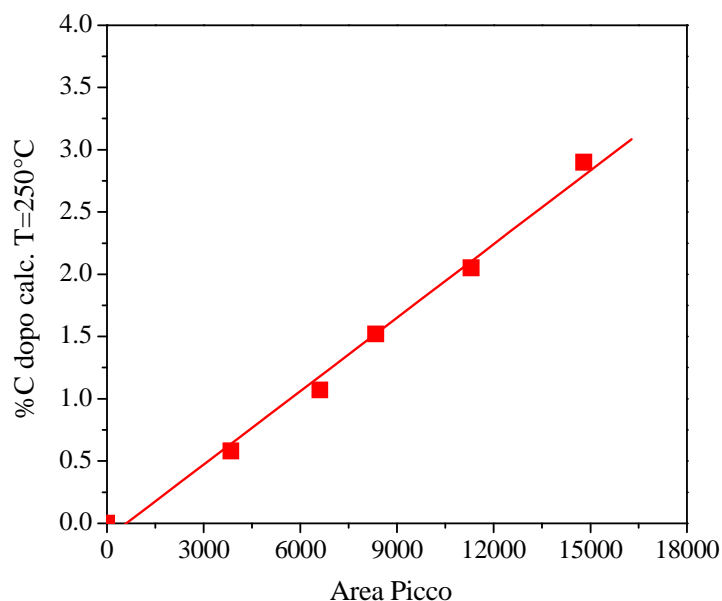


Figura 13. Relazione tra area del picco di consumo di O₂ e quantità di C nei TiO₂ drogati

Abbiamo quindi messo a punto un metodo di calibrazione della tecnica TPO valido per i nostri campioni, che ci permette di utilizzare tale tecnica per determinare la quantità di carbonio, in maniera semplice, economica e veloce.

Abbiamo inoltre verificato che la tecnica di calibrazione TPO messa a punto per i campioni C-TiO₂ appena descritta è valida anche per il campione commerciale Kronos 7000 che contiene circa 0.86 % di carbonio (Figura 14).

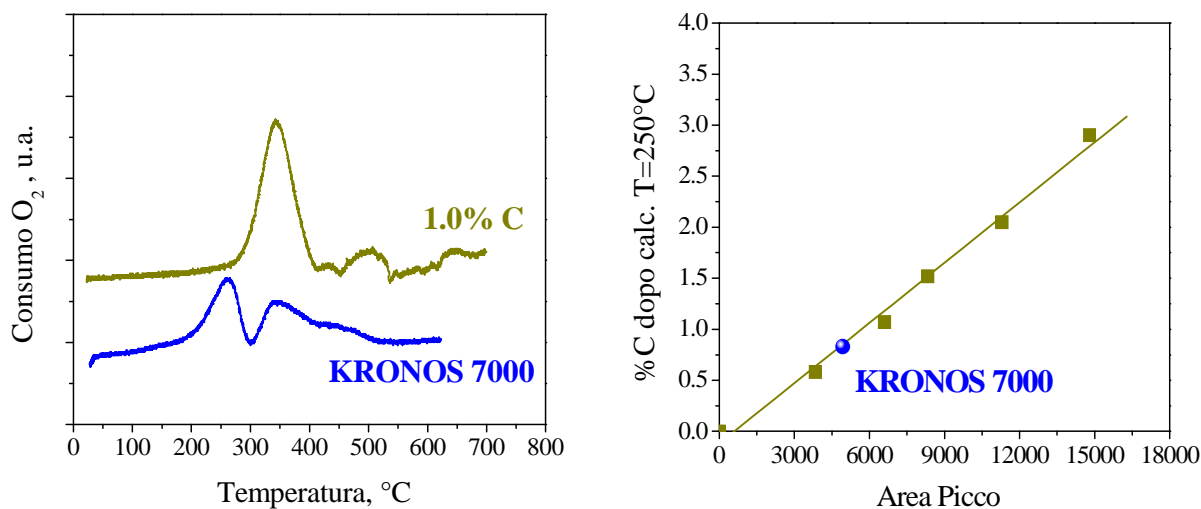


Figura 14. Profilo TPO e Retta di Calibrazione per i campioni C-TiO₂
Confronto con il campione commerciale Kronos 7000

4.2.3. Fisisorbimento di N₂

Di seguito, vengono riportate le isoterme di fisisorbimento di azoto dei catalizzatori drogati preparati e la distribuzione del diametro medio dei pori

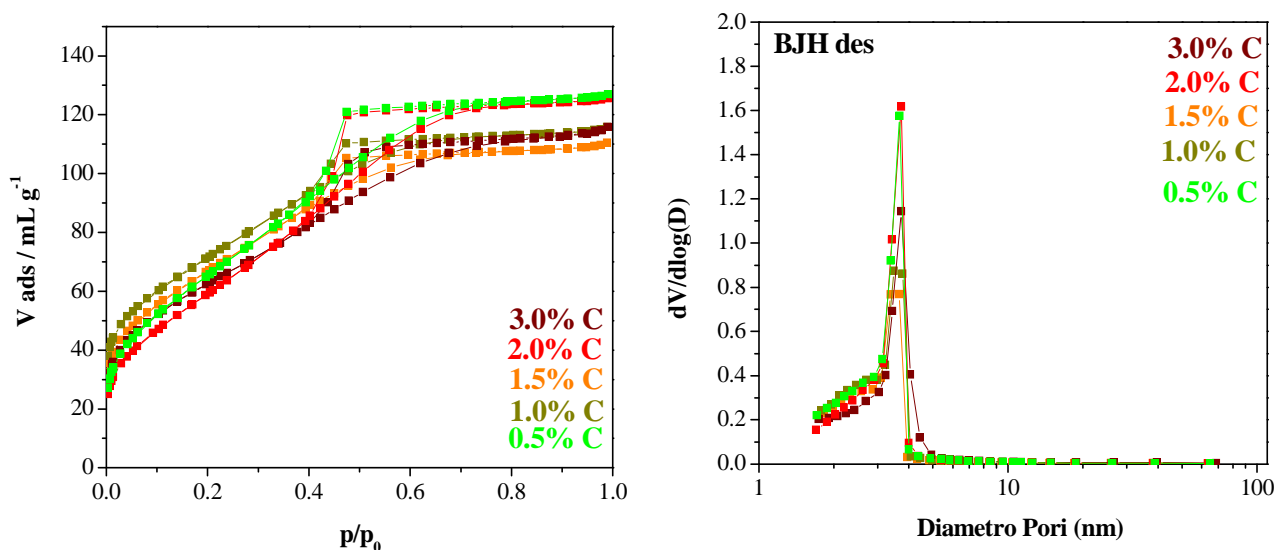


Figura 15. Isotherme di fisisorbimento di N₂ e distribuzione del diametro medio dei pori

Le isoterme di fisisorbimento per tutti i campioni sono caratteristiche di un materiale mesoporoso con una elevata frazione di micropori (primo tratto delle curve fino a $p/p_0 = 0.3$). Anche esaminando i grafici delle distribuzioni medie del diametro dei pori dei materiali preparati, calcolate con metodo BJH sul ramo di desorbimento, si nota una distribuzione stretta e centrata a valori di circa 3 nm, come riportato anche in Tabella 6. I valori di area superficiale di tutti i campioni drogati con C è elevata e simile a quella del campione non trattato (AT_{5.5}200).

Campione	Area superf. m ² /g	Diam. medio pori nm
A 3.0C-TiO₂	227	3.1
B 2.0C-TiO₂	245	3.0
C 1.5C-TiO₂	244	2.9
D 1.0C-TiO₂	238	2.9
E 0.5C-TiO₂	251	3.0
- AT_{5.5}200	252	4.1

Tabella 6. Valori di area superficiale e diametro medio dei pori per i campioni C-TiO₂

4.2.4. Analisi XRD

In Figura 16 viene riportato il profilo di diffrazione per uno dei campioni drogati a confronto con un corrispondente campione non drogato (AT_{5,5}200).

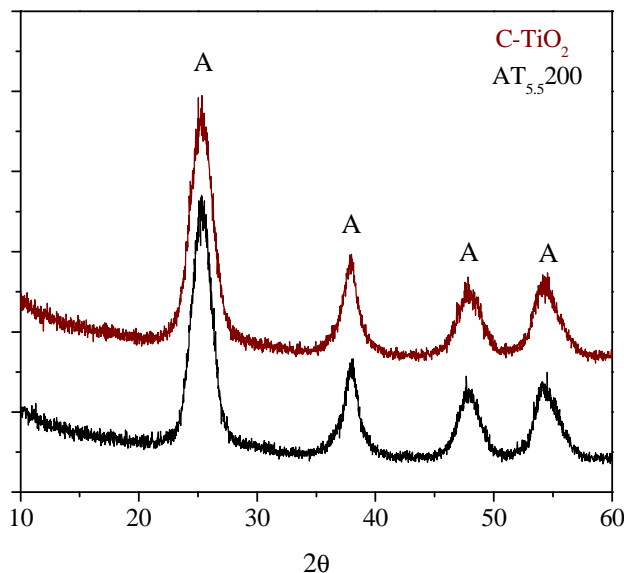


Figura 16. XRD di un campione C-TiO₂ a confronto con AT_{5,5}200. (A = Anatasio)

Come si può notare dai riflessi caratteristici dei profili riportati, il campione drogato presenta unicamente la fase cristallina anatasio, così come il campione tal quale, ed essendo stati calcinati a bassa temperatura non hanno picchi di diffrazione ben definiti e quindi contengono una parte di amorfo. Questo è valido per tutti i catalizzatori indipendentemente dalla percentuale di acido succinico introdotta. Tale comportamento è indice che il trattamento utilizzato per il drogaggio con carbonio non ha apportato modifiche alla struttura cristallina.

4.2.5. Attività

I catalizzatori drogati si sono dimostrati quindi morfologicamente analoghi al materiale di riferimento non drogato. Sono stati provati nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO con luce visibile. I dati ottenuti vengono riportati in Figura 18 in funzione della quantità di carbonio nei catalizzatori finali. E' stato riportato anche il dato di attività ottenuto con un bianco, ossia un campione di Ti(OH)₄ trattato allo stesso modo dei campioni drogati (sospensione in acqua e trattamento di essiccazione a 60 °C in vuoto e successiva calcinazione a 250 °C) al quale però non è stato aggiunto l'acido succinico. Tale campione è stato denominato **0.0C-TiO₂**.

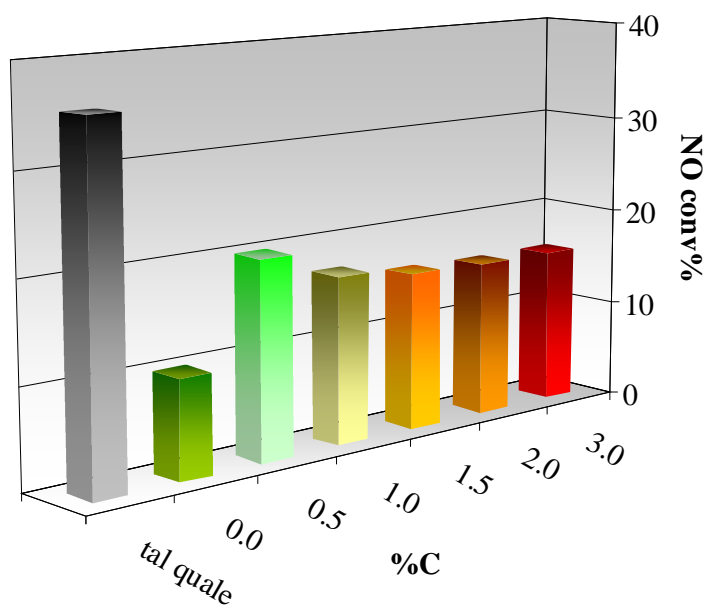


Figura 17. Conversione di NO in funzione della % C nei campioni drogati e confronto con AT_{5.5}200

Dall'analisi del grafico delle conversioni nel visibile possiamo innanzitutto notare che il campione chiamato "bianco" (0.0C-TiO₂) ha un'attività molto più bassa rispetto al TiO₂ tal quale. Dal momento che le proprietà morfologico-strutturali non risultano alterate, abbiamo indagato se il trattamento subito durante "l'impregnazione" avesse influito sulla quantità di azoto presente nel campione. Ricordiamo infatti, che il campione AT_{5.5}200 ha mostrato un'elevata efficienza nell'ossidazione fotocatalitica di NO nel visibile proprio in virtù della presenza di una certa quantità di azoto derivante dall'ammoniaca utilizzata in fase di sintesi. In Tabella 7 vengono riportate le analisi elementari dei campioni drogati con carbonio in cui è stata analizzata anche la quantità di azoto presente.

Campione	% N	% C
A 3.0C-TiO₂	0.03	2.90
B 2.0C-TiO₂	0.03	2.05
C 1.5C-TiO₂	0.06	1.52
D 1.0C-TiO₂	0.04	1.07
E 0.5C-TiO₂	0.03	0.58
F 0.0C-TiO₂	0.04	0.05
- AT_{5.5}200	0.35	0.08

Tabella 7. Analisi elementari sui campioni C-TiO₂ e sul tal quale

Analizzando i dati riportati in tabella si può osservare che tutti i campioni dopo il trattamento di impregnazione descritto nella parte sperimentale non contengono più azoto e questo è presumibilmente il motivo della bassa attività.

In ogni caso tutti i campioni preparati mostrano attività superiore al “bianco”, indice di un effetto drogante del carbonio presente nel TiO₂. Per quantità di C superiori all'1 % wt i campioni mostrano attività abbastanza simili tra loro. Il massimo di attività si ottiene con il campione contenente la minor quantità di carbonio (pari circa allo 0.5 % wt) con valori di conversione prossimi al 20 %.

Se da un lato l'introduzione del carbonio ha portato a un miglioramento dell'attività rispetto ad un catalizzatore non drogato e che ha subito lo stesso trattamento, dall'altro la procedura utilizzata è responsabile della perdita di azoto dal TiO₂ di partenza.

5. Conclusioni

In questo capitolo sono state riportate delle modifiche alla sintesi del TiO₂ al fine di ottenere catalizzatori drogati con non metalli.

Nello specifico, è stata evidenziata la possibilità di promuovere ulteriormente l'attività del campione N-TiO₂ ottenuto utilizzando ammoniaca come agente precipitante durante la sintesi dell' $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (ossia AT_{5,5}).

Una prima modifica nella sintesi dei materiali a base di TiO₂ presa in considerazione è stato il drogaggio con solfati per ottenere S-TiO₂. Nonostante sia l'area superficiale che la fase cristallina non siano state alterate dalla solfatazione, si è osservata una diminuzione dell'attività dei campioni contenenti zolfo rispetto al corrispondente campione non drogato. Alcuni studi effettuati sul drogaggio per impregnazione con SO₄²⁻ hanno ipotizzato la formazione di gruppi O=S=O e O-S-O, sia in superficie che nel bulk, che agirebbero da intrappolatori di elettroni²⁰ favorendo la separazione di carica elettrone-lacuna ed aumentando le proprietà acide del materiale finale. Proprio queste caratteristiche probabilmente non favoriscono la fotoossidazione di NO ma potrebbero invece giocare un ruolo importante nella degradazione delle molecole organiche.

Per quanto riguarda il drogaggio con carbonio, i campioni preparati a varie percentuali di C presentano tutti attività nel visibile e mantengono inalterate le caratteristiche morfologico-strutturali della titania corrispondente (elevata area superficiale e 100 % fase anatasio). Le correlazioni mostrate sottolineano la possibilità di ottenere C-TiO₂ con percentuali note di drogante in maniera semplice e riproducibile. Nonostante questo, anche il drogaggio con carbonio effettuato secondo la

metodologia di impregnazione descritta non ha portato a un considerevole incremento dell'attività fotocatalitica del TiO₂ tal quale. Il motivo della non elevata attività di tali catalizzatori va attribuito alla perdita dell'azoto presente nell'idrossido di partenza.

Va evidenziato comunque, che gli studi effettuati su questa serie di campioni hanno portato alla messa a punto di una metodologia di calibrazione della tecnica TPO, con la possibilità di utilizzare un metodo veloce ed economico per la misura quantitativa del carbonio presente.

6. Bibliografia

- ¹ J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, *Atmosph. Env.*, 43 (2009) 2229-2246.
- ² X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, *J. Catal.*, 260 (2008) 128-133.
- ³ K. Kobayakawa, Y. Murakami, Y. Sato, *J. Photoc. Photob. A: Chem.*, 170 (2005) 177-179.
- ⁴ K.M. Parida, B. Naik, *J. Colloid Interface Sci.*, 333 (2009) 269-276.
- ⁵ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483-5486.
- ⁶ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269-271.
- ⁷ S. Zhang, L. Song, S. Zhang, D. Sun, B. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 97 (2009) 199-205.
- ⁸ G. Colòn, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, *Appl. Cat. B: Env.*, 45 (2003) 39-50.
- ⁹ H. Znad, Y. Kawase, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 314 (2009) 55-62.
- ¹⁰ A. Zaleska, P. Gòrska, J.W. Sobczak, J. Hupka, *Appl. Cat. B: Env.*, 76 (2007) 1-8.
- ¹¹ G. Colòn, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Appl. Cat. B: Env.*, 90 (2009) 633-641.
- ¹² T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, N. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1391-1396.
- ¹³ P. Gòrska, A. Zaleska, A. Suska, J. Hupka, *Physicoch. Probl. Of Min. Proc.*, 43 (2009) 21-30.
- ¹⁴ C. Lettmann, K. Hildebrand, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Cat. B: Env.*, 32 (2001) 215-227.
- ¹⁵ M. Manzoli, F. Boccuzzi, V. Trevisan, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, *Appl. Catal. B: Environm.*, 96 (2010) 28-33.
- ¹⁶ G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Appl. Cat. B: Environm.*, 45 (2003) 39-50.
- ¹⁷ G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, *Appl. Cat. B: Environm.*, 90 (2009) 633-641.
- ¹⁸ J. Orth-Gerber et al., *U.S. Patent, US 20050226761*(2005).
- ¹⁹ C. Sarzanini, G. Sacchero, F. Pinna, M. Signoretto, G. Cerrato, C. Morterra, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995), 353-360.
- ²⁰ R. Gòmez, T. Lòpez, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sànchez, F. Tzompanztzi, X. Bokhimi, *J. Molec. Cat. A: Chem.*, 193 (2003) 217-226.

CAPITOLO 6

Sviluppo di TiO₂ tramite l'aggiunta di agenti direzionali di struttura

1. Introduzione

Come accennato nel capitolo 3 (*Sviluppo di TiO₂ su materiale ad elevata area superficiale*), nel 1992 i ricercatori della Mobil hanno sviluppato una famiglia di materiali mesoporosi ordinati ad elevata area superficiale in cui un aggregato supramolecolare di molecole di surfattante è stato utilizzato come agente direzionale di struttura. Attraverso la modifica dell'approccio sol-gel, Antonelli e Ying¹ hanno preparato un materiale mesoporoso amorfo a base di biossido di titanio controllando l'idrolisi del Ti(OiPr)₄ in presenza di tetradecilfosfato utilizzando acetil-acetone come agente chelante. La presenza del fosforo nel fotocatalizzatore finale, però, ne deprime notevolmente l'attività².

Negli ultimi anni la possibilità di sintetizzare titania mesoporosa ordinata ha destato un elevato interesse nel campo delle applicazioni fotocatalitiche, proprio per le caratteristiche di elevata area superficiale e stretta distribuzione del diametro medio dei pori e possibilmente per una ben definita struttura cristallina. Sono stati tentati vari approcci sintetici, utilizzando surfattanti cationici di vario tipo^{3,4} o tensioattivi neutri⁵ quali agenti direzionali di struttura e sali inorganici come precursori del metallo in soluzioni non acquose^{6,7}, ma nessuno di questi ha prodotto materiali con ordine a corto raggio. Nel 2010 Kao et al.⁸ hanno pubblicato uno studio sull'effetto dello stadio di invecchiamento sulla sintesi di TiO₂ mesoporosi ordinati ad elevata area superficiale mentre Hung et al.⁹ hanno riportato gli effetti della concentrazione di surfattante sulla struttura. Nei lavori citati, però, la titania è preparata sotto forma di film sottile, quindi in quantità molto piccole (meno di un mm per cm²). Inoltre va sottolineato che le reazioni fotocatalitiche utilizzate come test per tali materiali prodotti riguardano spesso la degradazione di coloranti con luce UV e non reazioni in fase gas.

2. Scopo

Dopo aver verificato che l'area superficiale gioca un ruolo importante nella fotocatalisi con TiO₂, l'ulteriore obiettivo è stato quello di sintetizzare un materiale a base di biossido di titanio con caratteristiche strutturali simili a quelle della silice mesoporosa ordinata come SBA-15^{10,11} o MCM-41¹².

Sulla base dell'esperienza e delle conoscenze acquisite nella sintesi di materiali silicei mesoporosi ordinati¹³, abbiamo cercato di mettere a punto una metodologia di sintesi dei TiO₂ ricorrendo ad agenti direzionali di struttura.

L'obiettivo è ottenere un biossido di titanio con le caratteristiche morfologico-strutturali che da letteratura gli conferiscono la migliore fotoattività, quindi alta area superficiale, elevata cristallinità e ricchezza in fase anatasio con particelle nell'ordine dei nanometri.

Una volta preparati e caratterizzati, i campioni sono stati provati nella reazione di ossidazione di NO con luce UV e visibile.

3. *Parte sperimentale*

3.1. *Sintesi dei campioni*

Come già accennato precedentemente, la gamma di tensioattivi disponibili all'uso come agenti direzionali di struttura è piuttosto vasta. In questo contesto, il PLURONIC P123 (poli(etilenossido)_n-poli(propilenossido)_x-poli(etilenossido)_y, (PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x) riveste un ruolo di spicco, essendo usato nella sintesi del SBA-15. Esso è in grado di formare strutture a cristalli liquidi in soluzione in condizioni fortemente acide e in genere esplica la sua funzione di agente direzionale di struttura favorendo la formazione di sistemi porosi altamente ordinati con dimensione dei pori variabile in un intervallo abbastanza ampio (6-15 nm)^{10,14}. Tra i vari "templanti", i tensioattivi non ionici presentano il vantaggio di essere non tossici, biodegradabili ed economicamente più convenienti rispetto ai tensioattivi ionici comunemente utilizzati.

Si è pensato quindi di ricorrere a questo surfattante per la sintesi di TiO₂, sia rifacendosi alla metodologia di preparazione del SBA-15, sia rifacendosi a quanto riportato da Zhao et al.⁵.

Queste strategie sintetiche, tuttavia, non hanno però portato allo sviluppo di materiali con le caratteristiche desiderate, probabilmente a causa dell'ambiente estremamente acido in cui è necessario mantenere l'agente direzionale di struttura P123. E' necessario infatti raggiungere valori di pH superiori a 3 per osservare la precipitazione dell'idrossido di titanio. Tale innalzamento del pH ha reso inefficace la funzione del copolimero a blocchi come agente direzionale di struttura e ha portato quindi a TiO₂ con basse aree superficiali e con scarsa attività fotocatalitica nell'ossidazione dell'NO.

Abbiamo quindi focalizzato la nostra attenzione sulla sintesi di TiO₂ mediante l'uso di un agente direzionale di struttura che operasse in ambiente basico.

3.1.1. "Tipo MCM-41". Agenti direzionali di Struttura: CTA-Br

Come visto nel capitolo 3, la sintesi dell'MCM-41 secondo quanto riportato da Zhang et al.¹⁵ prevede l'utilizzo di un agente direzionale di struttura cationico, l'esadeciltrimetilammonio bromuro, CTA-Br. Il precursore di silice idrolizza per formare anioni che si coordinano con le teste polari del tensioattivo, formando in questo modo un gel costituito da una mesofase silice-tensioattivo. Il pH viene portato al valore voluto (intervallo 8 - 11) usando un acido o una base come ad esempio idrossido di sodio. La procedura descritta per la silice mesoporosa è stata opportunamente modificata per permettere di ottenere varie tipologia di materiali a base di TiO₂ con caratteristiche morfologiche diverse tra loro. Sono stati presi in considerazione parametri quali il diverso precursore (alcossido o sale di titanio) e il pH di sintesi.

Reagenti

TetraButossido di Titanio, Ti(OBuⁿ)₄, Aldrich

Ossisolfato di Titanio, TiOSO₄•H₂O•H₂SO₄, Aldrich

NaOH, Riedel-de-Haen

Esadeciltrimetilammonio-bromuro (CTA-Br) Fluka

H₂O

Rapporti molari

TiO₂ 1/ CTA-Br 0.12/ NaOH 0.53/ H₂O 590

Procedura sperimentale

In un becker vengono sciolti 0.97 g di idrossido di sodio (NaOH) in acqua distillata (415 ml) e alla soluzione basica vengono aggiunti 2 g di CTA-Br. Il pH della soluzione è circa 12.6. Mantenendo in costante agitazione viene aggiunto lentamente il precursore di titanio (15 ml di Ti(OBuⁿ)₄ in 45 ml di butanolo, oppure 12 g di TiOSO₄ in 60 ml di acqua distillata) tramite pompetta peristaltica ad una velocità di flusso pari a 1.7 ml/min. Nel corso dell'aggiunta del precursore, si nota la formazione di piccole particelle di precipitato bianco. Utilizzando il precursore salino è stato possibile monitorare costantemente il pH della soluzione durante la precipitazione. Dal momento che la soluzione di TiOSO₄ risulta essere molto acida, durante l'aggiunta si è notato un brusco abbassamento del pH. Poiché a valori di pH inferiori a 3 non avremmo ottenuto precipitato, è stato scelto di gocciolare contemporaneamente una base (soda 9 M) per aggiustare progressivamente il pH ad un determinato valore durante l'aggiunta di precursore.

La miscela di reazione è lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 2.5 ore, durante le quali si verifica un progressivo aumento della sua viscosità seguito dalla precipitazione di un solido bianco “polverulento”. Alla fine di questo stadio, il solido e le acque madri sono trasferite in un bicchiere di TEFLON e lasciate invecchiare a pressione autogena per 40 ore alla temperatura di 75 °C. Terminato l'invecchiamento il prodotto è raffreddato, filtrato su gooch e lavato abbondantemente con H_2O distillata e poi con etanolo per eliminare parte del tensioattivo e gli eventuali solfati residui derivanti dal precursore solfato.

Il solido bianco ottenuto viene lasciato essiccare a 35 °C per una notte e infine calcinato in aria per 6 ore (velocità di riscaldamento $v = 0.5$ °C/min) per rimuovere completamente o parzialmente il tensioattivo. Questa fase è molto delicata e richiede un attento controllo dei parametri coinvolti nel processo (in particolare temperatura e velocità di riscaldamento) che, in caso contrario, potrebbero compromettere la buona riuscita del materiale (in termini d'area superficiale, porosità, volume dei pori).

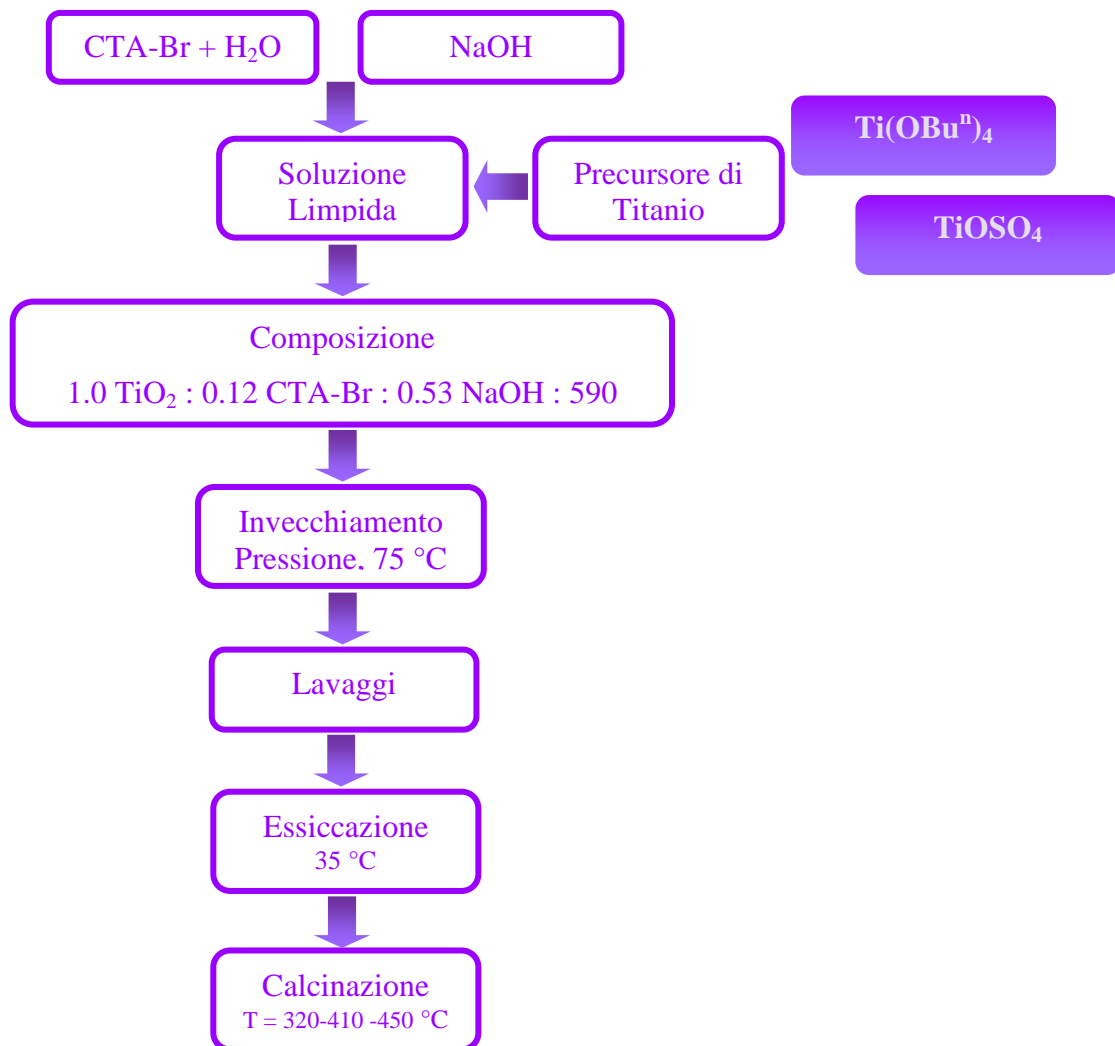


Figura 1. Schema di sintesi TiO_2 “tipo MCM-41”

3.2. Caratterizzazione

I TiO₂ sintetizzati sono stati quindi analizzati utilizzando diverse tecniche di caratterizzazione.

3.2.1. Fisisorbimento di N₂ e Diffrazione a Raggi X (XRD)

L'area superficiale e la porosità dei catalizzatori sono state misurate dalla quantità di azoto fisisorbito a 77 K. La struttura è stata determinata mediante diffrazione a raggi X (XRD) sia ad alto che a basso angolo per verificare la presenza della fase cristallina anatasio e di un ordine a corto raggio. Per una trattazione più approfondita di tali tecniche si rimanda al capitolo 2 (*Caratterizzazioni*, paragrafo 2.3.).

3.3. Test Catalitici

L'apparato sperimentale impiegato e la metodologia impiegata per i test fotocatalitici sono descritti nel capitolo 2 (*Assemblaggio dell'impianto*, paragrafo 2.1.).

Riportiamo solo brevemente le condizioni utilizzate durante i test di attività.

UV:	Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
	Portata Totale	2800 ml/min
	Concentrazione NO/Aria	100 ppb
	Intensità irraggiamento	8.5 W/m ² ($\lambda = 315-400$ nm)
Visibile:	Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
	Portata Totale	1000 ml/min
	Concentrazione NO/Aria	100 ppb
	Intensità irraggiamento	7.5 W/m ²

4. Risultati e discussione

4.1. Test catalitici e Caratterizzazioni

L'attività dei campioni sintetizzati è stata valutata nella reazione di fotoossidazione di NO sia con luce UV che nel visibile. Le caratterizzazioni sono state effettuate parallelamente ai test catalitici per meglio comprendere i risultati ottenuti e sviluppare eventuali modifiche al metodo di preparazione.

4.1.1. TiO₂ "Tipo MCM-41"

Sono stati preparati due campioni utilizzando la metodologia di sintesi descritta nel paragrafo 3.1.1. attraverso l'uso di Ti(OBuⁿ)₄ o TiOSO₄ come precursore e CTA-Br come agente direzionale di struttura. Per quanto riguarda la preparazione con l'alcoossido di titanio non è stato possibile monitorare il pH durante la precipitazione mentre utilizzando il sale di titanio abbiamo regolato il pH attraverso l'aggiunta di NaOH durante la precipitazione dell'idrossido. E' stato scelto di precipitare il Ti(OH)₄ a pH = 5.5 poiché tale valore è stato quello che ha permesso di ottenere campioni di TiO₂ che hanno mostrato le migliori performance catalitiche (capitolo 4).

In Figura 2 sono riportate le isoterme di fisisorbimento e le distribuzioni del diametro medio dei pori dei due campioni preparati.

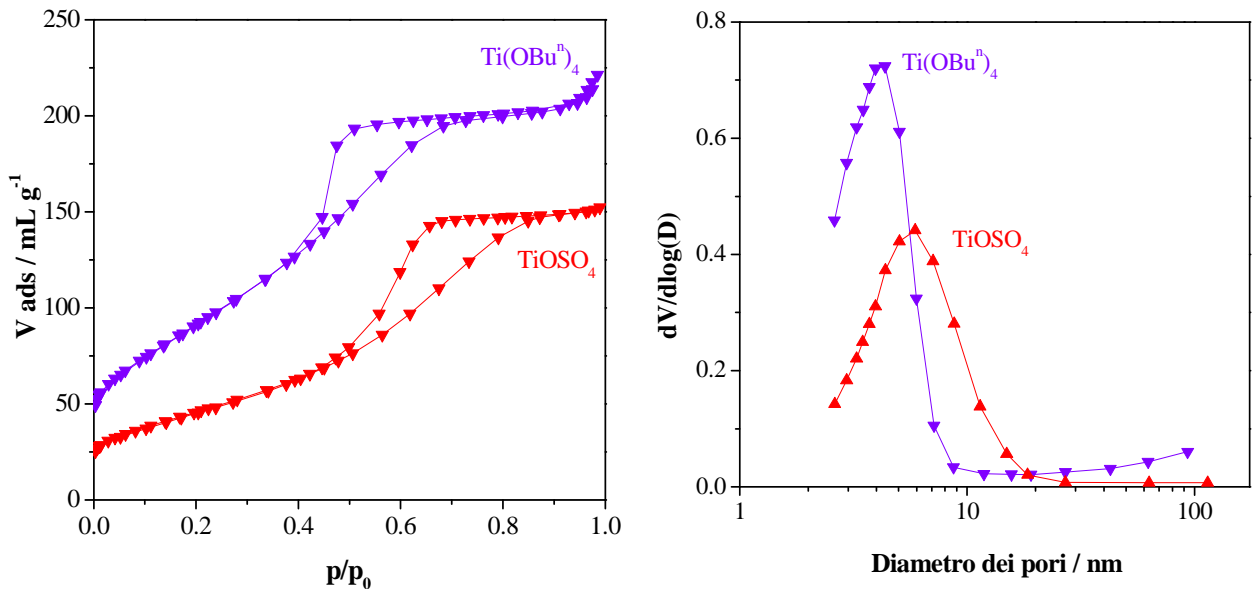


Figura 2. Isotherme di Fisisorbimento e distribuzione del diametro medio dei pori dei TiO₂ preparati da Ti(OBuⁿ)₄ e da TiOSO₄ con CTA-Br.

Le isoterme dei campioni preparati sono di tipo IV e quindi caratteristiche di un sistema mesoporoso. Si riconoscono tre zone ben distinte associabili alla formazione di un monostrato di molecole (primo tratto, pressioni relative < 0,25), all'adsorbimento capillare nei mesopori (flesso nelle isoterme) ed infine all'adsorbimento sulla superficie esterna del materiale (plateau nelle isoterme). In particolare il campione preparato con Ti(OBuⁿ)₄ presenta un'isteresi di tipo H1 attribuibile a un solido attraversato da canali cilindrici o aggregati di particelle sferoidali con pori aventi forma regolare. L'isteresi del campione preparato con TiOSO₄ è invece di tipo H2, che indica la presenza di canali cilindrici e di pori di forma irregolare.

La distribuzione del diametro medio dei pori per il campione preparato con Ti(OBuⁿ)₄ è spostata verso valori più bassi e risulta essere più stretta rispetto a quella relativa al TiO₂ sintetizzato a partire dal sale di titanio.

I valori dell'area superficiale calcolata col metodo BET e del diametro medio dei pori sono riportati in Tabella 1 dove sono riportati anche i dati di attività ottenuti.

Precursore	Area Super. m ² /g	Diam. medio pori nm	NO Conv%	
			UV	Visibile
Ti(OBu ⁿ) ₄	336	3.5	52	6
TiOSO ₄	167	5.5	86	22

Tabella 1. Area Superficiale, distribuzione media dei pori e Attività per i TiO₂ preparati da Ti(OBu)₄ e TiOSO₄ e calcinati a 450 °C

Nonostante l'alta area superficiale del campione preparato da butossido di titanio, i valori di attività fotocatalitica nell'ossidazione dell'NO sia sotto irraggiamento UV che con luce visibile sono risultati inferiori rispetto a quelli ottenuti con il campione preparato utilizzando TiOSO₄ come precursore. Questo può essere dovuto al fatto che il campione da Ti(OBuⁿ)₄ risulta essere praticamente amorfo. Infatti sia da analisi di microscopia elettronica ad alta risoluzione (Figura 3) che dal diffrattogramma XRD (Figura 4) si nota la quasi totale assenza di cristallinità nel materiale.

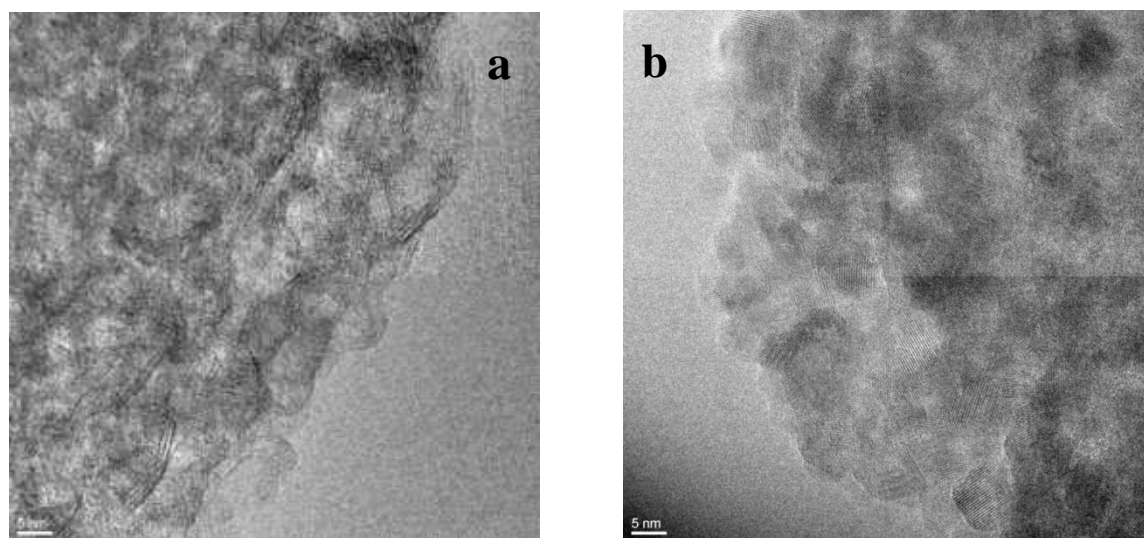


Figura 3. Immagine HRTEM per il campione TiO₂ preparato da Ti(OBuⁿ)₄ (a) e da TiOSO₄ (b)

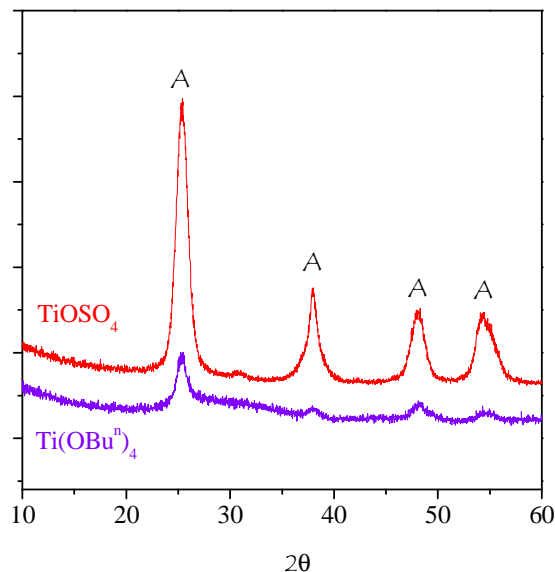


Figura 4. XRD per il campione TiO_2 preparato da $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ e da TiOSO_4 . (A = Anatasio)

Il campione preparato utilizzando TiOSO_4 invece risulta essere cristallino e presente prevalentemente nella fase anatasio.

Attraverso questo primo screening riguardante il precursore di titanio nella sintesi del TiO_2 con CTA-Br come agente direzionale di struttura abbiamo osservato che il comportamento dell'alcoossido di titanio risulta essere molto diverso da quello del precursore alcoossido di silicio (nello specifico TEOS, Tetraetossisilano) utilizzato nella sintesi dell'MCM-41 a causa della diversa elettropositività del metallo. L'elevato valore di questa proprietà del titanio potrebbe rendere veloce il processo di scambio ionico e non permettere l'instaurarsi di un meccanismo cooperativo tra tensioattivo e titanio impedendo la formazione di una struttura mesoporosa ordinata. Inoltre, l'aggiunta di un agente direzionale di struttura influisce sulla temperatura di transizione di fase del TiO_2 che risulta essere ancora amorfo seppur calcinato a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Va quindi ricercato un compromesso tra area superficiale e cristallinità del materiale.

Un'altra causa della non corretta funzionalità dell'agente direzionale di struttura può essere ricercata nell'influenza dell'acidità o della basicità sulla formazione delle micelle. Utilizzando un precursore salino solubile in acqua, è stato possibile monitorare il pH durante la fase di gocciolamento. Il TiO_2 ottenuto non presenta comunque la struttura ordinata caratteristica dell'MCM-41 ma risulta avere quelle caratteristiche morfologico-strutturali che lo rendono un buon fotocatalizzatore per la reazione di ossidazione di NO.

Per questo motivo, un ulteriore sviluppo ha riguardato la preparazione di vari campioni di TiO₂ utilizzando la metodologia di sintesi descritta nel paragrafo 3.1.1. impiegando TiOSO₄ come precursore e CTA-Br come agente direzionale di struttura. Sono stati quindi variati alcuni parametri di sintesi quali il pH di precipitazione e invecchiamento (5.5 - 7.0 - 11.0) e la temperatura di calcinazione (320 - 410 - 450 °C).

Anche in questo caso, tutti i catalizzatori sintetizzati sono stati utilizzati nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO con luce UV e visibile.

In Figura 5 sono riportate le conversioni medie ottenute nei test fotocatalitici con luce UV per le tre serie di campioni preparate.

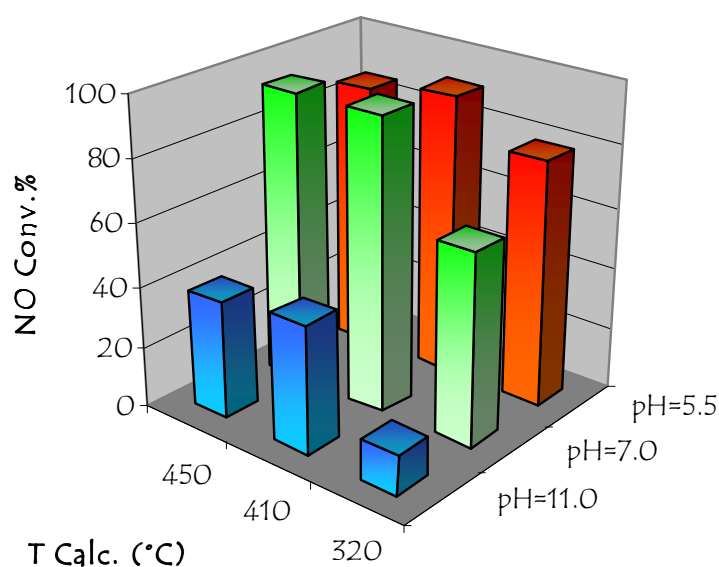


Figura 5. Grafico delle conversioni medie ottenute nella reazione con luce UV

Si osserva immediatamente la buona attività dei campioni preparati a pH = 5.5 e 7.0, con valori massimi per i TiO₂ calcinati a temperature superiori a 400 °C. La serie dei campioni preparati a pH basico, invece, mostra conversioni scarse indipendentemente dalla temperatura di calcinazione. Anche in questo caso, comunque, è possibile osservare un aumento di attività all'aumentare della temperatura di calcinazione.

Poiché questo comportamento risulta essere anomalo e non in accordo con i dati ottenuti per i precedenti campioni preparati per precipitazione (capitolo 4), abbiamo cercato di capirne le motivazioni attraverso l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione.

- *Fisisorbimento di N_2*

In Figura 6 vengono riportate le curve di adsorbimento e desorbimento e i grafici di distribuzione del diametro medio dei pori, determinati dal ramo di adsorbimento dell'isoterma relativa impiegando l'equazione BJH, di due campioni preparati a pH acido o basico e calcinati a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

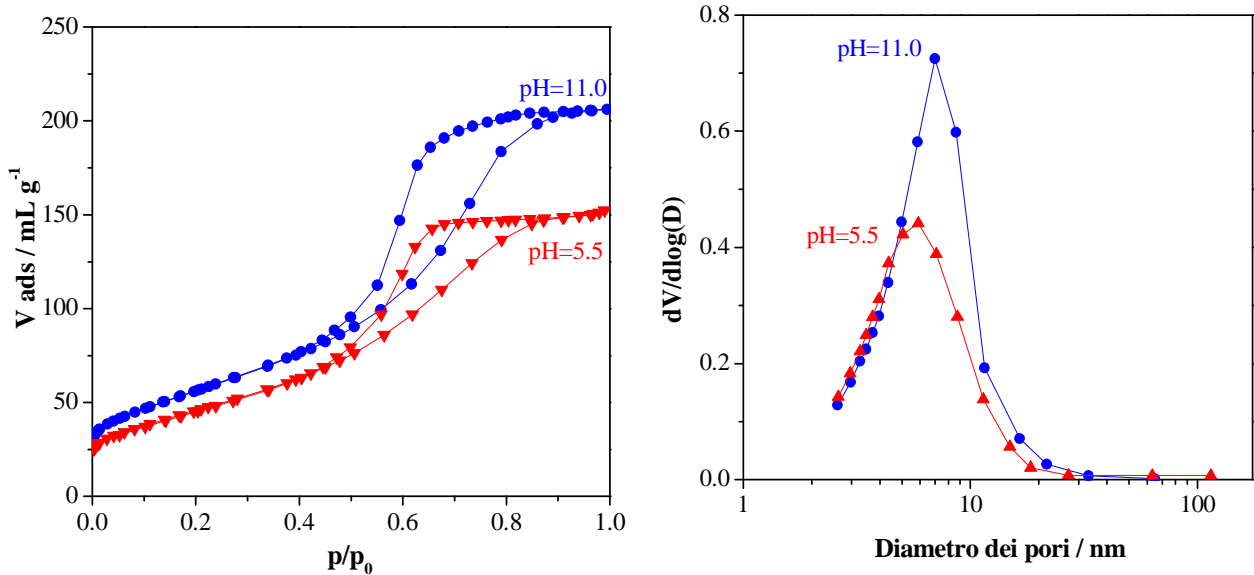


Figura 6. Isoterme di Fisisorbimento e distribuzioni medie dei pori per i campioni di TiO_2 preparati da TiOSO_4 con CTA-Br a pH=5.5 e 11.0

Le isoterme dei campioni preparati sono caratteristiche di sistemi mesoporosi e sono classificabili come isoterme di tipo IV. A differenza di quanto riscontrato per l'MCM-41 (vedi Figura 7), è evidente un'ampia isteresi probabilmente associata ad una differente disposizione e diametro dei canali costitutivi del supporto. Nello specifico, l'isteresi del campione a pH = 11.0 è di tipo H1, caratteristica di sistemi attraversati da canali cilindrici o aggregati di particelle sferoidali con pori aventi forma regolare. L'isteresi del campione preparato a pH acido è di tipo H2, che indica la presenza di canali cilindrici e di pori di forma irregolare. Inoltre, a differenza di quanto riscontrato per l'MCM-41, il volume totale dei pori, calcolato al plateau delle corrispondenti isoterme di adsorbimento-desorbimento, è decisamente inferiore.

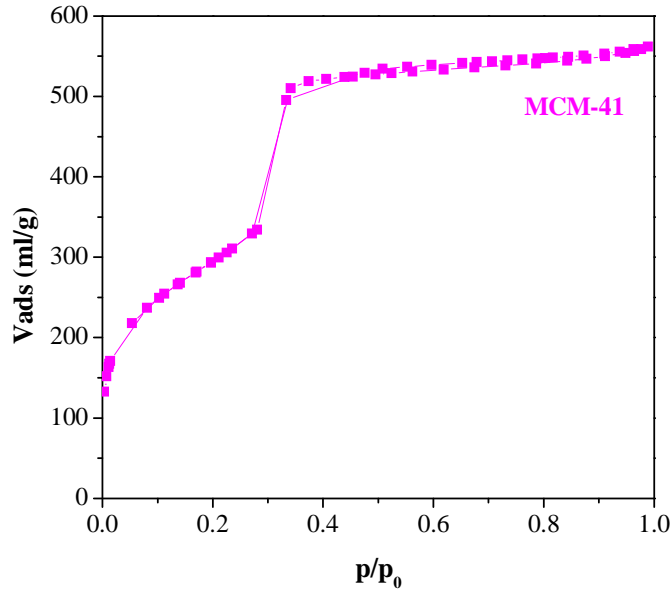


Figura 7. Isoterma di Fisisorbimento dell'MCM-41

La distribuzione dei pori per i campioni calcinati a 450 °C è unimodale e centrata a circa 5.5 nm, paragonabile a quella ottenuta per l'MCM-41 che rimane comunque inferiore ai 4 nm¹⁶. Risulta invece allargata e bimodale per i campioni calcinati a temperature inferiori (320 °C e 410 °C).

I valori di area superficiale calcolati col metodo BET dalla curva di fisisorbimento e i diametri medi dei pori calcolati per i vari campioni preparati sono riportati in Tabella 2.

pH	T calc	Area Superf.	Diametro medio pori
		m ² /g	nm
5.5	320	228	5.0
	410	187	5.6
	450	167	5.5
7.0	320	283	11.2
	410	121	15.6 ^b
	450	103	10.9
11.0	320	357	8.0
	410	251	8.1 ^b
	450	204	6.1

^b bimodale

Tabella 2. Area Superficiale e diametro medio dei pori per i campioni di TiO₂ preparati da TiOSO₄ con CTA-Br

Abbiamo quindi cercato una correlazione tra i dati di area superficiale ottenuti e la temperatura di calcinazione. In Figura 8 viene riportato un grafico che mostra tali valori.

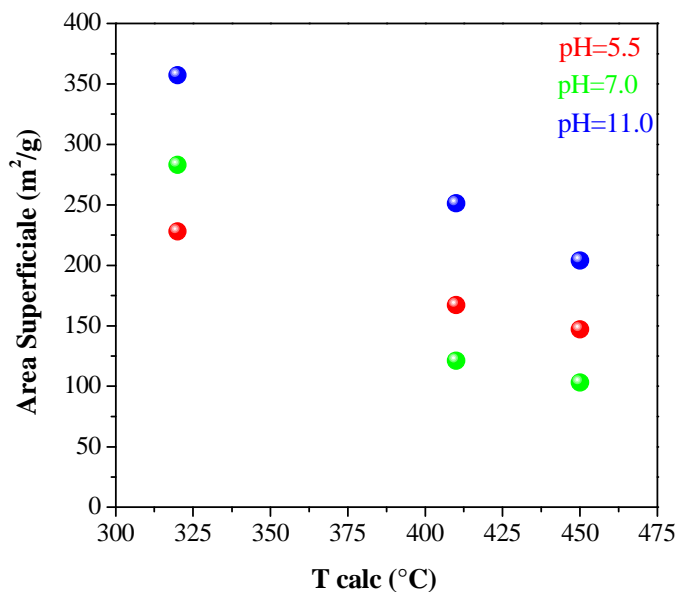


Figura 8. Correlazione tra Area superficiale e Temperatura di calcinazione

Per tutti i campioni preparati è visibile una diminuzione del valore di area superficiale all'aumentare della temperatura di calcinazione, comportamento atteso e già dimostrato per molti materiali. Inoltre è ben visibile che l'area superficiale dei campioni sintetizzati a pH basico presenta valori più elevati rispetto quella dei corrispondenti TiO₂ precipitati a pH neutro o acido.

I TiO₂ preparati a pH acido presentano però una superiore stabilità termica, mantenendo valori superiori a 150 m²/g anche sopra i 450 °C.

I dati ottenuti da misure di fisisorbimento non sono quindi sufficienti a spiegare il particolare comportamento fotocatalitico osservato per i campioni. Siamo quindi ricorsi a misure di diffrazione a raggi X dal momento che sono ben noti gli effetti della fase cristallina sull'attività del TiO₂.

- Diffrazione a Raggi X

In Figura 9 vengono riportati i profili di diffrazione dei campioni sintetizzati a pH acido e basico e calcinati a 450 °C.

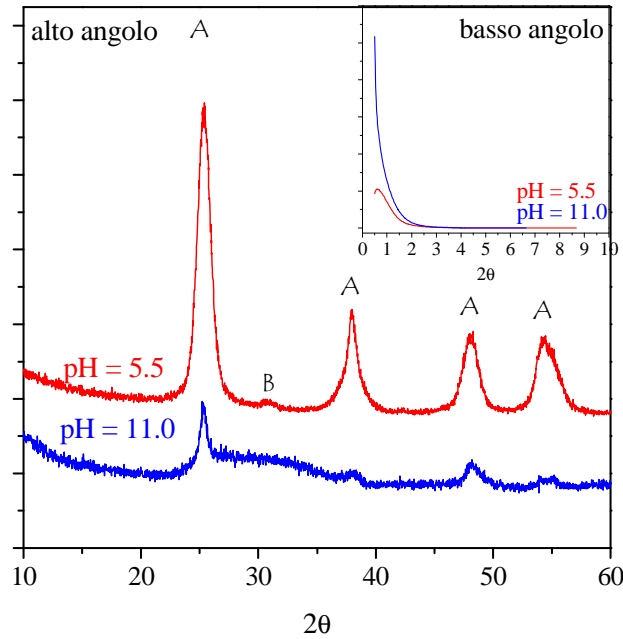


Figura 9. XRD ad alto e basso angolo per i campioni TiO_2 preparati da TiOSO_4 con CTA-Br (A = Anatasio, B = Brookite)

Come si può notare i catalizzatori preparati a pH 5.5 si presentano cristallini e praticamente tutti nella forma anatasio. Viceversa il campione preparato a pH = 11.0 risulta essere quasi completamente amorfo. Questo dato è in accordo con quanto riscontrato precedentemente per i TiO_2 preparati per semplice precipitazione di TiOSO_4 (capitolo 4) ed in particolare per i campioni denominati $ST_{8,0300}$ e $ST_{8,0400}$. Sembra quindi che l'utilizzo della soda come base per ottenere TiO_2 a pH basico impedisca la cristallizzazione stessa dell'ossido portando quindi a materiali prevalentemente amorfi.

Come è visibile dai profili di diffrazione a basso angolo (inserto in Figura 9), nessuno dei campioni preparati presenta ordine a corto raggio. Non si notano infatti, i riflessi a basso angolo indicativi di una mesofase ordinata che invece sono ben visibili in un materiale ordinato come l'MCM-41 (Figura 10).

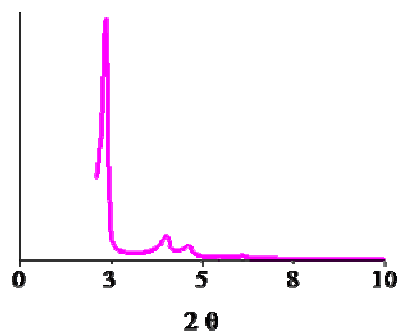


Figura 10. XRD a basso angolo dell'MCM-41

Infatti, il profilo di diffrazione relativo al campione di MCM-41 mostra, nella regione di 2θ compresa tra 2° e 8° , quattro picchi ben risolti relativi al riflesso dei piani (100), (110), (200) e (210), corrispondenti ad una struttura ordinata con simmetria esagonale $P6mm$ ¹⁷.

Per quanto riguarda la temperatura di calcinazione invece, dai profili di diffrazione riportati in Figura 11 è possibile osservare che un incremento di questa favorisce la cristallinità.

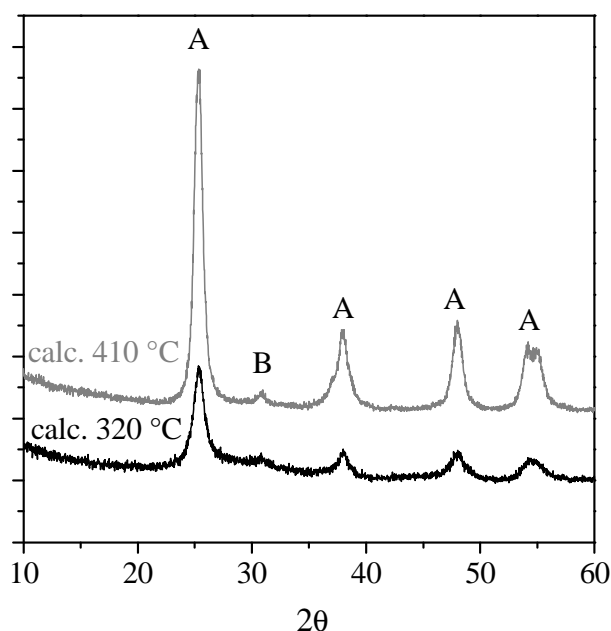


Figura 11. XRD per i campioni TiO₂ calcinati a diverse temperature
(A = Anatasio, B = Brookite)

La presenza dell'agente direzionale di struttura sposta quindi la temperatura di cristallizzazione della titania a valori superiori. Ricordiamo infatti che in assenza di CTA-Br siamo stati in grado di ottenere TiO₂ altamente cristallini con un trattamento termico di 300°C (vedi capitolo 4).

Attraverso i dati di diffrazione siamo quindi in grado di comprendere il comportamento catalitico dei campioni preparati.

Per quanto riguarda la reazione condotta con luce UV ha un'elevata importanza la cristallinità del fotocatalizzatore che per i campioni preparati a pH basico risulta praticamente assente. Inoltre, è possibile attribuire la diminuzione dell'area superficiale non tanto ad un effetto di sinterizzazione del materiale ma ad un incremento della cristallinità del TiO₂ preparato.

Un buon grado di cristallinità ricca nella fase anatasio e aree superficiali superiori a $100\text{ m}^2/\text{g}$ portano quindi a buoni valori di attività con conversioni prossime al 90 %.

Per quanto riguarda la reazione di ossidazione fotocatalitica di NO condotta con irraggiamento visibile invece, si nota un comportamento apparentemente discordante.

In Figura 12 è riportato il grafico delle conversioni medie ottenute per i campioni preparati.

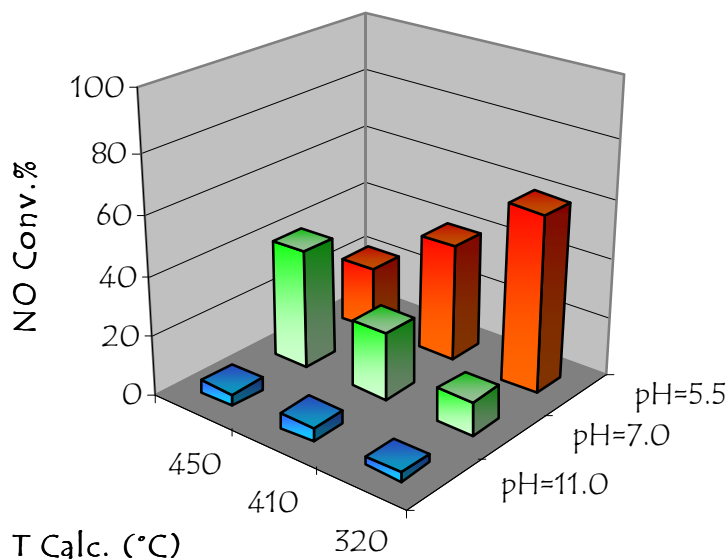


Figura 12. Grafico delle conversioni medie ottenute nella reazione con luce visibile

Anche in questo caso i campioni amorfi di TiO₂ precipitati a pH = 11.0 risultano essere pressoché inattivi. Nel caso dei catalizzatori preparati a pH = 7.0 e 5.5 possiamo supporre che l'attività catalitica sia fortemente influenzata non solo dalla struttura dei campioni (area superficiale, cristallinità e fase cristallina) ma anche dalla presenza di una certa frazione di organico rimasto sugli stessi a seguito del trattamento termico. Tale effetto ha una forte influenza soprattutto nella reazione condotta con luce visibile.

In particolare, abbiamo osservato che i campioni preparati a pH acido si presentano molto scuri, anche dopo calcinazione. L'effetto drogante del carbonio residuo derivante dall'agente direzionale di struttura (CTA-Br) diminuisce all'aumentare della temperatura di calcinazione con una corrispondente diminuzione dell'attività del fotocatalizzatore. Possiamo supporre che a pH acido il "templante" non svolga la sua funzione come agente direzionale di struttura ma si comporti soltanto da composto organico drogante. Per il campione calcinato a 320 °C, quindi, l'elevata attività (conversione 60 %) è dovuta ad un'alta area superficiale e alla presenza di carbonio nel campione ancora parzialmente amorfo.

Per quanto riguarda la serie di campioni precipitati a pH = 7.0, possiamo osservare che non si presentano scuri dopo calcinazione, indice dell'assenza di organico crackizzato sul TiO₂. Possiamo supporre in questo caso che parte del "templante" utilizzato in fase di sintesi abbia inizialmente

svolto la sua funzione di agente direzionale di struttura, aggregandosi in micelle che però non sono riuscite a mantenere la loro configurazione al fine di dare un TiO_2 con struttura ordinata a corto raggio. Il resto, invece, si comporta da organico ma viene eliminato durante la calcinazione. L'aumento di attività fotocatalitica nel visibile in funzione della temperatura di calcinazione può essere attribuita quindi, all'incremento della cristallinità del campione, come evidenziato dai dati XRD in Figura 11.

Purtroppo non è stato possibile effettuare le analisi elementari sui campioni per determinare l'effettiva quantità di carbonio residua. Misure TPO su tali campioni non sono per il momento state risolutive.

Riassumendo, il miglior campione preparato con il nuovo approccio sintetico messo a punto è quello preparato utilizzando TiOSO_4 come precursore di titanio, pH di precipitazione e invecchiamento 5.5, temperatura di calcinazione 320°C .

In Figura 13 vengono riportati i valori medi di conversione ottenuti nella reazione di ossidazione di NO con luce UV e con luce visibile utilizzando sia campioni commerciali (P25 Degussa e TiO_2 ad elevata area superficiale, vedi capitolo 2) che TiO_2 sintetizzati da noi, con e senza l'utilizzo di un agente direzionale di struttura (vedi capitolo 4).

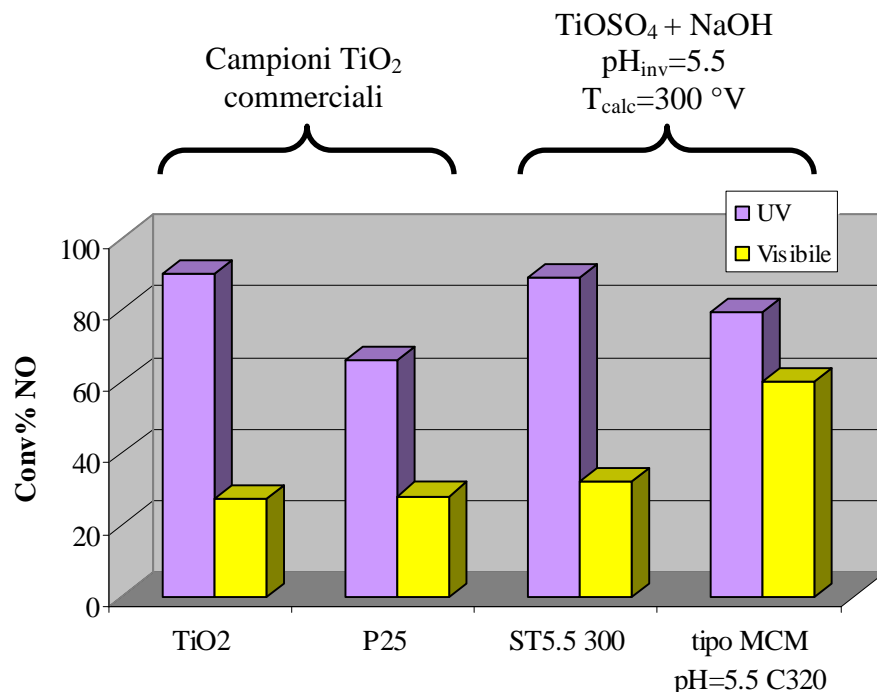


Figura 13. Grafico delle conversioni medie ottenute nella reazione con luce UV e visibile con TiO_2 commerciali e preparati da noi

E' possibile notare come nei campioni preparati secondo gli approcci sintetici messi a punto nel nostro laboratorio, siamo riusciti a mantenere una discreta attività nella reazione con luce UV, paragonabile se non superiore ad alcuni campioni di TiO₂ commerciali. Inoltre è possibile osservare che attraverso questo nuovo approccio sintetico siamo stati in grado di incrementare notevolmente l'attività nella reazione di interesse in condizioni più blande, quindi con irraggiamento con luce visibile.

5. Conclusioni

In questo capitolo è stata descritta una parte del lavoro in cui siamo riusciti ad ottenere materiali a base di biossido di titanio utilizzando approcci sintetici che vedono l'aggiunta di agenti direzionali di struttura. L'obiettivo era quello di preparare dei TiO₂ con caratteristiche strutturali simili a quelle della silice mesoporosa ordinata ad elevata area superficiale come l'SBA-15 o l'MCM-41.

Purtroppo i materiali ottenuti non hanno mostrato tali elementi distintivi. Siamo stati in grado comunque di ottenere buoni risultati fotocatalitici per la reazione studiata.

Nello specifico, tra i vari approcci sintetici utilizzati, abbiamo identificato la sintesi denominata "tipo MCM-41" come quella che ha portato i risultati migliori. Attraverso l'utilizzo di un precursore salino di titanio siamo stati in grado di individuare le migliori condizioni da utilizzare per ottenere catalizzatori attivi per la reazione di ossidazione fotocatalitica di NO sia nel UV che nel visibile.

Abbiamo concluso che sono molte le variabili da tenere in considerazione e tra le più importanti vi sono: l'area superficiale, la dimensione delle particelle della fase attiva, la fase cristallina del TiO₂ e la presenza di una certa quantità di drogante nel materiale.

Nonostante il processo di sintesi debba essere ottimizzato questi studi preliminari hanno dato buoni risultati e hanno aperto una strada da seguire e da modificare per la sintesi di TiO₂ mesoporosi.

6. Bibliografia

¹ D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 2014-2017.

² C. Liu, L. Fu, J. Economy, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1187-1189.

³ D. Trong On, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, *J. Catal.* 157 (1995) 235-243.

⁴ H. Shibata, T. Ogura, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16396-16397.

⁵ J. Zhao, P. Wan, J. Xiang, T. Tong, L. Dong, Z. Gao, X. Shen, *Microp. Mesop. Mater.*, 138 (2011) 200-206.

-
- ⁶ P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2813-2826.
- ⁷ M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11925-11933.
- ⁸ L.H. Kao, T.C. Hsu, K.K. Cheng, *J. Colloid Interf. Sci.*, 341 (2010) 359-365.
- ⁹ Y. Hung, Y. Wang, C.F. Huang, Y.S. Fan, Y.J. Han, H.W. Peng., *J. Europ. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2065-2072.
- ¹⁰ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- ¹¹ P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese; B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature*, 396 (1998) 152-154.
- ¹² C.T. Kresge, M.E. Leonowich, W.J. Roth, J.C. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- ¹³ E. Ghedini, M. Signoretto, F. Pinna, G. Cerrato, G. Morterra, *C. Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 24-33.
- ¹⁴ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- ¹⁵ W.-H. Zhang, J.-L. Shi, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, *Mater. Letter.*, 46 (2000) 35-38.
- ¹⁶ C.-Y. Chen, H.-Y. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, 2 (1993) 17-26.
- ¹⁷ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834-10843.

CAPITOLO 7

Messa a punto di un impianto su scala di laboratorio per l'abbattimento di VOC

1. Introduzione

Negli ultimi anni si è reso necessario ricercare e sviluppare nuove tecnologie mirate all'abbattimento di VOC (Composti Organici Volatili) e soprattutto di AHC (Idrocarburi Aromatici). Questi ultimi risultano essere particolarmente nocivi per l'uomo a causa dei loro effetti cancerogeni e sono prodotti in quantità sempre più elevate soprattutto dagli scarichi degli autoveicoli. Come accennato nel capitolo 1 (*Introduzione generale*, paragrafo 3) il biossido di titanio si è dimostrato un buon catalizzatore nel processo di detossificazione fotocatalitica in fase gassosa sotto irraggiamento e permette la degradazione dei VOCs¹⁻³. L'impiego dell'ossidazione fotocatalitica di molecole organiche, tuttavia, risente di alcune limitazioni tra cui la non completa mineralizzazione di alcuni composti aromatici e di conseguenza la possibile formazione, durante il processo di degradazione, di intermedi relativamente stabili che, talvolta, sono più tossici dei composti di partenza.

In ambienti indoor la concentrazione di VOC è molto bassa (inferiore a 1 ppm) e la fotodegradazione potrebbe essere un modo efficace per il loro abbattimento. Va ricordato che gli studi relativi all'abbattimento di VOC in tali concentrazioni con sistemi a base di titanio sono pochi⁴⁻⁶ e riguardano sistemi in statico e non in flusso, quindi non tengono conto dei problemi diffusivi e si arriva facilmente a saturazione della superficie catalitica⁷⁻¹⁰.

2. Parte sperimentale

2.1. Impianto di reazione

L'apparecchiatura impiegata per i test catalitici è schematizzata in Figura 1. L'Etilbenzene (EB) è stato scelto come molecola aromatica per i test fotocatalitici ed è stato alimentato al reattore attraverso un flusso di inerte (He) gorgogliato in un saturatore mantenuto alla temperatura di 0°C tramite un bagno di ghiaccio. Il sistema è analogo a quello utilizzato per l'abbattimento fotocatalitico di NO e descritto nel capitolo 2. Esso è composto quindi da un reattore a letto fisso costituito da un tubo ad U in vetro sodio-borato di 2 mm di diametro, permeabile ai raggi UV e visibile.

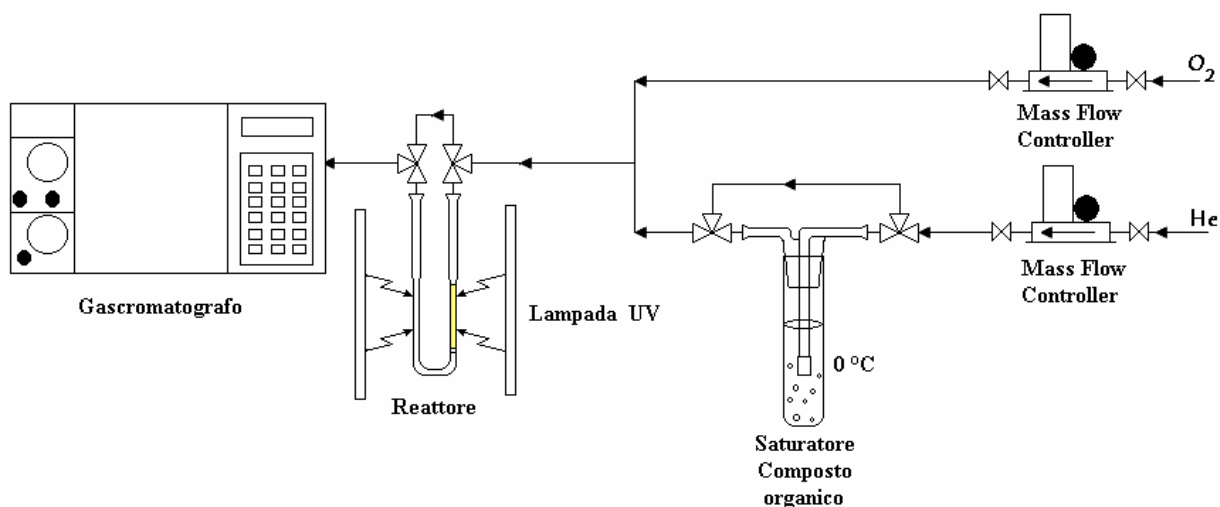


Figura 1. Schema dell'impianto di reazione per la fotodegradazione di VOC

La fonte di raggi UV, con range di frequenza 315-400 nm, è una lampada a mercurio a 125 W e la geometria dell'impianto è stata studiata per fornire al catalizzatore un'irradianza di 21.5 W/m² monitorata attraverso rivelatore UV costituito da un lettore Delta Ohm HD 2302.0 ed una sonda LP 471. La reazione è condotta a temperatura ambiente, ma l'irraggiamento della lampada UV genera un aumento della temperatura fino a circa 40 °C controllata attraverso una termocoppia cromo-allumel posta alla stessa altezza del campione. In coda al reattore si trova un gascromatografo dotato di una colonna Porapak Q e detector a termoconducibilità.

In un test catalitico tipico, vengono caricati nel reattore 150 mg di catalizzatore, opportunamente pressato, frantumato e setacciato 50 – 70 mesh (0.2 – 0.3 mm) per minimizzare le perdite di carico. La miscela reagente (EB/He/O₂) inizialmente è inviata tramite un by-pass del reattore al gascromatografo. Dopo aver verificato la costanza della sua composizione, la miscela è deviata dal bypass al reattore irraggiato con luce UV. La concentrazione di EB viene monitorata per circa 300 min e viene registrata l'eventuale presenza di CO₂ formata dalla mineralizzazione del composto organico. La conversione di EB è stata calcolata attraverso la seguente relazione

$$\text{conversione} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100$$

dove C_i è la concentrazione iniziale di EB, C_t è la concentrazione al tempo t di EB.

Viene quindi messa in un grafico la concentrazione di Etilbenzene in funzione del tempo. I grafici di reattività mostrano un iniziale assorbimento di EB seguito da un aumento di quest'ultimo fino al raggiungimento di una concentrazione costante.

In un test preliminare è stata valutata l'effettiva influenza dell'irraggiamento UV sulla reazione in esame. A tal fine è stato condotto un test su un TiO_2 commerciale irraggiato e non.

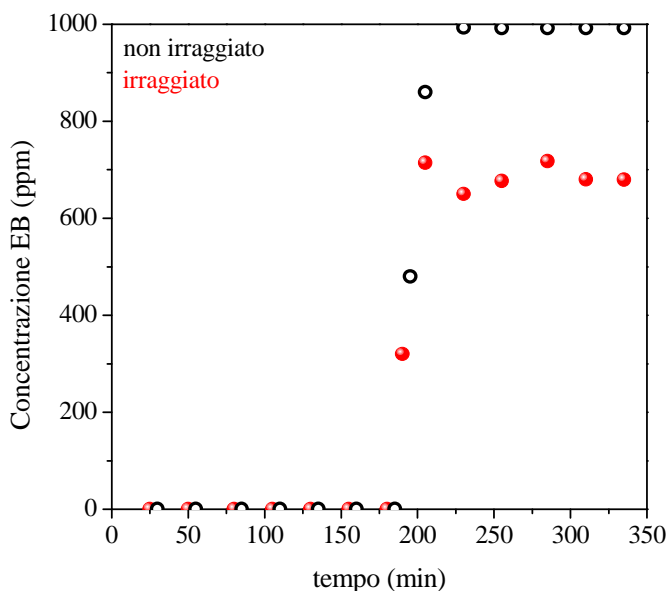


Figura 2. Profilo di reazione con e senza irraggiamento

Il test senza irraggiamento è stato effettuato sia a temperatura ambiente, sia a circa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la reazione in modo da simulare le condizioni termiche a cui il campione è sottoposto durante la reazione con lampada UV. Non si sono notate differenze di comportamento nei due casi.

Analizzando invece il comportamento osservato con o senza irraggiamento, è possibile notare un iniziale assorbimento dell'EB sul catalizzatore seguito da un aumento della concentrazione di aromatico in entrambe le condizioni. Durante la prima fase di assorbimento, per il campione non irraggiato non si nota alcun cambiamento di colore, mentre il TiO_2 sottoposto a luce UV scurisce progressivamente fino a diventare completamente marrone. Tale cambiamento di colore è probabilmente dovuto al cracking di una parte dell'EB assorbito sul catalizzatore e che avviene soltanto in presenza di radiazione UV.

Il volume di EB assorbito per grammo di catalizzatore ($\text{Vol}_{\text{EB ads}}$) viene calcolato utilizzando la seguente formula:

$$\text{Vol}_{\text{EB ads}} = \frac{V_{\text{EB}} \cdot t}{m}$$

dove V_{EB} è la portata di EB (in ml/min) presente nella miscela di reazione e si calcola dalla tensione superficiale a 0 °C (temperatura del saturatore) e dalle portate dei flussi di He al saturatore e di O₂; t (min) è il tempo in cui si ha assorbimento di EB; m è peso in grammi del catalizzatore caricato.

La fase di assorbimento è seguita da un aumento della concentrazione di EB in uscita dal reattore. Dal grafico riportato in Figura 3 è possibile notare che per il campione non irraggiato la concentrazione di organico ritorna al valore del bypass (concentrazione iniziale C_i) e per questo motivo la conversione risulta essere nulla. Nel caso invece della reazione condotta con luce UV, la concentrazione di EB in uscita risulta essere inferiore rispetto a C_i ed è possibile osservare la formazione di CO₂ durante l'analisi. Non sono stati individuati altri composti intermedi e quindi possiamo affermare che il TiO₂ irraggiato ha convertito parte del composto organico, ossidandolo completamente a CO₂.

Durante la parte iniziale del lavoro sono stati messi a punto alcuni parametri di impianto impiegati nel test catalitico di fotodegradazione di EB, allo scopo di determinare le condizioni operative ottimali da utilizzare come procedura standard in tutti i test di reattività effettuati. In particolare è stato preso in considerazione il tempo di contatto e quindi le portate dei flussi di gas (vedi Figura 3). Attraverso regolatori di flusso Brooks mass flow 5800 series viene inviato un flusso di elio ad un saturatore contenente inquinante organico e la miscela viene addizionata di ossigeno in rapporto 1:3 He:O₂. La concentrazione di EB al reattore risulta essere in queste condizioni circa 1000 ppm.

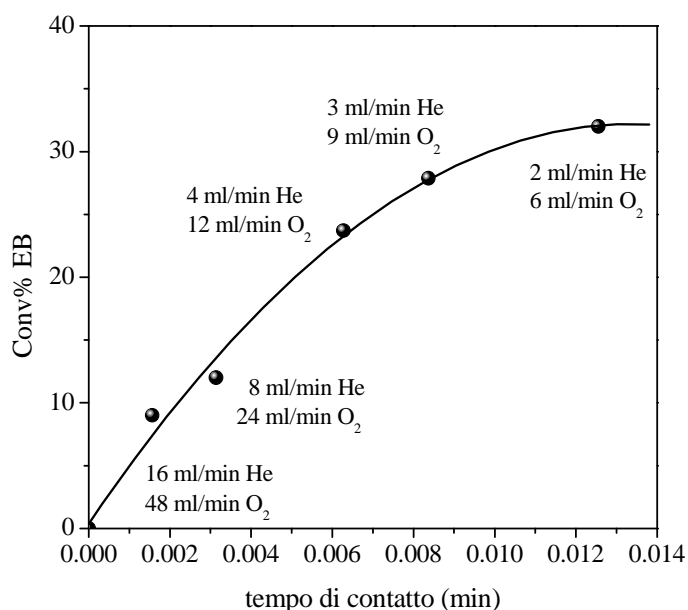


Figura 3. Conversione di EB in funzione del tempo di contatto

Come atteso, la conversione di EB aumenta all'aumentare del tempo di contatto. Si nota un appiattimento della curva all'aumentare del tempo di contatto. E' stato deciso quindi di utilizzare portate intermedie, che assicurino una buona conversione di EB e un corretto funzionamento del saturatore.

Sono stati presi in considerazione alcuni TiO_2 commerciali ed è stato valutato il loro comportamento nella fotodegradazione dell'EB con luce UV in funzione di alcune loro caratteristiche morfologiche. Inoltre è stata presa in considerazione l'influenza di tali proprietà sull'assorbimento della molecola organica scelta.

2.2. Campioni commerciali

I campioni di TiO_2 scelti per effettuare i test di attività con EB sono stati scelti tra una serie di biossidi di titanio commerciali e precedentemente descritti nel capitolo 2 per l'uso nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO. Essi sono stati selezionati con diverse proprietà morfologico-strutturali in modo da valutare l'esistenza di una relazione tra tali caratteristiche e l'efficienza riscontrata nella mineralizzazione di una molecola aromatica.

2.3. Caratterizzazioni

Al fine di valutare le proprietà strutturali dei campioni selezionati sono state eseguite le opportune caratterizzazioni per determinarne l'area superficiale, la distribuzione dei pori e la fase cristallina. Un'ampia descrizione è presente nel capitolo 2.

3. Attività dei TiO_2 commerciali

Come già evidenziato più volte, una delle caratteristiche morfologiche che è risultata avere una forte influenza ai fini dell'efficienza fotocatalitica è l'area superficiale. Per questo motivo i TiO_2 commerciali selezionati sono stati scelti con aree superficiali comprese tra $340 \text{ m}^2/\text{g}$ e $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e abbiamo valutato la loro attività nella fotodegradazione dell'Etilbenzene con luce UV.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei TiO_2 selezionati sono riportate nel capitolo 2 (paragrafo 3.). In Tabella 1 riportiamo i dati ottenuti.

TiO ₂	Area superficiale m ² /g	Diametro medio pori (nm)
A	329	6.5
B	339	7.5
E	82	14.4
F	80	17.3
P25 Degussa	52	14.3

Tabella 1. Valori sperimentali di area superficiale e distribuzione media dei pori dei TiO₂ commerciali

E' stato possibile osservare una correlazione lineare tra il volume di EB assorbito per grammo di catalizzatore e l'area superficiale dei vari campioni (vedi figura 4). In Tabella 2 sono riportati i valori ottenuti.

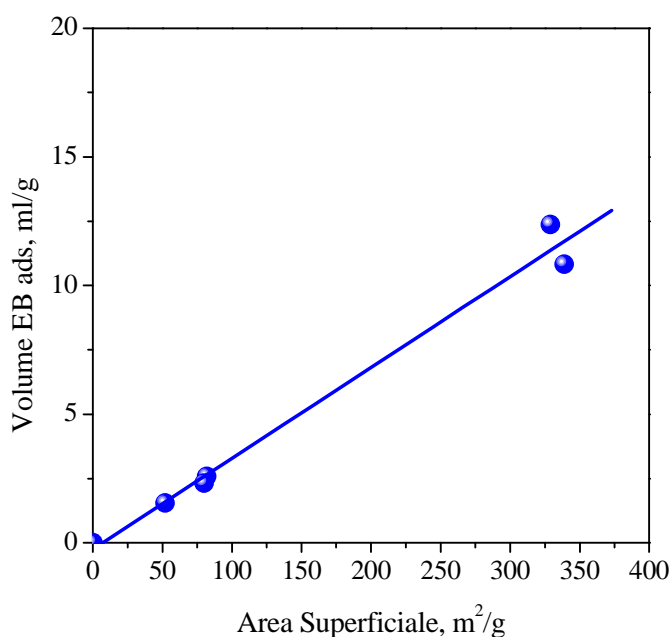


Figura 4. Correlazione tra area superficiale e volume di EB assorbito per TiO₂ commerciali

Come si può notare il campione P25 con area superficiale di circa 50 m²/g presenta volume di EB assorbito molto basso (1.5 ml/g). I campioni ad elevata area superficiale (superiore a 300 m²/g) assorbono un'elevata quantità di composto organico (circa 12 ml/g).

Per quanto riguarda l'attività dei campioni è stato possibile osservare una buona correlazione tra area superficiale e attività, vedi Figura 5, in cui si nota un andamento crescente non lineare. I valori di conversione ottenuti sono riportati in Tabella 2.

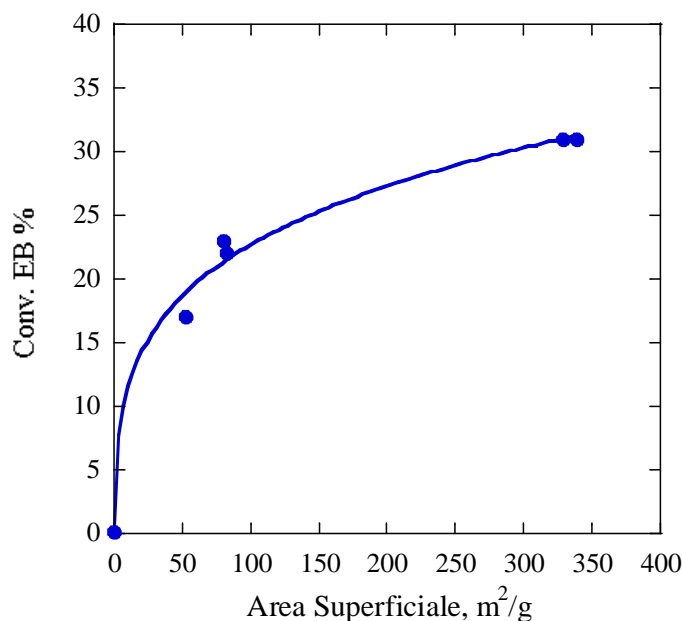


Figura 5. Correlazione tra area superficiale e attività per TiO_2 commerciali

TiO_2	Area superficiale m^2/g	Volume EB ads. ml/g	Conversione EB %
A	329	12.4	31
B	339	10.8	31
E	82	2.6	22
F	80	2.3	24
P25 Degussa	52	1.5	17

Tabella 2. Dati di volume di EB assorbito e conversione per i TiO_2 commerciali

Questo tipo di andamento era stato riscontrato anche nello studio dell'attività fotocatalitica nell'ossidazione di NO (capitolo 2, paragrafo 3.). Anche in questo caso, infatti, è possibile notare che i campioni ad elevata area superficiale (superiore a $300 \text{ m}^2/\text{g}$) hanno efficienze comparabili tra loro. Inoltre va notato che campioni con aree relativamente basse e prossime agli $80 \text{ m}^2/\text{g}$ hanno dimostrato comunque un buona efficienza fotocatalitica con valori di conversione di EB di circa 23 %. Per quanto riguarda il comportamento del campione P25 Degussa, si nota che nonostante il valore relativamente basso di area superficiale esso presenta un'attività buona (circa 17 %).

Lo screening effettuato sui campioni commerciali ci ha portato quindi ad affermare che mentre l'area superficiale del materiale è l'unica responsabile dell'assorbimento della molecola organica, per quanto riguarda la mineralizzazione entrano in gioco altre caratteristiche chimico-fisiche¹¹.

Come già affermato nel capitolo 2, è possibile ricondurre la non linearità dell'andamento riscontrato per la conversione alla cristallinità dei TiO_2 presi in considerazione. Infatti, i campioni A e B presentano un minor grado di cristallizzazione, probabilmente a causa del trattamento termico non elevato al quale sono stati sottoposti in fase di sintesi mentre i campioni E ed F sono più cristallini (vedi Figura 6).

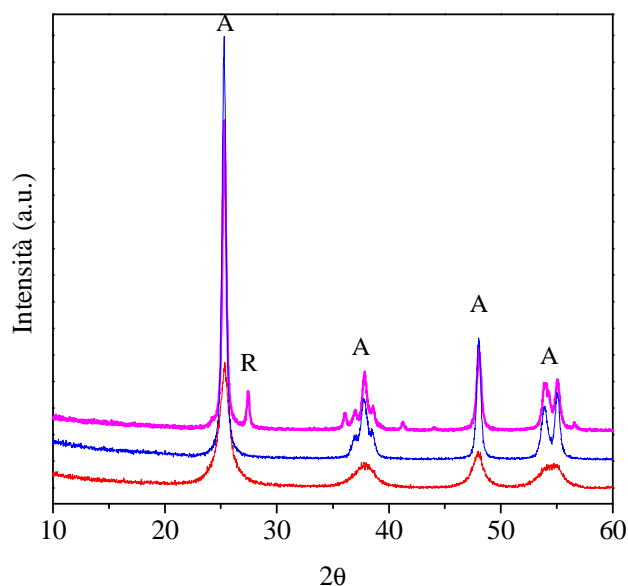


Figura 6. Profilo di diffrazione di P25 Degussa , $\text{TiO}_2 \text{ B}$ e $\text{TiO}_2 \text{ E}$

4. Attività dei TiO_2 preparati per precipitazione

Dopo aver messo a punto il sistema abbiamo provato una serie di TiO_2 sintetizzati da noi nella fotodegradazione dell'EB con luce UV. Abbiamo selezionato una serie di campioni preparati per precipitazione da sale di titanio (TiOSO_4), utilizzando soda (S) o ammoniaca (A) come agente precipitante. I TiO_2 sono stati invecchiati a pH_{inv} 5.5 e in seguito calcinati a 200, 300 e 400 °C. Per quanto riguarda la descrizione della sintesi si rimanda al capitolo 4. Di seguito vengono riassunte le caratteristiche strutturali dei campioni utilizzati.

Campione	Area Sup. m^2/g	Diam. pori nm	Campione	Area Sup. m^2/g	Diam. pori nm
$\text{ST}_{5.5}200$	256	4.3	$\text{AT}_{5.5}200$	255	4.4
$\text{ST}_{5.5}300$	146	6.5	$\text{AT}_{5.5}300$	192	5.3
$\text{ST}_{5.5}400$	111	8.3	$\text{AT}_{5.5}400$	160	6.0

Tabella 3. Area superficiale e diametro medio dei pori dei TiO_2 preparati

Per quanto riguarda l'attività catalitica, tutti i campioni utilizzati mostrano un comportamento analogo a quello osservato con i campioni commerciali. Ad una prima fase di assorbimento della molecola organica segue lo sviluppo di CO₂ individuabile mediante analisi gascromatografica e quindi una parziale mineralizzazione dell'etilbenzene inviato. In Figura 7 vengono riportati alcuni profili di reazione.

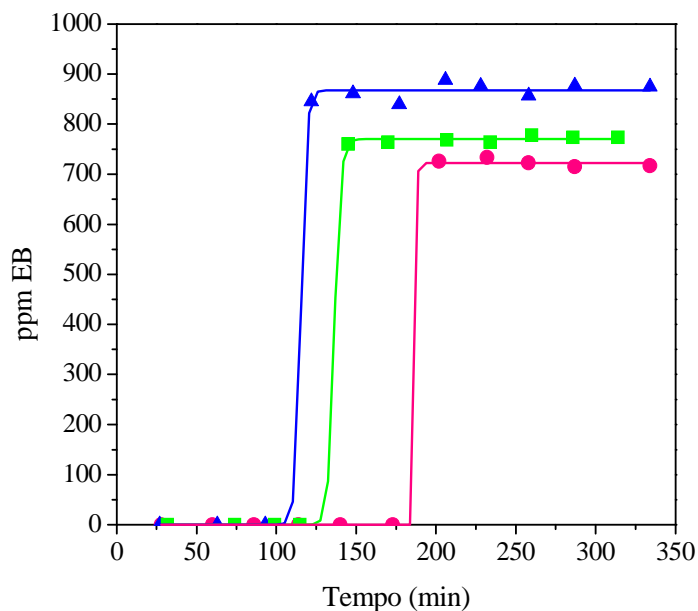


Figura 7. Profili di reazione per alcuni TiO₂

Come per i campioni commerciali, è stato calcolato il volume di EB assorbito per grammo di TiO₂ utilizzato e la conversione di EB. I dati ottenuti sono stati riportati nei grafici di Figura 8.

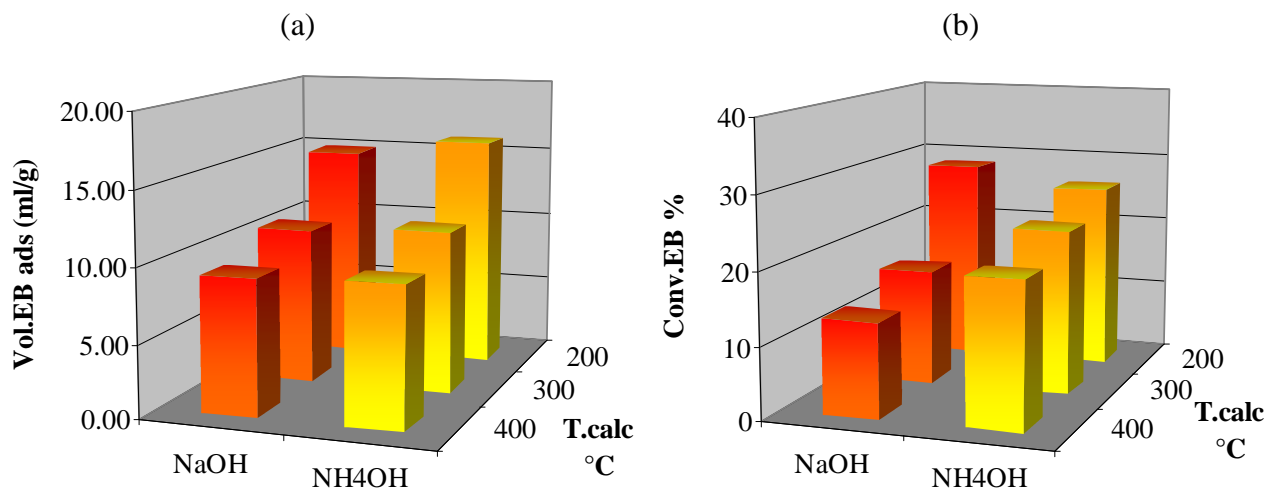


Figura 8. Volume di EB assorbito (a) e conversione EB (b) per i TiO₂ preparati

Da una prima analisi dei dati ottenuti si nota una relazione tra temperatura di calcinazione e $\text{Vol}_{\text{EB ads}}$ per tutti i campioni. All'aumentare della temperatura di calcinazione la quantità di organico assorbita diminuisce. Questo trend è stato riscontrato anche per quanto riguarda la conversione di EB. Queste considerazioni sono ancora più evidenti analizzando i dati ottenuti in funzione dell'area superficiale (vedi Figura 9).

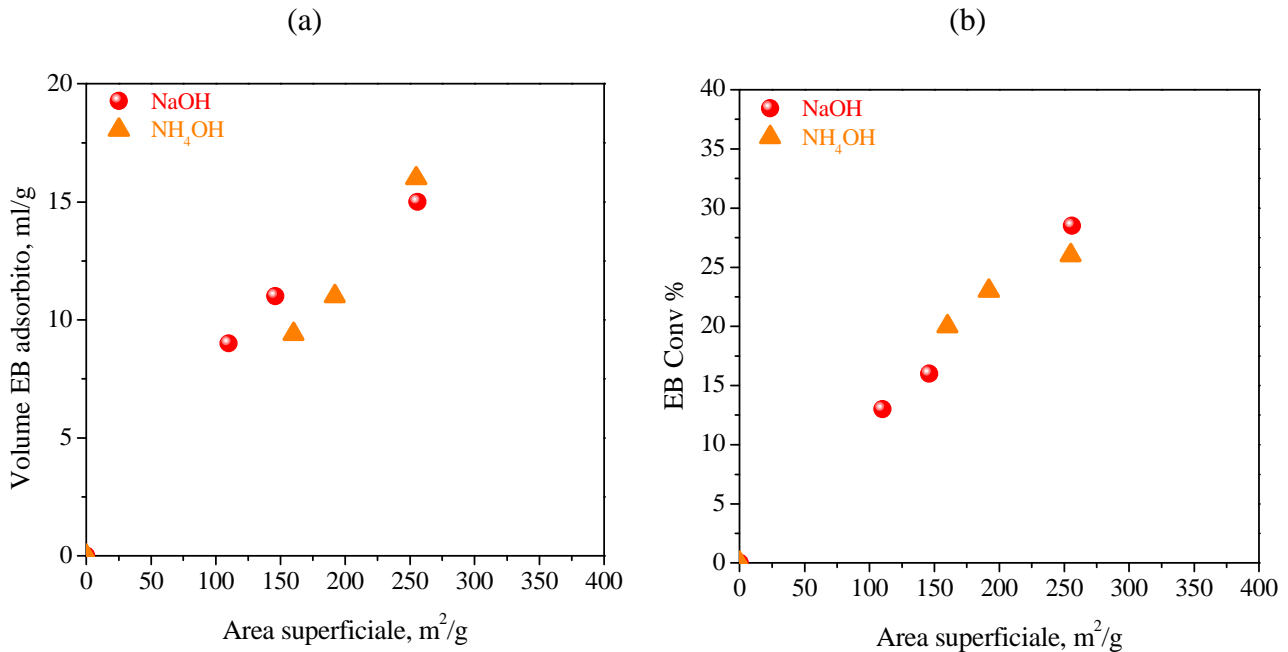


Figura 9. Correlazioni tra area superficiale e volume di EB assorbito (a) e conversione (b) per i TiO_2 preparati

Come per i campioni commerciali, anche in questo caso è possibile osservare una relazione lineare tra i valori dell'area superficiale dei campioni provati e il volume di EB assorbito per grammo di catalizzatore. Tale relazione vale per tutti i tipi di campioni preparati, indipendentemente dal tipo di base.

Per quanto riguarda la conversione di EB, a differenza dei campioni commerciali, l'andamento mostrato per i TiO_2 preparati da noi nelle varie condizioni di sintesi in funzione dell'area superficiale è di tipo lineare anziché esponenziale.

Questa differenza di comportamento può essere attribuita ancora una volta alla percentuale di cristallinità dei catalizzatori. Come mostrato mediante misure di diffrazione ai raggi X nel capitolo 4, infatti, i TiO_2 preparati attraverso la metodologia di precipitazione messa a punto presentano un buon grado di cristallinità e sono costituiti quasi unicamente dalla fase anatasio.

Per concludere riportiamo un confronto tra i dati di assorbimento e di attività ottenuti utilizzando i campioni commerciali e quelli ottenuti con alcuni TiO_2 preparati da noi (Figura 10).

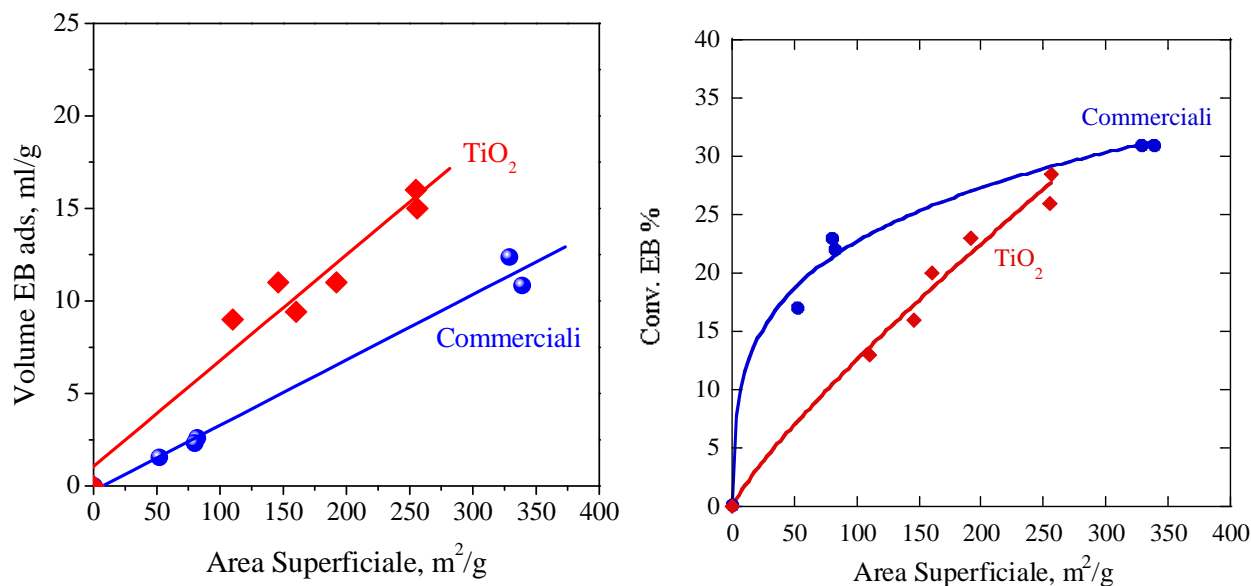


Figura 10. Correlazione tra area superficiale e attività per TiO_2 commerciali e serie TiO_2 preparati a $\text{pH} = 5.5$

Dai grafici riportati si nota come, per quanto riguarda l'assorbimento dell'EB, a parità di area superficiale i campioni preparati secondo la metodologia di precipitazione risultino essere più efficienti rispetto i TiO_2 commerciali. Per quanto riguarda la conversione dell'aromatico, invece, è evidente che i TiO_2 commerciali seguono un andamento diverso.

5. Conclusioni

E' stato messo a punto un impianto su scala di laboratorio per l'ossidazione fotocatalitica di Etilbenzene con luce UV. Dopo aver valutato alcuni parametri di impianto quali velocità di flusso (o tempo di contatto) e irradianza del campione, abbiamo effettuato uno studio sull'attività sia utilizzando alcuni campioni commerciali sia con TiO_2 preparati da noi per precipitazione da TiOSO_4 secondo la metodologia descritta precedentemente. Per entrambe le serie di campioni è stata osservata una prima fase di assorbimento della molecola aromatica, seguita da una successiva parziale mineralizzazione. Il diverso comportamento osservato per i campioni provati ci ha permesso di concludere che mentre l'assorbimento è direttamente proporzionale all'area superficiale del catalizzatore, l'attività nella fotodecomposizione dipende anche dalla percentuale di cristallinità dello stesso.

6. Bibliografia

- ¹ S.A. Chambers, S. Thevuthasan, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, J.U. Thiele, L. Folks, M.G. Samant, A.J. Kellock, N. Ruzyski, D.L. Ederer, U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3467-3469.
- ² L. Kavan, D. Fattakhova, P. Krtil, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1375-1379.
- ³ D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.C.M. Beenackers, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 77 (2002) 102-116.
- ⁴ O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- ⁵ C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.*, 44 (2003) 191-205.
- ⁶ T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1223-1231.
- ⁷ F.B. Li, X.Z. Li, C.H. Ao, S.C. Lee, M.F. Hou, *Chemosphere* 59 (2005) 787-800.
- ⁸ A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, *Appl. Catal. B*, 61 (2005) 90-97.
- ⁹ N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, V. Keller, *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 423-430.
- ¹⁰ N. Doucet, O. Zahraa, M. Bouchy, *Catal. Today*, 122 (2007) 168-177.
- ¹¹ J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 6229-6236.

CAPITOLO 8

Procedimento per la preparazione di biossido di titanio dopato con carbonio

E' noto che il biossido di titanio nella fase anatasio presenta una bassa fotoattività nelle reazioni condotte con luce visibile e per questo motivo in letteratura sono presenti vari articoli in cui vengono presentate delle modifiche alla sintesi del TiO_2 per di incrementarne l'efficienza attraverso l'aggiunta di elementi promotori. A questo scopo il TiO_2 è stato drogato con ioni metallici quali lantanio e ferro^{1,2}, oppure con elementi non metallici come l'azoto^{3,4}. Un'altra possibilità è quella di utilizzare il carbonio come elemento drogante⁵⁻⁸ e anche la letteratura brevettuale riporta delle metodologie di drogaggio per ottenere TiO_2 attivi nel visibile⁹ che risultano però complesse e costose. In particolare, esse richiedono l'utilizzo di composti contenenti carbonio, ad esempio zuccheri, che vengono aggiunti in fase di sintesi. La miscela viene poi sottoposta a dispendiosi trattamenti termici in atmosfera ossidante che portano ad una rilevante perdita di materiale carbonioso sotto forma di CO e CO_2 ed a una parziale sinterizzazione del fotocatalizzatore con conseguente riduzione della sua superficie specifica e quindi dell'attività fotocatalitica.

Nel capitolo 5 abbiamo cercato di introdurre il carbonio come elemento drogante utilizzando un composto organico durante la fase di sintesi (nello specifico attraverso l'impregnazione dell'idrossido con acido succinico) ma con scarsi risultati.

La necessità di ottenere TiO_2 con elevate aree superficiali e alta attività fotocatalitica ci ha portato alla messa a punto di una metodologia innovativa di drogaggio con carbonio.

Come riportato nel capitolo 7 (paragrafo 2.1.), durante la reazione di abbattimento fotocatalitico di Etilbenzene con luce UV si osserva una prima fase di assorbimento in cui una parte dell'EB assorbito viene mineralizzato e la restante quantità viene crackizzata per azione della lampada UV. Un'analisi di ossidazione in temperatura programmata (TPO) (capitolo 5, paragrafo 3.3.2.) sul campione utilizzato nella reazione seguita con detector TCD (Figura 1a) conferma la presenza di specie organiche depositate sul TiO_2 dopo reazione che si ossidano a CO_2 a circa 400 °C. Il profilo TPO mostra un picco negativo a bassa temperatura (circa 100 °C) relativo al desorbimento di etilbenzene non crackizzato dal campione. Un'altra analisi TPO, effettuata su un'altra frazione di campione, è stata seguita attraverso uno spettrometro di massa con un detector a quadrupolo e ha dato la possibilità di identificare i picchi ottenuti durante la misura. In Figura 1b sono riportati i profili dei segnali relativi alle masse $m/e = 106$ (appartenente all'Etilbenzene) e $m/e = 44$

(attribuibile alla CO_2). L'analisi con il quadrupolo conferma la presenza di CO_2 derivante dall'organico crachizzato sul TiO_2 e mette in evidenza la presenza di una certa quantità di Etilbenzene assorbito che viene eliminata a bassa temperatura.

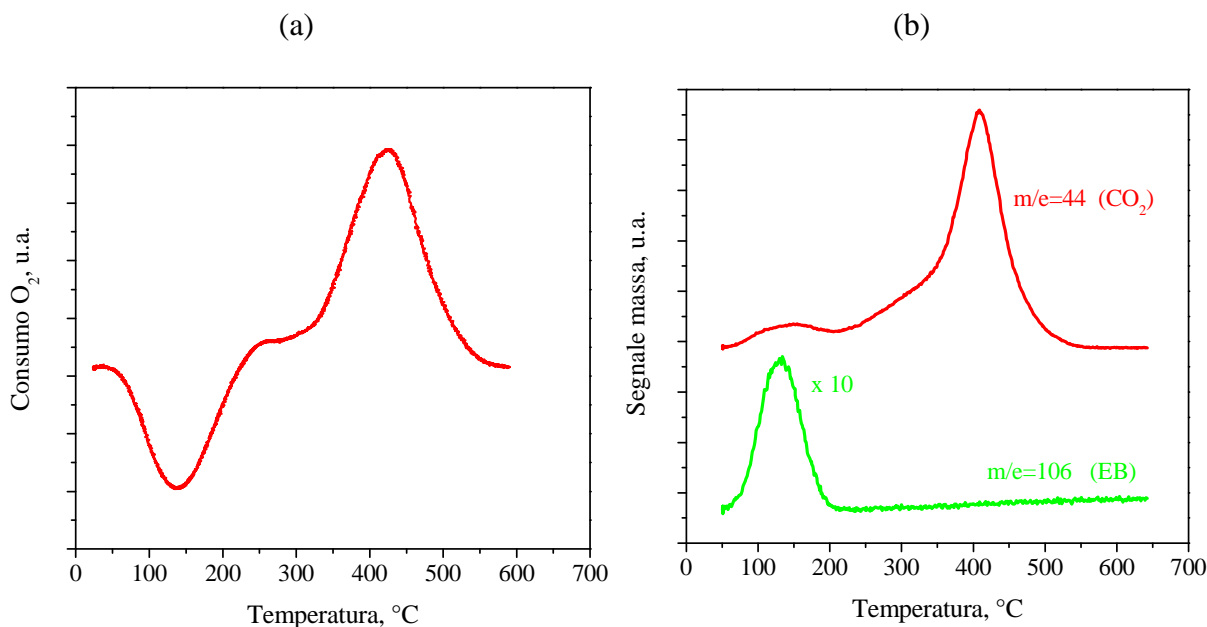


Figura 1. TPO del campione TiO_2 dopo reazione di fotodegradazione di EB

Un TiO_2 commerciale ad elevata area superficiale precedentemente utilizzato nella reazione di fotodegradazione di Etilbenzene con lampada UV come descritto nel capitolo 7, è stato impiegato nella reazione di ossidazione fotocatalitica di NO con luce visibile.

Le condizioni di reazione utilizzate sono riportate nel capitolo 4 e vengono brevemente riassunte di seguito.

Campione caricato	50 mg (50-70 mesh, pari a 0.2-0.3 mm)
Portata Totale	1000 ml/min
Concentrazione NO/Aria	100 ppb
Intensità irraggiamento	7.5 W/m^2

In Figura 2 sono riportati i profili di reazione per l'ossidazione di NO per il TiO_2 commerciale tal quale e drogato con carbonio derivante da EB (TiO_2+C). Per confronto viene mostrato anche il profilo di reazione per Kronos 7000 (TiO_2 commerciale drogato con carbonio).

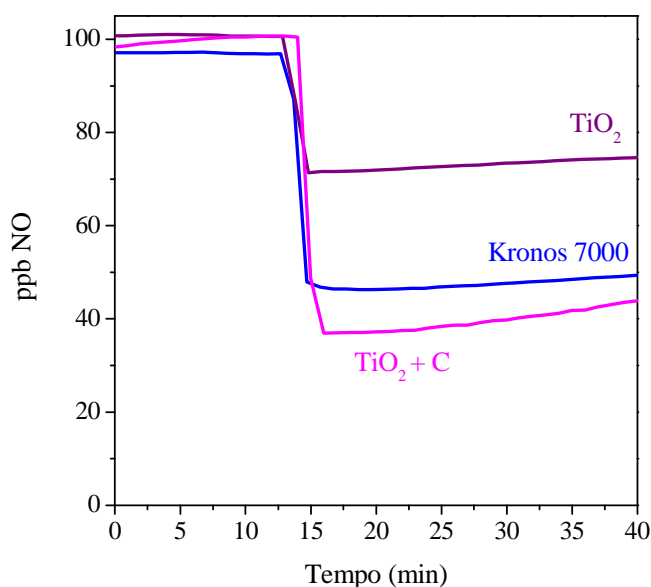


Figura 2. Profili di reazione per l'ossidazione di NO con luce visibile

Come è possibile notare il drogaggio con carbonio effettuato mediante trattamento con un flusso di un composto organico e irraggiamento con lampada UV ha portato ad un buon incremento dell'attività del materiale nell'abbattimento di NO.

La quantità di carbonio effettivamente presente nel TiO₂+C è stata misurata attraverso analisi elementare. In Tabella 1 vengono riportati i dati ottenuti dalle caratterizzazioni e i dati di attività.

Campione	Area Superf. m ² /g	Analisi Elem. % C	Conv. NO %
TiO ₂	339	0.09	28
TiO ₂ + C	330	2.66	60
Kronos 7000	291	0.83	56

Tabella 1. Dati di caratterizzazione e attività nel visibile

Poiché il drogaggio con carbonio non ha portato a significative variazioni in termini di area superficiale rispetto al TiO₂ commerciale tal quale, l'incremento di attività va senz'altro attribuito alla presenza di tale elemento sul catalizzatore.

Attraverso analisi XPS (vedi capitolo 3, paragrafo 3.2.4. per le specifiche dello strumento e le condizioni operative) è stata determinata la composizione atomica presente sulla superficie dei tre

TiO₂ presi in considerazione (vedi Tabella 2) ed è stata determinata la natura delle specie carboniose presenti.

Campione	% Ti	% O	% C
TiO ₂	19.5	55.9	24.6
TiO ₂ + C	4.1	26.6	65.8
Kronos 7000	17.9	55.1	27.0

Tabella 2. Abbondanza atomica superficiale ottenuta dai dati XPS

Si nota un'elevata quantità di carbonio nel campione TiO₂+C. Tutti i campioni sono caratterizzati da un unico doppietto del titanio a 458.5 eV (doppietto Ti 3d del Kronos 7000 preso come esempio, vedi Figura 3) tipico della specie con stato di ossidazione +4.

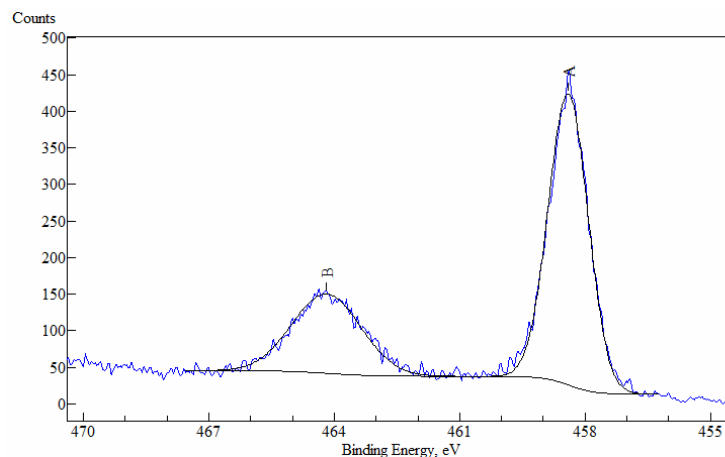


Figura 3. Analisi XPS. Particolare della regione dei titanio

Da un'analisi della regione del carbonio (C 1s), si osserva una differenza molto marcata tra il campione Kronos 7000 e il campione TiO₂+C preparato da noi (Figure 4 e 5).

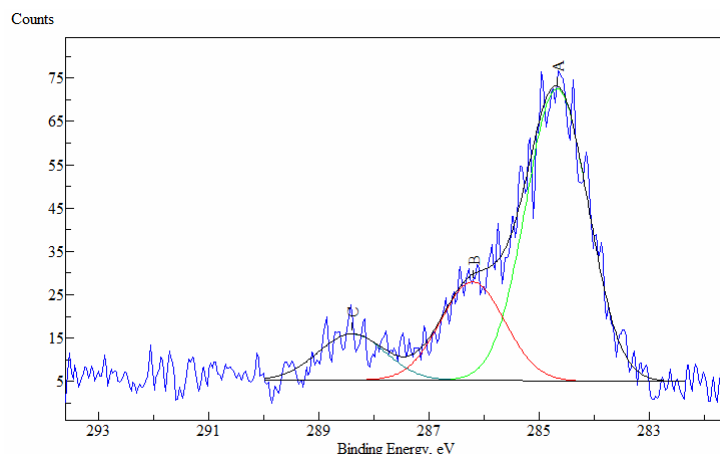


Figura 4. Analisi XPS. Particolare della regione del carbonio per Kronos 7000

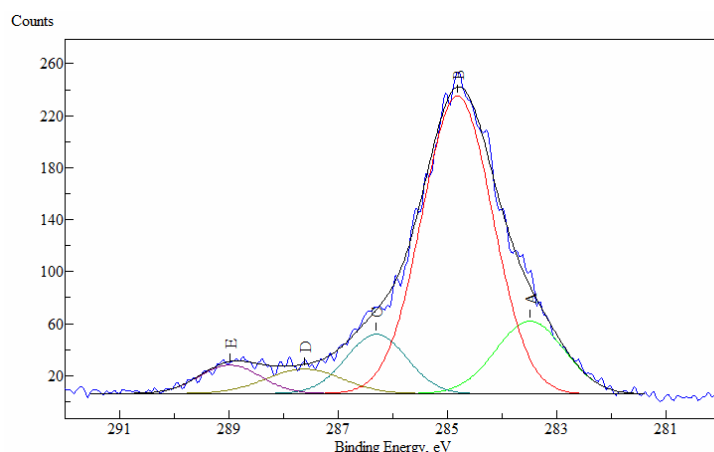


Figura 5. Analisi XPS. Particolare della regione del carbonio per TiO_2+C

Nel primo si possono osservare tre distinti picchi attribuibili a C idrocarburico CH_2-CH_2 , legami C-O e C=O mentre nel TiO_2+C la situazione è più complessa con una componente aggiuntiva a più bassa energia tipica del carbonio carburico.

L'analisi XPS ha portato a confermare la presenza di carbonio, o meglio di specie carboniose in superficie nel campione TiO_2+C in cui l'organico è stato inviato sotto irraggiamento UV.

Concludiamo che il drogaggio superficiale con atomi di carbonio o, più in generale, con specie carboniose, ha portato ad un notevole incremento dell'attività fotocatalitica del TiO_2 nell'ossidazione dell'NO. La presenza di questo effetto promotore superficiale permette quindi di ipotizzare che l'inserimento di atomi di carbonio nella struttura del biossido di titanio¹⁰ non siano indispensabili per ottenere fotocatalizzatori altamente attivi con luce visibile.

Lo studio presentato in questo capitolo ha portato ad un brevetto italiano¹¹ da poco esteso anche a livello internazionale¹².

Bibliografia

-
- ¹ J. Li, J. Xu, W.-L. Dai, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal. B: Environm.*, 85 (2009) 162-170.
 - ² V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 217-226.
 - ³ R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269-271.
 - ⁴ H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483-5486.
 - ⁵ U.G. Akpan, D.H. Hameed, *Appl. Catal. A*, 375 (2010) 1-11.
 - ⁶ T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda, N. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1391-1396.
 - ⁷ P. Gòrska, A. Zaleska, A. Suska, J. Hupka, *Physicoch. Probl. Of Min. Proc.*, 43 (2009) 21-30.
 - ⁸ C. Lettmann, K. Hildebrand, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Cat. B.: Env.*, 32 (2001) 215-227.
 - ⁹ J. Orth-Gerber et al., *U.S. Patent, US 20050226761*(2005)
 - ¹⁰ C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6656-6665.
 - ¹¹ N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, “*Procedimento per la preparazione di biossido di titanio dopato con carbonio*”, MI2009A001764
 - ¹² N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, “*Process for the preparation of carbon-doped titanium dioxide*”, domanda di brevetto: WO2011/045031 A1

CAPITOLO 9

Conclusioni generali

Un settore della catalisi oggetto di un notevole sviluppo è quello riguardante i fotocatalizzatori per l'abbattimento di inquinanti atmosferici. Tra i materiali più utilizzati, il biossido di titanio è quello che ha suscitato il maggior interesse ed il più estensivamente studiato, poichè unisce importanti caratteristiche come la stabilità a lungo termine ed una bassa tossicità per la biosfera, ad una buona attività fotocatalitica rispetto ad altri semiconduttori. Per questo motivo, negli ultimi anni, le proprietà fotocatalitiche del TiO_2 sono state indagate su una vasta gamma di inquinanti sia atmosferici che delle acque: alcoli, alogenuri, idrocarburi aromatici, acidi organici, coloranti, NO_x e altri. Gli studi effettuati hanno dato risultati promettenti per possibili applicazioni su vasta scala, tuttavia c'è accordo nel ritenere che l'efficienza del TiO_2 debba essere migliorata allo scopo di rendere la fotocatalisi ambientale competitiva. Risulta infatti evidente che a fronte dei numerosi vantaggi descritti in precedenza, il TiO_2 ha delle lacune che ne limitano l'efficienza tra le quali l'elevato Band-Gap che ne riduce l'utilizzo in un ristretto range di lunghezze d'onda. Inoltre per il TiO_2 come fotocatalizzatore eterogeneo rivestono una grande importanza alcune proprietà morfologico-strutturali quali l'area superficiale, la dimensione delle particelle, la cristallinità e la fase cristallina.

In questo lavoro di tesi è stato svolto uno studio indirizzato allo sviluppo di biossidi di titanio preparati seguendo diversi approcci sintetici e alla valutazione dell'attività per l'abbattimento fotocatalitico di inquinanti atmosferici. In particolare abbiamo preso in considerazione le reazioni di ossidazione fotocatalitica di NO sia con luce UV che visibile e la reazione di fotodegradazione (mineralizzazione) dell'Etilbenzene sotto irraggiamento UV.

Sono stati sintetizzati TiO_2 tal quali e supportati su materiali ad elevata area superficiale come l'MCM-41. Tali sistemi si sono dimostrati attivi nell'abbattimento di NO con luce UV mostrando quelle caratteristiche morfologico-strutturali che li rendono ottimi fotocatalizzatori. Successive modifiche alla sintesi hanno portato all'introduzione di elementi droganti nel TiO_2 (N e C) con conseguente incremento dell'attività fotocatalitica e ampliamento del range di lunghezze d'onda utilizzabili per la reazione. Abbiamo quindi esteso l'utilizzo del biossido di titanio per la fotoossidazione di NO con luce visibile raggiungendo soddisfacenti risultati che hanno portato alla realizzazione di un brevetto internazionale.

Inoltre i TiO_2 preparati si sono dimostrati attivi nella degradazione fotocatalitica dei VOC e in particolare dell'Etilbenzene.

APPENDICE

Dal lavoro di tesi svolto sono stati ricavati alcuni elaborati presentati come comunicazioni orali e poster a diversi Congressi e Scuole Nazionali ed Internazionali. Sono stati inoltre tratti due articoli pubblicati su riviste a diffusione internazionale e due in fase di preparazione. Inoltre è stato depositato un brevetto dapprima in Italia e in seguito esteso a livello internazionale (2011).

Sotto è riportato un elenco di tali lavori.

- **EFCATS Summer School in Catalysis 2009**, Porto Carras (Grecia) 24-29 Maggio 2009, V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, “*Visible light active titania photocatalysts doped with carbon for NO oxidation*”, Comunicazione Poster.
- **VII Convegno Nazionale I.N.S.T.M. sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali**, Tirrenia (Pisa) 09-12 Giugno 2009, V. Trevisan, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, L. Cassar, G. L. Guerrini, “*High surface area Titania Photocatalysts in the abatement of NOx under UV and Visible light irradiation*” Comunicazione Poster.
- **XIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana**, Sorrento 05-10 Luglio 2009, M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, F. Pinna, M. Ongaro, C. Bianchi, S. Ardizzone, “*Nanoporous titania/silica catalysts for the abatement of inorganic pollutants*” . Comunicazione Orale.
- **Scuola GIC 2010 - Turning point of Catalysis: new raw materials, new approaches and new technologies**, Palermo 15-18 Settembre 2010, V. Trevisan, L. Visentin, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, “*Investigation on Titania Synthesis for Photocatalytic NOx Oxidation*”. Comunicazione Poster.
- **XVI National Congress of Catalysts SCI-GIC 2010 - Catalysis between innovation and tradition: new challenges and new opportunities for University and Industry**, Mondello (Palermo) 19-23 Settembre 2010, V. Trevisan, L. Visentin, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, “*Doped Titania photocatalysts for NOx abatement*”. Comunicazione Poster.
- **NanotechItaly 2010 - Promoting Responsible Innovation**, Mestre-Venezia 20-22 ottobre 2010, V. Trevisan, E. Ghedini, M. Signoretto, F. Pinna, “*TiO₂/SiO₂ nano-catalysts for the photocatalytic abatement of inorganic pollutants*”. Comunicazione Poster.

- **SAMIC 2010 - Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry**, Bressanone 28 Novembre - 01 Dicembre 2010, V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, “*Carbon determination on titania photocatalysts*”. Comunicazione Orale.
- **VIII Convegno Nazionale I.N.S.T.M. sulla Scienza e Tecnologia dei Materiali**, Acicastello - Catania 26-29 Giugno 2011, V. Trevisan, V. Nichele, M. Signoretto, F. Pinna, G. Cerrato “*New template synthesis for Titania photocatalysts*”. Comunicazione Poster.
- **15th International Congress on Catalysis 2012**, Monaco (Germania) - 01-06 Luglio 2012, V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, E. Ghedini, G. Cruciani, “*Synthesis of Titania Photocatalysts for Organic Compounds Abatement*”. Comunicazione Poster, Inviato.
- **15th International Congress on Catalysis 2012**, Monaco (Germania) - 01-06 Luglio 2012, N. Pernicone, F. Pinna, M. Signoretto, V. Trevisan, “*Visible-light high-activity titania from catalytic and surface abatement of aromatic hydrocarbons*”. Comunicazione Poster, Inviato.

Pubblicazioni su riviste scientifiche

- M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, “*TiO₂ -MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO_x in gas phase*” Appl. Cat. B: Environmental, 2010, 95, 130-136
- N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, “*Procedimento per la preparazione di biossido di titanio dopato con carbonio*”, Patent Italiano: MI2009A001764
- N. Pernicone, F. Pinna, V. Trevisan, L. Cassar, G.L. Guerrini, L. Bottalico, “*Process for the preparation of carbon-doped titanium dioxide*”, domanda di brevetto internazionale: WO2011/045031 A1.
- V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, G. Cruciani, G. Cerrato, “*Investigation on Titania Synthesis for Photocatalytic NO_x abatement*”, Chem. Today, Gennaio 2012, in press.
- V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, “*Carbon determination in Titania Photocatalysts*”. In preparazione.
- V. Trevisan, M. Signoretto, F. Pinna, E. Ghedini, G. Cruciani, “*Synthesis of Titania Photocatalysts for Organic Compounds Abatement*”. In preparazione.