

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Ingegnerizzazione di materiali
nanostrutturati fotocataliticamente attivi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Matteo Bonoli

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dr. Anna L. Costa

Dr. Magda Blosi

Dr. Simona Ortelli

Sommario

Scopo	5
Capitolo 1 - Introduzione	7
1.1. Il problema ambientale	7
1.2. I nanomateriali.....	10
1.3. Il biossido di titanio e la Fotocatalisi	14
1.4.1. La microincapsulazione con la silice	20
1.5. Sistemi misti TiO_2/SiO_2	21
1.6. La reazione degradativa modello	22
1.7. La Fotoattività nel visibile	23
Capitolo 2 – Parte sperimentale	28
2.1. Materiali.....	28
2.2. Preparazione dei Sistemi	28
2.2.1. Preparazione dei Sistemi in fase sol.....	29
2.2.2. Preparazione dei Sistemi in fase granulata	30
2.3. Tecniche di caratterizzazione sui Sistemi in fase sol	33
2.4. Tecniche di caratterizzazione sui Sistemi in fase granulata	34
2.4.1. La diffrazione di raggi X - XRD	34
2.4.2. Analisi BET.....	35
2.4.3. Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo – SEM-FEG...	35
2.4.4. Spettroscopia UV-Vis	36
Capitolo 3 - Risultati e discussione.....	40
3.1. Caratterizzazione del Sistema I.....	40
3.1.1. Sistema I in fase sol	40
3.1.2. Sistema I in fase granulata	41
3.1.3. Attività fotocatalitica dei campioni granulati contenenti TiO_2 -P25	46
3.2. Caratterizzazione del Sistema II	54
3.2.1. Sistema II in fase sol.....	54
3.2.2. Sistema II in fase granulata.....	55
3.2.3. Sistema II in Fotocatalisi	59

<i>3.3. Confronto tra il Sistema I e Sistema II</i>	62
<i>3.4. Caratterizzazione del Sistema III e del Sistema IV</i>	64
<i>3.4.1. Caratterizzazione del Sistema III e del Sistema IV</i>	64
<i>3.4.2. Sistema III e Sistema IV in fase granulata</i>	66
<i>3.4.3. Sistema III e Sistema IV in Fotocatalisi</i>	73
Capitolo 4 - Conclusioni	76
Bibliografia.....	78

Scopo

Il lavoro oggetto di questa tesi è rivolto alla sintesi e alla caratterizzazione di materiali nanostrutturati costituiti da biossido di titanio e ossido di silicio da utilizzare come fotocatalizzatori per la depurazione delle acque. L'obiettivo è stato quello di realizzare un sistema in fase solida costituito da una matrice inerte, la silice, e una fase fotocataliticamente attiva, la nano-TiO₂. Tale sistema si inserisce perfettamente nel settore di ricerca che studia la sintesi colloidale di eterostrutture nano e micro cristalline che combinano materiali diversi in un'unica particella. Il progetto nasce all'interno dell'ISTEC-CNR di Faenza, dove è stato svolto il lavoro.

Il biossido di titanio è un semiconduttore con una energia di band-gap di circa 3.2 eV. La titania, nota in letteratura per le sue proprietà fotocatalitiche in presenza di irradiazione UV, è stata opportunamente modificata con la silice, usata come matrice di incapsulamento. Questo sistema è già stato studiato in altri lavori. Tuttavia le tecniche di preparazione dei mix risultano spesso complicati, presentano delle sostanze pericolose o tossiche oppure sono difficili da scalare a livello industriale. Invece, in questo lavoro di tesi, i mix TiO₂/SiO₂ sono preparati utilizzando un approccio di tipo *self assembling* colloidale. La sintesi di sistemi nanostrutturati per eterocoagulazione di sospensioni nanometriche stabili (già disponibili sul mercato), sfrutta l'attrazione tra superfici di carica opposta opportunamente funzionalizzate; una volta introdotti i reagenti nell'ambiente di reazione (silice e titania) questi si auto organizzano (*self assembling*) per dare una struttura con un *core* di titania e un *coating* di silice. Successivamente i sols sono stati granulati utilizzando lo spray-freeze-granulator, ottenendo dei fotocatalizzatori nanostrutturati ma con dimensioni micrometriche. I granulati sono stati caratterizzati e testati nella reazione di degradazione della Rodamina B, per valutare le loro proprietà fotocatalitiche. La silice è stata aggiunta a due diverse tipologie di titania (TiO₂P25 e TACR) con due diversi rapporti ponderali TiO₂/SiO₂ (1:3 e 1:5). Sono stati svolti dei test fotocatalitici per valutare le diverse prestazioni sulla base della tipologia di titania e del diverso contenuto di silice.

Infine, è stato scelto un campione per l'aggiunta di un terzo componente, le nanoparticelle di argento. Diversi studi hanno dimostrato che aggiungendo nanoparticelle di metalli nobili alla titania, è possibile spostare l'energia di band-gap a lunghezze d'onda nello spettro del visibile.

Capitolo 1 - Introduzione

1.1. Il problema ambientale

La valutazione della qualità dell'acqua e lo studio di metodiche per la sua purificazione rappresentano un problema di enorme importanza a livello mondiale dato il continuo aumento dei suoi consumi per uso domestico, agricolo ed industriale. Dopo l'utilizzo, gran parte dell'acqua che non possiede più le caratteristiche originarie viene scaricata nei corpi idrici (laghi, fiumi, torrenti, bacini) necessitando di specifici trattamenti di purificazione. Diversi metodi sono stati utilizzati per la rimozione di inquinanti da fonti d'acqua contaminate ^[1-9]. I trattamenti tradizionali come l'adsorbimento su carbone attivo, l'ultrafiltrazione, l'osmosi inversa si sono dimostrati efficienti, ma sono metodi non distruttivi, che si basano principalmente sul trasferimento dell'inquinante dalla fase acquosa contaminata ad un'altra fase, con conseguente necessità di processi depurativi successivi. Normalmente dopo i trattamenti di filtrazione o di flocculazione, necessari per eliminare eventuali particelle in sospensione, è necessario un trattamento di tipo biologico. Tuttavia non tutte le sostanze organiche risultano biodegradabili, pertanto negli ultimi decenni, una particolare attenzione è stata dedicata allo sviluppo ed alla ottimizzazione, dal punto di vista applicativo, di processi che permettono di ottenere la distruzione delle molecole inquinanti.

Particolarmente interessanti si sono rivelati, a questo proposito, i processi di ossidazione avanzata (AOP) che prevedono la formazione di specie chimiche altamente reattive, come ad esempio radicali OH· (molto spesso sfruttando l'energia luminosa), che promuovono la degradazione di substrati organici. Tali composti possono essere trasformati in altri non tossici o meno tossici, e in molti casi si riesce ad ottenere una completa mineralizzazione. I radicali ossidrilici, nonostante il loro breve tempo di vita, sono potenti agenti ossidanti, grazie all'elevato potenziale di riduzione standard pari a 2.8 V rispetto al NHE (Normal Hydrogen Electrode) e sono in grado di ossidare composti organici secondo la reazione:



In tal modo si generano radicali organici che, addizionando ossigeno molecolare, formano radicali perossidici (Eq. 2), che, a loro volta, avviano una serie di reazioni a catena che conducono molto spesso alla completa mineralizzazione delle sostanze organiche, con formazione di biossido di carbonio, acqua e sali inorganici.



Nonostante l'efficienza delle tecniche AOP il loro impiego è, in generale, limitato solamente a reflui con un valore di COD (domanda chimica di ossigeno) inferiore ai 5 g/L che non necessitano di un eccessivo impiego di reagenti.

L'interazione della luce con molecole organiche in soluzione acquosa può portare a fenomeni di fotolisi diretta. L'assorbimento di un fotone può indurre il trasferimento di un elettrone dal livello energetico fondamentale ad un livello energetico eccitato. L'energia in eccesso può portare alla rottura dei legami e quindi alla trasformazione irreversibile della struttura molecolare (Eq. 3).



L'utilizzo della fotolisi diretta come processo fotodegradativo risulta ovviamente più economico, ma molto meno efficiente rispetto alla combinazione della luce con altri agenti ossidanti tipo acqua ossigenata, ossigeno ed ozono. Il TiO_2 ad esempio viene utilizzato come fotocatalizzatore per la fotoelettrolisi dell'acqua soddisfacendo una serie di requisiti che ne permettono un impiego pratico e conveniente. Un fotocatalizzatore deve essere facilmente reperibile, economico, chimicamente stabile nell'ambiente di reazione e con un'ampia area superficiale. Deve avere uno spettro di assorbimento che comprenda le radiazioni del vicino UV e possibilmente di parte del visibile in modo da poter sfruttare per la sua attivazione la radiazione solare, ovviamente la fonte di energia più economica.

Le energie delle bande di valenza e di conduzione devono essere tali da garantire la reazione con la maggior parte delle specie in soluzione, come nel caso dei semiconduttori (Figura 1) e la velocità di ricombinazione delle lacune elettroniche con gli elettroni deve essere bassa.

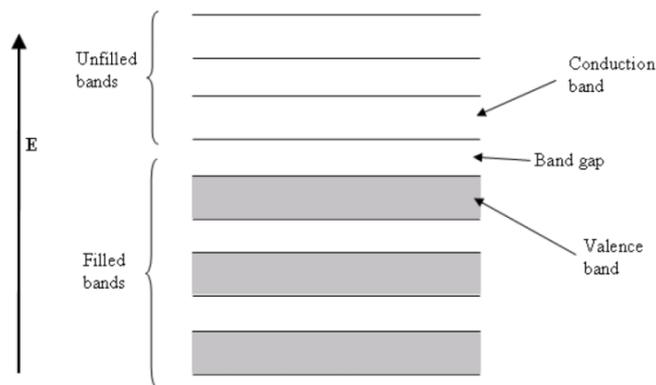


Figura 1. Struttura a bande in un semiconduttore.

L'interesse in campo ambientale per la fotocatalisi eterogenea ha inizio con la degradazione ad opera del TiO_2 di cianuri in soluzione acquosa nel 1977 a cui seguiranno moltissime applicazioni come la degradazione di pesticidi, fenoli, naftaleni e composti clorurati. Studi più recenti hanno dimostrato la possibilità di usare tale tecnica per la depurazione di acque ad uso alimentare. L'applicabilità del processo fotodegradativo con TiO_2 , sia sfruttando luce solare che luce artificiale, su larga scala è ancora in una fase iniziale. L'impiego di sospensioni di TiO_2 come catalizzatore in fase eterogenea necessita al termine della degradazione del substrato una sua separazione dall'ambiente di reazione piuttosto spinta attraverso tecniche di ultracentrifugazione o microfiltrazione, questo comporta problemi tecnici (es. grandi volumi da trattare) oltre che economici. Per ovviare a tali inconvenienti molti studi si sono rivolti verso l'impiego di TiO_2 depositata sotto forma di film sottili su opportuni supporti. La tecnica più utilizzata è il metodo sol-gel che prevede una reazione di idrolisi seguita da una condensazione ed in ultimo stadio una calcinazione del materiale finito a temperature tra i 200 ed i 400 °C. Quest'ultima fase innalza notevolmente il costo di produzione del fotocatalizzatore, ma soprattutto trasforma il TiO_2 dalla forma anatasio a quella di rutilo influenzando negativamente sulla sua attività fotocatalitica^[10]. Per sopperire a tali inconvenienti in questo lavoro di tesi è stato studiato un metodo alternativo di sintesi allo scopo di produrre un materiale nanostrutturato che contenga il TiO_2 . Per preparare questo nuovo materiale e mantenerne gli eventuali costi di produzione il più basso possibile si è deciso di utilizzare nanosospensioni colloidali (nanosol) a base di TiO_2 ottenute partendo da prodotti commerciali, i quali sono stati miscelati con nanosol di silice, tramite eterocoagulazione, per ottenere sistemi misti. Attraverso la tecnica spray-

freeze-granulation, sono stati ottenuti granuli micrometrici costituiti da fasi di titania e silice nanometriche, utilizzati come fotocatalizzatori, partendo dalle miscele eterocoagulate.

1.2. I nanomateriali

Il termine nanometrico è impiegato per descrivere un campo dimensionale che si colloca a metà strada tra quello atomico e quello bulk, con almeno una dimensione nel range nanometrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); è fondamentale sottolineare che le proprietà dei nanomateriali sono molto differenti da quelli bulk.

Per dare un'idea dell'ordine di grandezza, le celle elementari dei cristalli hanno lunghezze dell'ordine di un nanometro; la doppia elica del DNA ha un diametro di circa 2 nm, inoltre si sottolinea che le più piccole dimensioni apprezzabili ad occhio nudo sono intorno ai 10000 nm, un nanometro quindi è pari ad appena dieci atomi di idrogeno allineati.

Le nanostrutture non sono certo le più piccole entità conosciute, ma sono, attualmente, la materia solida più piccola che si possa ottenere e manipolare. La scienza che studia i principi fondamentali di molecole e strutture con almeno una dimensione compresa nel range 1-100 nm è detta nanoscienza.

Analogamente la nanotecnologia è un ramo della scienza applicata e della tecnologia che si occupa del controllo della materia su scala dimensionale inferiore al micrometro e della progettazione e realizzazione di dispositivi in tale scala. Il termine “nanotecnologia” indica genericamente la manipolazione della materia a livello atomico e molecolare, e in particolare si riferisce a lunghezze dell'ordine di pochi passi reticolari.

La nanotecnologia opera in un ambito di investigazione multidisciplinare, coinvolgendo molteplici indirizzi di ricerca tra cui: biologia molecolare, chimica, scienza dei materiali, fisica, ingegneria meccanica, ingegneria chimica ed elettronica ^[11]. La sintesi di materiali nano strutturati si basa principalmente su due approcci (Figura 2):

- approccio top-down: i dispositivi sono fabbricati da materiali macroscopici attraverso un attento controllo dei processi di miniaturizzazione a livello atomico;

- approccio bottom-up: i materiali e i dispositivi sono realizzati partendo da componenti molecolari che si auto-assemblano tramite legami chimici, sfruttando principi di riconoscimento molecolare.

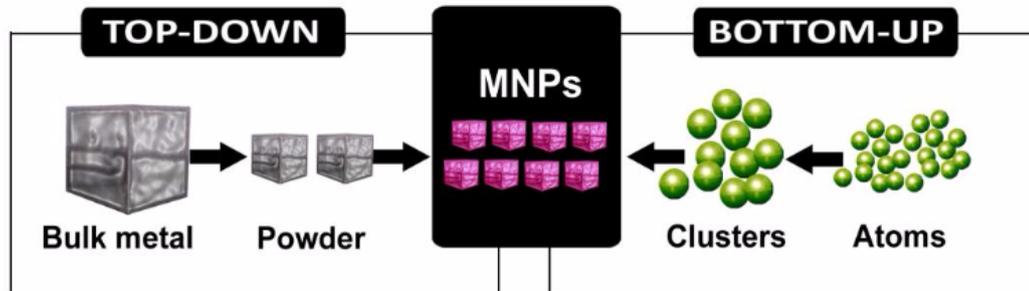


Figura 2. Schema dei metodi Top-Down e Bottom-Up per la sintesi di nanoparticelle.

I nanomateriali devono la loro unicità alla sinergia tra proprietà comuni della materia, come conducibilità, durezza, punto di fusione e proprietà variabili del mondo atomico-molecolare, come la dualità onda-particella e gli effetti quantici. Accade spesso, nei materiali nanometrici, che vengano sconvolte le leggi normalmente valide nella materia macrometrica.

L'effetto delle dimensioni (*size effect*), rappresenta un aspetto determinante per descrivere il comportamento dei nanomateriali, influenzandone le caratteristiche strutturali, chimiche, termodinamiche, elettroniche e spettroscopiche ^[12]. Al diminuire delle dimensioni dei nano materiali aumenta, ad esempio, la percentuale di atomi superficiali (Figura 3), con un incremento della loro reattività ^[13], che li rende particolarmente adatti per applicazioni catalitiche.

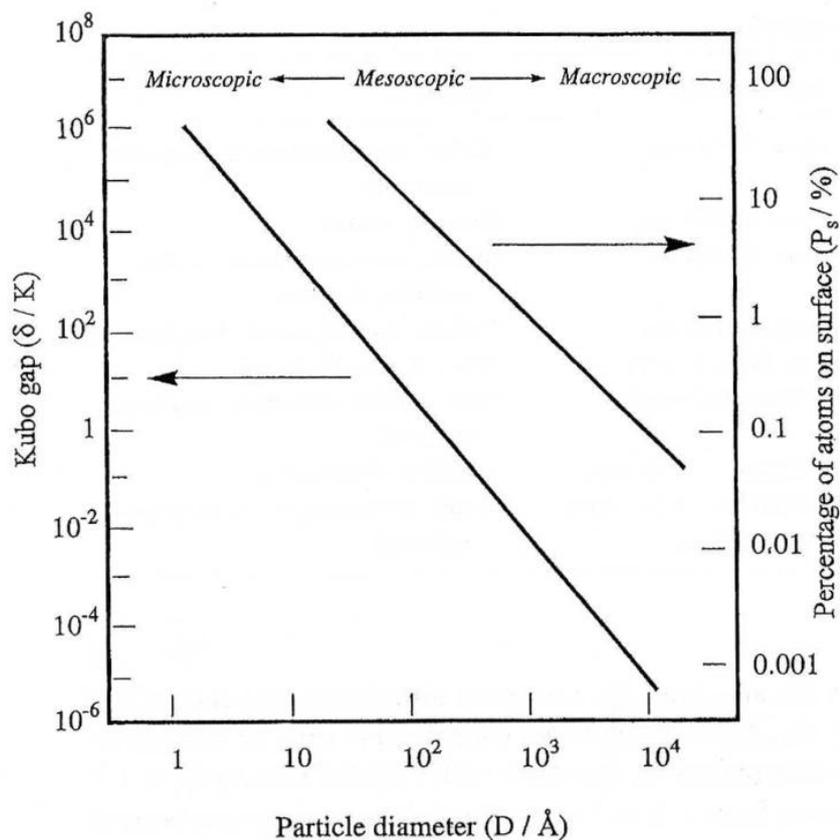


Figura 3. Percentuale di atomi superficiali per il sodio metallico in funzione del diametro particellare.

Anche la struttura elettronica delle nanoparticelle dipende dalle loro dimensioni: l'energia dei livelli elettronici non è più continua come per i materiali in bulk ma diventa discreta.

Il salto di energia tra due livelli quantici successivi risponde dalla seguente equazione:

$$\delta = 4E_f / 3n \text{ (Eq. 4)}$$

Dove E_f = energia corrispondente al livello di Fermi per la materia in bulk [J], n = numero totale di elettroni di valenza del nanocristallo. Si è osservato che per nanoparticelle di diversi metalli l'energia di band gap (E_g) diviene praticamente simile a quella di un non-metallo in bulk. Ad esempio diverse tecniche sperimentali hanno dimostrato il passaggio da un comportamento metallico a uno non metallico in seguito alla diminuzione del raggio delle nano particelle. L'aumento dell'energia di legame osservato per molti metalli come Au, Cu, Ni, e Pd al diminuire delle loro dimensioni è dovuto alla diminuzione dell'effetto schermante del nucleo da parte degli elettroni ed è

indice della trasformazione indotta dal *size effect* tra i comportamenti metallico e non metallico ^[14].

La reattività chimica aumenta in funzione del decrescere delle dimensioni, infatti un cristallo di 1 nm ha circa il 100% degli atomi in superficie, mentre un cristallo di 10 nm ne possiede solo il 15%; inoltre, la variazione qualitativa della struttura elettronica per nanoparticelle piccole conferisce loro proprietà catalitiche inusuali, con comportamenti diversi dal bulk.

Tra i nanomateriali, particolarmente interessanti ed utilizzate sono le nanosospensioni colloidali (nanosol). Essi sono sistemi contenenti particelle insolubili con diametro compreso tra 1 e 1000 nm disperse in un liquido, il solvente. Le particelle colloidali tipicamente hanno un diametro maggiore rispetto alle molecole che costituiscono il mezzo disperdente e sono caratterizzate da un rapporto area superficiale/volume molto maggiore rispetto al medesimo materiale bulk, così che la superficie ha un significativo controllo sulle proprietà del colloide stesso.

La stabilità di un sistema colloidale è definita dalla capacità delle particelle di rimanere sospese in soluzione all'equilibrio. La stabilità è ostacolata da fenomeni di agglomerazione e sedimentazione, che sono guidati dalla tendenza dei colloidali a ridurre l'energia di superficie. La tensione interfacciale stabilizzerà il sistema colloidale riducendo tale forza motrice. La stabilizzazione elettrostatica e la stabilizzazione sterica sono i due principali meccanismi che ostacolano l'agglomerazione. Quindi la stabilità delle dispersioni colloidali è dovuta principalmente a:

- forze elettrostatiche che agiscono fra particelle colloidali (interazioni di van der Waals, repulsioni elettrostatiche date dalla sovrapposizione del doppio strato elettrico, Figura 4a).
- forze steriche, dovute all'eventuale adsorbimento di polimeri o macromolecole sulla superficie delle particelle disperse (Figura 4b).

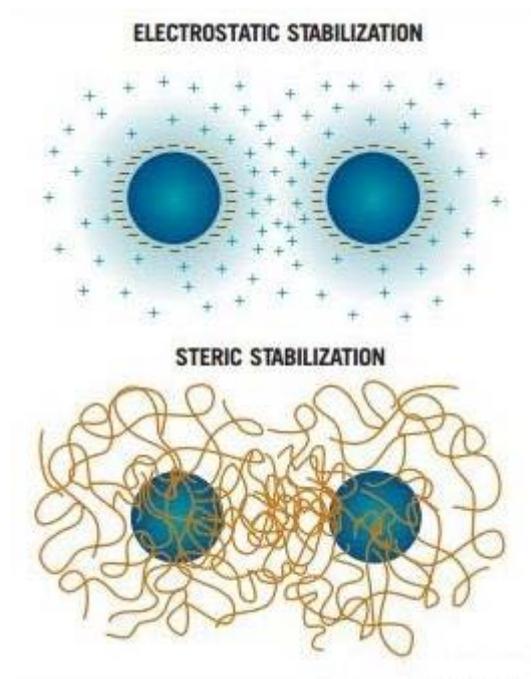


Figura 4. Particelle stabilizzate elettrostaticamente (a) e stericamente (b).

1.3. Il biossido di titanio e la Fotocatalisi

Il biossido di titanio (TiO_2) è un ossido semiconduttore dotato di una elevata reattività per cui può essere chimicamente attivato dalla luce solare ^[15,16]. Esso, infatti, attraverso l'assorbimento diretto di fotoni incidenti, può partecipare a processi fotochimici di superficie. Questa forte attività fotocatalitica, dovuta alle sue caratteristiche chimiche e fisiche, è stata oggetto di numerosi studi già a partire dal 1972 in Giappone, ma il processo di analisi si è intensificato soprattutto negli ultimi anni. In particolare il TiO_2 è risultato il catalizzatore più efficace, rispetto ad altri impiegati, nella degradazione di molti contaminanti di interesse. L'importanza pratica del biossido di titanio è dimostrata dal suo utilizzo in processi elettro-chimici e come pigmento per pitture e polimeri. Le proprietà ottiche ed elettroniche del TiO_2 hanno numerose applicazioni nei sensori di gas, nei rivestimenti antiriflettenti per celle solari e nei processi di conversione dell'energia foto-chimica.

Il biossido di titanio esiste in tre diverse strutture cristalline (anatase, rutilo e brookite) (Figura 5) e in fase amorfa. La brookite ha una struttura ortorombica, le altre due forme invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottaedri distorti, in particolare la struttura tetragonale del rutilo contiene due molecole di TiO_2 per cella primitiva. Il rutilo e l'anatase sono le forme più diffuse in natura. Il rutilo è la forma cristallina più stabile termodinamicamente ed è la più usata industrialmente mentre l'anatase è metastabile e delle tre forme è quella più attiva come fotocatalizzatore e quindi quella più usata

tecnologicamente. Misure di assorbimento ottico hanno dimostrato che l'anatasio ha una soglia di assorbimento più alta del rutilo. In particolare, per il rutilo l'energia di band-gap E_g è pari a 3.03 eV, per l'anatasio è pari a 3.18 eV. Questo significa che l'anatasio viene "attivato" con lunghezze d'onda $\lambda \leq 388$ nm, ossia dalla porzione UVA dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo da $\lambda \leq 413$ nm.

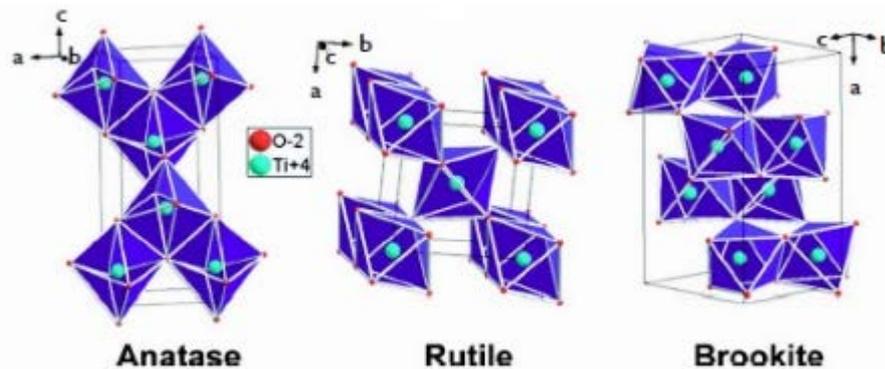


Figura 5. Immagini delle 3 strutture del biossido di titanio: anatase, rutilo e brookite

Grazie alla sua capacità di combinare l'alto indice di rifrazione con l'alto grado di trasparenza nella regione dello spettro visibile, l'ossido di titanio è il migliore semiconduttore studiato nel campo della conversione chimica e dell'immagazzinamento dell'energia solare nonostante il fatto che assorbe solo il 5% della radiazione solare incidente. Infatti confrontando l'indice di rifrazione del rutilo e dell'anatasio con quello di altri materiali si evince che tanto più grande è la differenza tra l'indice del materiale e quello dell'aria, tanto maggiore sarà la riflessione della luce.

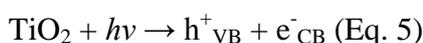
Riassumendo le caratteristiche della titania sono:

- trasparenza nella regione del visibile;
- è un semiconduttore;
- alta porosità;
- alta affinità superficiale;
- bassi costi e facile produzione in grandi quantità;
- inerzia chimica, non tossicità, biocompatibilità.

L'ossido di titanio, specialmente la fase anatase nanometrica, presenta attività fotocatalitica se esposta alla luce UV. La fotocatalisi è il fenomeno nel quale una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce.

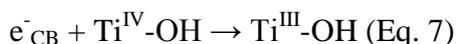
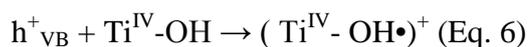
Questo fenomeno è stato scoperto nel 1972 da Fujishima e Honda, che si erano prefissi di scindere l'acqua tramite l'azione della luce solare (fotoelettrolisi), in analogia a quanto fanno le piante con la fotosintesi.

La fotocatalisi sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori. Questi, illuminati da luce con appropriata lunghezza d'onda, inducono la formazione di reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche ed inorganiche presenti. L'attivazione del catalizzatore avviene per mezzo dell'assorbimento di una radiazione UV che abbia energia uguale o superiore al valore del *band-gap* del semiconduttore (nel caso della titania ≥ 3.2 eV). L'assorbimento di tale radiazione promuove la formazione del sistema buca-elettrone (Eq. 5) situati sulla banda di valenza (VB) e sulla banda di conduzione (CB) rispettivamente.



In seguito il sistema fotogenerato può evolvere in tre differenti modi che sono in competizione tra loro: intrappolamento del portatore di carica; trasferimento di carica all'interfaccia dei cristalli; ricombinazione tra buca ed elettrone.

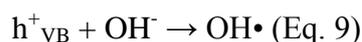
L'intrappolamento del portatore di carica si ha senza l'intervento di substrati esterni al catalizzatore, che siano in grado di acquistare o cedere elettroni sulla sua superficie, per cui la buca e l'elettrone fotogenerati reagiscono con i gruppi OH che rivestono la superficie dei cristalli. Il meccanismo proposto è il seguente ^[17]:



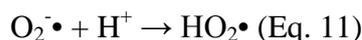
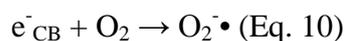
In questo modo (Eq. 6), si ha che la buca fotogenerata viene intrappolata sotto forma di radicale ossidrilico legato alla superficie del catalizzatore, che acquisisce il potere ossidante della buca; mentre l'elettrone fotogenerato è bloccato sulle superficie del catalizzatore sotto forma di Ti^{III} che avrà potere riducente.

Il secondo percorso prevede il trasferimento della buca e dell'elettrone, come tali, sulla superficie del catalizzatore dove esplicheranno le loro proprietà ossidanti e riducenti, rispettivamente, direttamente su di un substrato:

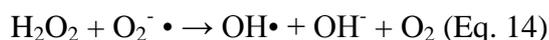




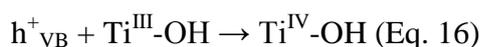
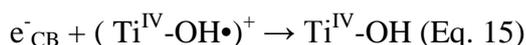
La buca sulla superficie del catalizzatore può ossidare direttamente l'acqua (Eq. 8) o gli ioni ossidrilici presenti nella soluzione (Eq. 9). Quando si lavora in presenza di ossigeno esso può fungere da accettore di elettroni, reagendo con l'elettrone fotogenerato secondo il seguente meccanismo:



Il perossido di idrogeno generatosi si trasforma ulteriormente formando radicali ossidrilici che danno il via ai processi degradativi delle sostanze organiche presenti nelle soluzioni acquose:



Infine il terzo percorso possibile è quello della ricombinazione tra la buca e l'elettrone che comporta la perdita dell'energia fotochimica, immagazzinata nella formazione del sistema fotoindotto, sotto forma di calore:



Il prevalere di un percorso di reazione sugli altri dipende dai tempi di vita dei tre differenti processi, ed un aumento del tempo di vita del processo ricombinativo corrisponde ad un aumento dell'efficienza quantica del processo di fotocatalisi.

Le crescenti conoscenze sviluppate nell'ambito delle nanoscienze e nanotecnologie, relative alla sintesi ed ingegnerizzazione di nanoparticelle, ha portato grande interesse nello studio ed applicazione della titania nanometrica. La titania nanometrica presenta le stesse proprietà fotocatalitiche della titania bulk, ma la struttura di nanomateriale la rende molto più reattiva. Inoltre, quando si presenta come nanosospensione, risulta facile applicarla su tessuti o superfici ^[18].

1.4. La microincapsulazione

La microincapsulazione è descritta come un processo in cui particelle di solido o gocce di liquido o gas vengono rivestite da un guscio esterno inerte, che a sua volta li isola e li protegge dall'ambiente esterno. Le dimensioni delle microcapsule possono andare da circa 100 nanometri a circa 1000 micrometri. La microcapsula può rilasciare il suo contenuto a una certa velocità di rilascio sotto specifiche condizioni. La sostanza che viene incapsulata viene definita come *core material*, agente attivo, riempitivo, o fase interna, in questo caso la titania. Il *core* può essere in qualsiasi forma, cristallina, amorfa, un'emulsione, una sospensione di solidi, o anche microcapsule più piccole. La sostanza che incapsula viene indifferentemente chiamata *coating*, membrana, guscio (singolo o multistrato), carrier, wall material, fase esterna o matrice a seconda della morfologia della microcapsula. La matrice può essere costituita da uno o più materiali. In questo lavoro di tesi la sostanza incapsulata sarà la titania mentre l'incapsulante, ovvero la matrice, sarà la silice. In questo modo verranno prodotti granuli di silice (matrice) contenenti la fase fotocataliticamente attiva, nano-TiO₂, con lo scopo di utilizzarlo come fotocatalizzatore in catalisi eterogenea. Pertanto, il processo di incapsulamento, in questo lavoro, è utilizzato come tecnica di ingegnerizzazione di nanosospensioni per l'ottenimento di granulati micrometrici, ma in grado di esplicitare una reattività alta, grazie al mantenimento di una strutturazione a livello nanometrico. I vantaggi dell'utilizzo di polveri micrometriche rispetto all'utilizzo diretto delle nanosospensioni colloidali, sono la possibilità di separare facilmente il catalizzatore, la durata maggiore del catalizzatore, la riduzione dei problemi ambientali e la riduzione dei costi, imputabili ai vantaggi della catalisi eterogenea, oltre ai benefici a livello di sicurezza.

La microincapsulazione può essere usata per:

- proteggere sostanze sensibili dall'ambiente esterno;
- per mascherare le proprietà organolettiche come il colore, il sapore e l'odore delle
- sostanze;
- per ottenere un rilascio controllato del farmaco;
- per maneggiare in maniera sicura materiali tossici;
- per avere un rilascio mirato (nel caso di farmaci).

Le tecniche di incapsulamento principali includono spray-drying, spray-chilling, spray cooling, spray-freeze-drying, estrusione, fluidized-bed coating, centrifugal suspension separation, co-cristallizzazione. Nello specifico le tecniche precedute dal prefisso “spray” sono dette anche tecniche di granulazione, poiché prevedono il passaggio della miscela liquida attraverso un ugello con formazione di uno spray (atomizzazione) e la successiva evaporazione del liquido che porta alla formazione di particelle sferiche di dimensioni micrometriche (granulazione).

La composizione del materiale di rivestimento è quella che determina maggiormente le proprietà funzionali delle microcapsule. Un materiale di rivestimento ideale dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- Buone proprietà reologiche ad alte concentrazioni e una buona lavorabilità durante l’incapsulamento;
- L’abilità di disperdere o emulsionare il materiale attivo e stabilizzare l’emulsione prodotta;
- Non deve reagire con il materiale da incapsulare sia durante la lavorazione, sia in un stoccaggio prolungato;
- L’abilità di isolare e mantenere il materiale attivo all’interno della sua struttura durante la lavorazione e la conservazione;
- L’abilità di rilasciare il solvente e altre sostanze usate durante il processo di incapsulazione sotto essiccazione o altre condizioni di estrazione del solvente.
- L’abilità di fornire massima protezione al materiale attivo contro le condizioni ambientali (cioè ossigeno, calore, luce, umidità, ecc.) ^[19,20].

La tecnica di incapsulamento scelta in questo lavoro di tesi è spray-freeze-drying. In questa tecnica l’agente attivo e la matrice vengono dispersi in acqua e atomizzati tramite un ugello in un camera contenente azoto liquido, in questo modo le gocce si congelano. Vengono poi essiccate tramite sublimazione diretta (liofilizzazione) a pressioni inferiori a quella del punto triplo del diagramma di fase dell’acqua che è circa a 6 mbar (Figura 6).

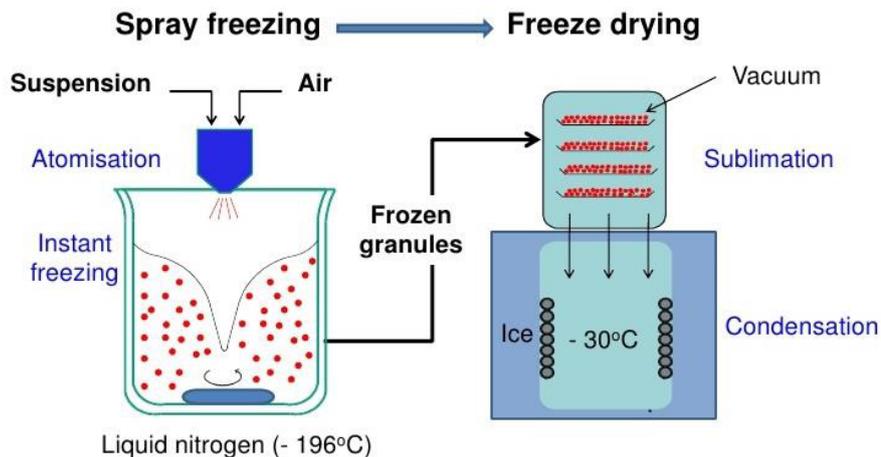


Figura 6. Processo di spray-freeze-drying.

I maggiori svantaggi dello spray-freeze-drying sono la grossa quantità d'energia impiegata, il lungo tempo di processo e il fatto che si ottenga una struttura porosa che generalmente non è un buona barriera tra la sostanza attiva e ciò che la circonda. Il vantaggio principale è quello di poter incapsulare sostanze molto sensibili al calore ed evitare appunto trasferimenti di fase all'atto della granulazione che possono portare alla formazione di gradienti composizionali all'interno della capsula con fenomeni indesiderati quali segregazione di fasi, agglomerazione. Inoltre, poiché lo strumento lavora con i materiali a base acquosa, è la tecnica migliore per lavorare con i nanosols acquosi, come nel nostro caso. Comparato allo spray-drying, la liofilizzazione spray-freeze-drying è 30-50 volte più costosa, per cui il suo impiego è destinato ad applicazioni ad alto valore aggiunto nell'ambito di settori quali quello farmaceutico, cosmetico, alimentare o chimico ^[21].

1.4.1. La microincapsulazione con la silice

Come già accennato precedentemente, la silice viene usata come matrice di incapsulamento per la fase fotocataliticamente attiva, nano-TiO₂.

La silice (SiO₂) risulta il materiale ideale, da tempo largamente sfruttato per il rivestimento o l'incapsulamento di nanoparticelle o molecole di interesse biologico, chimicamente o termicamente instabili ^[22,23]. La silice è considerata un materiale inerte particolarmente interessante per la sua biocompatibilità ^[24], bassa tossicità ^[25], e capacità di polimerizzare con la formazione di legami silanolici alla base dei rivestimenti nano strutturati mesoporosi ^[26]. In questo lavoro è stata utilizzata una nanosospensione colloidale di silice, costituita da particelle disperse in una fase liquida acquosa. Le unità

terminali della molecola sono gruppi idrossilici -OH. Questo rende la silice colloidale molto idrofila ed in grado di formare numerosi ponti idrogeno (Figura 7). La silice colloidale viene più semplicemente sintetizzata per polimerizzazione dall'acido silicico in ambiente acido. La reazione di polimerizzazione è controllata controllando il pH.

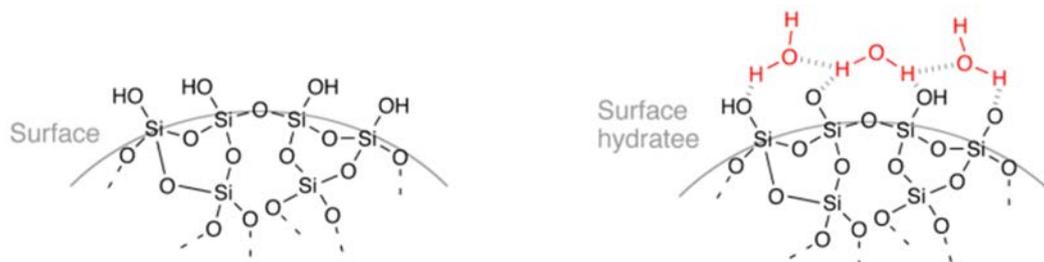


Figura 7. Particella di silice colloidale.

La silice colloidale è in grado di formare dei contenitori o rivestimenti intrinsecamente idrofili, facilmente funzionalizzabili con molecole aventi lo scopo di aumentare ulteriormente la dispersibilità o di trasferire peculiari proprietà al sistema (fluorescenza, attività biologica).

1.5. Sistemi misti TiO_2/SiO_2

Sono stati studiati anche altri ossidi semiconduttori inerti che, combinati con la titania, ne hanno migliorato le proprietà fotocatalitiche: TiO_2/CdS ^[27], SnO_2/TiO_2 ^[28], Al_2O_3/TiO_2 ^[29], ZrO_2/TiO_2 ^[30]. Tuttavia i materiali silicei sono molto spesso accoppiati con la titania perché sono chimicamente inerti, trasparente alla radiazione UV e in grado di aumentare le proprietà fotocatalitiche della titania stessa. I sistemi TiO_2/SiO_2 sono stati ampiamente usati come catalizzatori per un'ampia varietà di reazioni perché le loro proprietà fisico-chimiche sono superiori rispetto quelle dei singoli ossidi ^[31]. Le proprietà dei sistemi TiO_2/SiO_2 dipendono dalle condizioni di sintesi e dal grado di interazione tra i due ossidi. Molti lavori si sono concentrati sull'applicazione dei sistemi TiO_2/SiO_2 in processi fotocatalitici e diversi studi hanno dimostrato che la silice aumenta l'efficienza fotocatalitica della titania ^[32-35]. L'aumento della fotoattività è stato attribuito al maggiore adsorbimento sul substrato organico, all'aumento dell'area superficiale specifica del TiO_2 supportato, all'interazione tra il biossido di titanio e la silice. Sono state studiate le particelle di TiO_2/SiO_2 gel-supportate per la fotodegradazione dei coloranti, che sono i principali inquinanti prodotti dalle industrie

tessili ^[36-38]. I sistemi TiO₂/SiO₂ con proprietà fotocatalitiche potrebbero essere incorporati come additivi nelle matrici di cemento per ottenere edifici autopulenti o per eliminare gli inquinanti nocivi presenti nell'ambiente urbano. Varie procedure sono stati impiegati per sintetizzare materiali titania-silice: idrolisi sol-gel ^[39], innesto di alcossidi di titanio sulla superficie della silice ^[40], coprecipitazione ^[41], impregnazione ^[42], chemical vapour deposition ^[43]. In questo lavoro di tesi si è utilizzata la tecnica dell'eterocoagulazione, già studiata in altri lavori ^[44].

1.6. La reazione degradativa modello

La reazione modello utilizzata in questo lavoro è la reazione di degradazione della Rodamina B, un colorante molto usato in diversi studi ^[44-47], grazie alla sua cinetica di pseudo primo ordine. Le reazioni di primo ordine sono quelle reazioni la cui velocità dipende dalla concentrazione di un solo reagente elevato ad un esponente pari ad 1.

$$r = -k[C] \quad (\text{Eq. 17})$$

La costante di proporzionalità k viene chiamata costante di velocità. Una reazione con k grande avverrà più velocemente, mentre una reazione con k piccola avverrà più lentamente. Integrando l'Eq. 17, è possibile ottenere l'equazione di velocità integrata (Eq. 18).

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (\text{Eq. 18})$$

In una reazione del primo ordine il logaritmo naturale della concentrazione è una funzione lineare del tempo. Per la legge di Lambert Beer $A=\epsilon bC$, quindi C è direttamente proporzionale ad A (assorbanza di RhB in soluzione al tempo t), mentre C_0 è direttamente proporzionale a A_0 (assorbanza iniziale di RhB). Riportando in grafico $\ln [A_0/A]$ in funzione di t , otteniamo una retta di pendenza pari a k e la cui intercetta all'origine ($t=0$) corrisponde a $\ln[A_0]$. Quindi, analizzando come varia la concentrazione di Rodamina B nel tempo, è possibile ricavare la sua funzione lineare nel tempo, calcolare la costante di proporzionalità k e confrontare più reazioni fotocatalitiche per sapere quale è la più veloce.

Un altro vantaggio nell'utilizzo della Rodamina B come modello è legato ad una sua proprietà ottica: essa infatti risulta colorata di un rosso intenso. Tuttavia, degradando,

essa perde la sua tipica colorazione, diventando incolore. È possibile seguire il decorso della reazione svolgendo delle semplici analisi spettroscopiche. In Figura 8 è riportata la struttura della Rodamina B. Questa ha una struttura ciclica aromatica, simile a quella di diversi inquinanti acquosi, ulteriore motivo per cui è stata scelta come modello.



Figura 8. Struttura molecolare della Rodamina B e relativo spettro di assorbimento.

In Figura 9 è mostrata la reazione di degradazione della Rodamina B. La presenza del perossido di idrogeno, generato dalla azione fotocatalitica della titania, avvia la degradazione della struttura cromofora della Rodamina B. I prodotti chimici generati in questa reazione sono incolore.

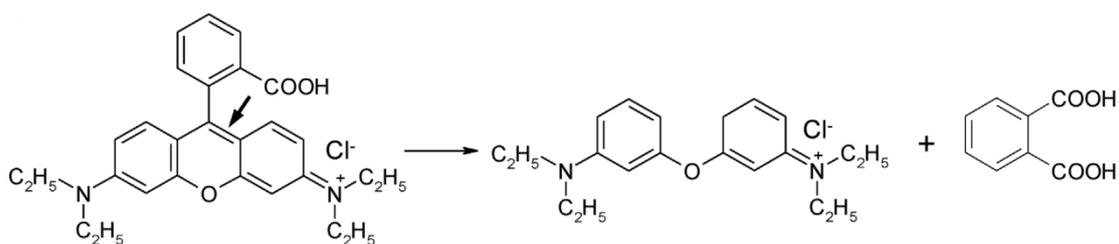


Figura 9. Meccanismo di degradazione della Rodamina B: degradazione della struttura cromofora.

1.7. La Fotoattività nel visibile

I materiali semiconduttori impiegati in sistemi di fotoconversione presentano un salto energetico abbastanza grande tra la banda di conduzione (CB) e la banda di valenza (VB); questa separazione è nota come l'energia di band-gap (E_g). L'assorbimento energetico di una irradiazione a determinate lunghezze d'onda da parte di un semiconduttore (processo di eccitazione del semiconduttore) favorisce il trasferimento di elettroni dal VB al CB, lasciando nel VB delle lacune elettroniche. La coppia

fotogenerata elettrone / buca (e^- / h^+) promuove la riduzione e l'ossidazione delle specie adsorbite alla superficie del semiconduttore e induce la degradazione ossidativa delle specie in soluzione attraverso reazioni radicaliche. La TiO_2 è ampiamente impiegata nel trattamento delle acque reflue, anche se ha alcuni inconvenienti quali un'ampia E_g (circa 3.2 eV) ed elevato numero di coppie e^- / h^+ di ricombinazione ^[48].

Visto che lo spettro della luce solare è composta solo per il 4% (Figura 10) da radiazione UV questo risulta il più grosso limite della titania nelle applicazioni outdoor, che sfruttano l'energia solare oltre a quelle indoor. Negli anni si è cercato di superare questo problema tramite vari accorgimenti come ad esempio un drogaggio opportuno, che genera livelli all'interno del gap in modo da rendere permissibili transizioni con energia inferiore a quella del gap, o tramite sensibilizzazione della superficie attraverso coloranti. Lo scopo principale del drogaggio è quello di diminuire il band gap o introdurre stati intra-gap che possono portare all'assorbimento di una porzione maggiore dello spettro solare e quindi ad un aumento dell'efficienza fotocatalitica ^[49].

Alternativamente, attraverso una sensibilizzazione della superficie, è possibile caricare la titania con nanoparticelle (NPs) metalliche per avere una fotoattivazione nel visibile. Particolarmente importante è l'aggiunta di NPs di metalli nobili, come Au e Ag, le quali possono assorbire luce visibile attraverso risonanza plasmonica superficiale (SPR), migliorando anche l'attività fotocatalitica ^[50]. L'influenza della SPR sulle prestazioni fotocatalitiche sotto luce visibile, può essere spiegata attraverso due meccanismi: 1) trasferimento di carica, la SPR eccita gli elettroni sulle NPs, le quali sono trasferite alla banda di conduzione della TiO_2 e 2) campo elettrico locale, dove l'irradiazione delle NPs con lunghezza vicina alla loro frequenza di SPR può generare un intenso campo elettrico locale, vicino all'interfaccia metallo- TiO_2 ^[51].

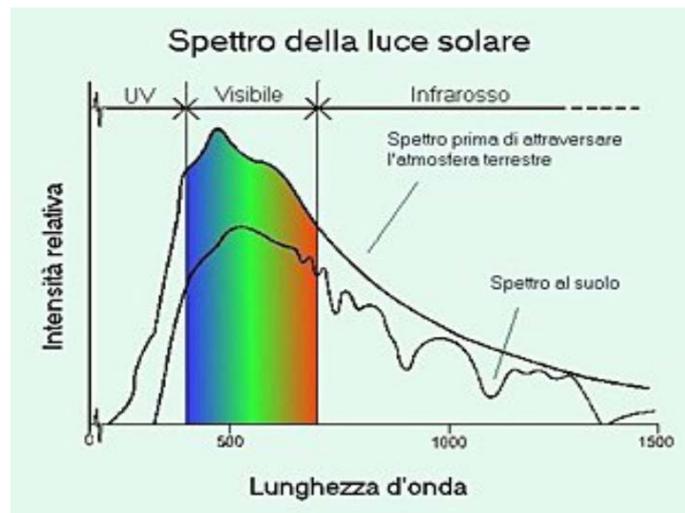


Figura 10. Spettro della luce solare.

In questo lavoro di tesi sono state aggiunte nanoparticelle di argento, al sistema misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, per modificare le capacità fotocatalitiche della titania. Le nanoparticelle d'argento, per via delle loro proprietà uniche, trovano uso in molti oggetti di uso quotidiano. Alcuni esempi sono la loro addizione in prodotti chimici per la pulizia della casa e dei tessuti, come rivestimenti antiriflesso, come catalizzatori, nei pannelli solari termici per migliorare il trasferimento di calore ai loro accumulatori termici, nella produzione di apparecchi elettronici ad elevate prestazioni, e in centinaia di altre applicazioni (Fig. 11).^[52-55]

Esistono diversi metodi per la sintesi di Ag-NPs che sfruttano tecniche chimiche, fisiche, fotochimiche e biologiche. Ogni metodo ha dei vantaggi e degli svantaggi e problemi comuni come i costi, la scalabilità, la dimensione delle particelle e la distribuzione dimensionale. La riduzione chimica è il metodo più usato per la preparazione di Ag-NPs in acqua o in un solvente organico come dispersione colloidale stabile. I riducenti più comunemente usati sono il sodio boroidruro, il sodio citrato, il sodio ascorbato e l'idrogeno elementare. La riduzione di ioni argento (ottenuti generalmente da AgNO_3) in una soluzione acquosa, produce argento colloidale con particelle aventi diametro di diversi nanometri (5-80 nm a seconda del riducente usato). Inizialmente, la riduzione di vari complessi con ioni Ag^+ porta alla formazione di atomi di argento metallico (Ag^0), che tendono ad agglomerarsi in cluster oligomerici che successivamente portano alla formazione di particelle di argento colloidale. Alcuni studi hanno dimostrato che l'uso di un riducente forte come il NaBH_4 , provoca la formazione di piccole particelle monodisperse (5-15 nm) e la formazione di particelle più grandi risulta più difficile da

controllare. L'uso di un riducente debole come il sodio citrato, porta a una riduzione più lenta, ma con una distribuzione delle dimensioni tutt'altro che ristretta (10-70 nm contro un intervallo 5-15 delle particelle ottenute utilizzando NaBH_4) (Figura 11).

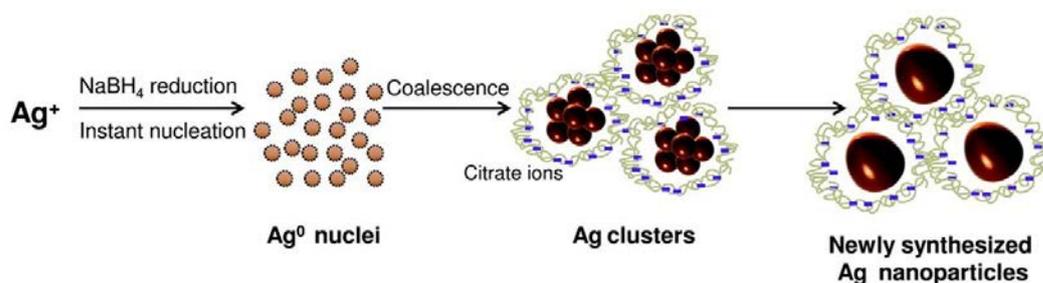


Figura 11. Sintesi per riduzione chimica di Ag-NPs.

È importante l'uso di un agente protettivo per stabilizzare la dispersione di nanoparticelle durante la preparazione di nanoparticelle metalliche. Alcuni riducenti possono fare anche da stabilizzanti come nel caso proprio del NaBH_4 o del sodio citrato. Altrimenti, la strategia più usata è proteggere le particelle con agenti protettivi che possono essere adsorbiti sulla superficie delle nanoparticelle, evitando una loro agglomerazione. Tra gli agenti protettivi più usati ci sono alcuni polimeri come il polivinilpirrolidone (PVP), glicole polietilenico (PEG), acido polimetacrilico (PMAA), polimetilmetacrilato (PMMA) e altri. I rapporti tra il riducente, il precursore metallico e l'agente stabilizzante influenzano le dimensioni e la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle.

Recentemente, metodi biosintetici che impiegano riducenti naturali come i polisaccaridi, microorganismi biologici (batteri, funghi o estratti di piante), cioè "green chemistry", sono emersi come alternative semplici alle più complesse sintesi chimiche per l'ottenimento di Ag-NPs ^[56].

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate come nanoparticelle di argento, due nanosospensioni colloidali, sintetizzate presso ISTECH, che si differenziano per la carica superficiale: AgPVP e AgHEC.

Il nanosol AgPVP è ottenuto dalla riduzione di AgNO_3 in presenza di polivinilpirrolidone (PVP). Durante il processo di sintesi, viene utilizzato il glucosio come riducente, il tutto avviene in ambiente basico, dovuto all'aggiunta di NaOH . Il nanosol ottenuto è composto da particelle di argento dal diametro medio intorno ai 20 nm ^[57]. Il nanosol AgHEC è ottenuto partendo sempre dalla riduzione di AgNO_3 , a

temperatura ambiente, per mezzo di idrossietilcellulosa, utilizzata sia come agente riducente che come stabilizzante. Il metodo è altamente versatile, presenta una elevata conversione e avviene a temperatura ambiente, senza necessitare di alcun sistema di agitazione, così semplificando notevolmente il successivo scale up industriale, che non necessita di equipaggiamenti specifici. L'idrossietilcellulosa gioca un ruolo chiave, infatti agisce contemporaneamente da riducente degli ioni metallici e da stabilizzante delle particelle neoformate; il meccanismo di reazione è controllato dalla velocità di idrolisi del polisaccaride, che fornisce il riducente (zuccheri riducenti) ai cationi. Le nanoparticelle ottenute dal processo hanno forma sferica, diametro medio intorno a 20 nm e sono stabili in forma di nanosol acquoso ^[58].

Capitolo 2 – Parte sperimentale

2.1. Materiali

I materiali utilizzati, in questo lavoro, e le loro principali caratteristiche vengono riportate di seguito. Per quanto riguarda il biossido di titanio, TiO_2 , sono state utilizzati due prodotti commerciali: una nanosospensione colloidale e una nanopolvere. La nanopolvere AEROXIDE[®]P25 (Evonik) è stata utilizzata come materiale per la realizzazione del relativo nanosol, tramite dispersione in acqua acida ($\text{pH} \approx 3.5$, per favorire la dispersione della polvere), con una concentrazione finale pari al 3 wt.%, ottenendo il campione TiO_2 -P25. La nanosospensione colloidale (TAC) è un prodotto della Colorobbia (Italia), caratterizzata da un carico di solido del 6 wt.% e un pH acido (≈ 1.5). Per quanto riguarda la silice è stata utilizzata la nanosospensione colloidale Ludox HS-40, prodotto commerciale della Grace Davison, con una concentrazione di SiO_2 pari al 40 wt.% e pH basico (≈ 10). Si tratta di una nanosospensione molto stabile.

Si è deciso di utilizzare come terzo componente l'argento come nanosospensione. Sono state utilizzate due diverse tipologie di nanoAg sintetizzate in laboratorio:

- AgHEC, ottenuta utilizzando AgNO_3 come precursore metallico, il glucosio come riducente e l'idrossietilcellulosa come stabilizzante. È una nanosospensione caratterizzata dalla presenza di molta componente organica, con un pH decisamente basico ($\text{pH} \approx 12$).
- AgPVP, ottenuta utilizzando AgNO_3 come precursore metallico, il glucosio come riducente e il PVP (polivinilpirrolidone) come stabilizzante. Anche questa presenta molta componente organica ed un pH basico.

La Rodamina B (polvere, contenuto di colorante > 95%) è stata acquistata dalla Sigma-Aldrich ed è stata utilizzata per la realizzazione di soluzioni acquose a concentrazione 0.07g/L usate nei test fotocatalitici.

2.2. Preparazione dei Sistemi

I sistemi costituiti da titania e silice sono stati preparati in fase sol tramite eterocoagulazione e successivamente granulati, per ottenere un campione solido come polvere micrometrica.

2.2.1. Preparazione dei Sistemi in fase sol

La preparazione dei mix $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ è stata eseguita tramite eterocoagulazione. Inizialmente, il campione a base di TiO_2 (TAC) è stato diluito con acqua distillata fino a una concentrazione del 3 wt.%, e sottoposta a un processo di scambio anionico fino a $\text{pH} \approx 3.5$, utilizzando la resina a debole scambio anionico DOWEX 66 (Sigma-Aldrich). Si ottiene così il campione denominato TACR 3 wt.%. Analogamente viene modificato il pH del nanosol di SiO_2 , dopo opportuna diluizione (ottenendo una concentrazione pari al 9 o al 15 wt.%, per mix con rapporto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ di 1:3 o 1:5, rispettivamente), con una resina a scambio cationico DOWEX 50x8 (LennTech) fino a valori ≈ 4 . La procedura prevede l'aggiunta graduale della resina nella sospensione, mantenuta sotto agitazione magnetica, con controllo del pH (mediante pHmetro), fino al raggiungimento del valore di pH desiderato. Prove sperimentali hanno dimostrato che per 200 mL di sospensione sono necessari circa 40g di resina. I mix sono ottenuti sgocciolando 50 g di nanosol di SiO_2 (al 9 o 15 wt.% per mix con rapporto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ di 1:3 o 1:5, rispettivamente) in 50 g del campione TACR o $\text{TiO}_2\text{P25}$ al 3wt.% e mantenuti sotto agitazione magnetica; in questo modo l'eterocoagulazione tra le due fasi avviene a pH circa 4, dove le interazioni elettrostatiche tra silice carica negativamente e titania carica positivamente sono favorite dalla leggera destabilizzazione dovuta alla variazione di pH . Successivamente, i mix vengono sottoposti a un processo di ball-milling, per 24 ore, con corpi macinanti di ZrO_2 con diametro pari a 5 mm, per favorire l'eterocoagulazione. Si ottengono così mix con rapporto titania-silice 1:3 e 1:5, i quali hanno un contenuto di solido pari al 6 wt.% o al 9 wt.%, rispettivamente. I campioni preparati con la titania P25 saranno indicati come Sistema I, mentre i campioni preparati con la titania TACR verranno indicati come Sistema II. Nelle Tabelle 1 e 2 vengono riportati i campioni preparati con le corrispondenti sigle.

Tabella 1. Classificazione dei campioni sotto forma di nanosols preparati - Sistema I

Sistema I	Conc. finale TiO_2 (wt.%)	Conc. finale SiO_2 (wt.%)	Conc. Tot (wt.%)
$\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2(1:3)$	1.5	4.5	6
$\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2(1:5)$	1.5	7.5	9

Tabella 2. Classificazione dei campioni sotto forma di nanosols preparati - Sistema II

Sistema II	Conc. finale TiO_2 (wt.%)	Conc. finale SiO_2 (wt.%)	Conc. Tot (wt.%)
$\text{TACR-SiO}_2(1:3)$	1.5	4.5	6

TACR-SiO ₂ (1:5)	1.5	7.5	9
-----------------------------	-----	-----	---

Per la preparazione dei campioni contenenti nanoparticelle di argento, si è deciso di aggiungerle al Sistema II con rapporto titania-silice 1:3. Per cui sono stati preparati 4 sols di TACR-SiO₂(1:3) 100g con il metodo descritto sopra e poi, ad ognuna, sono state aggiunte le nanosospensioni contenenti nanoAg. Si è deciso di utilizzare due diverse tipologie di nanoAg, AgHEC e AgPVP, e per ognuna provare due rapporti ponderali diversi, rapporto argento-titania 1:100 e 5:100. Le quantità addizionate sono riportate in Tabella X. Successivamente, i mix sono stati nuovamente sottoposti a un processo di ball-milling, per 24 ore, con i corpi macinanti di ZrO₂ con diametro pari a 5 mm, per favorire l'eterocoagulazione. Si ottengono così mix con rapporto titania-silice 1:3 i quali hanno un contenuto di solido pari al 6 wt.%, con l'aggiunta di nanoparticelle di argento in rapporto argento-titania 1:100 o 5:100. I campioni preparati con AgHEC saranno indicati come Sistema III, mentre i campioni preparati con AgPVP verranno indicati come Sistema IV.

Tabella 3. Classificazione dei campioni sotto forma di nanosols preparati - Sistema III e IV

Campione	Rapporto Ag/TiO ₂ (wt./wt.)	Conc. nanoAg (wt%)	Quantità di Ag per 1.5g di TiO ₂ (g)	nanosol aggiunto (g)
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgHEC1%	1:100	0.05	0.015	30
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgHEC5%	5:100	0.5	0.075	15
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgPVP1%	1:100	0.05	0.015	30
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgPVP5%	5:100	0.5	0.075	15

2.2.2. Preparazione dei Sistemi in fase granulata

La tecnica dello Spray-Freeze-Granulation è stata utilizzata per ottenere polveri micrometriche, partendo da campioni in fase di nanosols, utilizzando lo strumento lab-scale granulator LS-2 (Figura 12). Il processo consiste nel processare la sospensione, mantenuta sotto agitazione magnetica, pompata da una pompa peristaltica, che lavora a 40 rpm, dentro un tubo in plastica dal diametro di 5 mm e fuoriesce attraverso un ugello, con il foro di uscita di diametro pari a 100 µm, in un becher contenente azoto liquido tenuto in agitazione da un'ancoretta magnetica. L'atomizzazione si ottiene insufflando nell'ugello, oltre alla sospensione, del gas d'azoto a 0.4 bar relativi.



Figura 12. Fotografia dello strumento Spray-Freeze Granulator (lab-scale granulator LS-2).

La sospensione viene atomizzata all'interno di un bagno di azoto liquido ($T = 77\text{K} = -196^{\circ}\text{C}$). In questo modo le gocce si congelano e vengono sublimati all'interno di un liofilizzatore. Il liofilizzatore porta le gocce congelate a una pressione di 1.5 mbar e a una temperatura iniziale di -1°C , dovuta al preliminare raffreddamento, in freezer, delle piastre che ospitano i piatti contenenti i granulati..

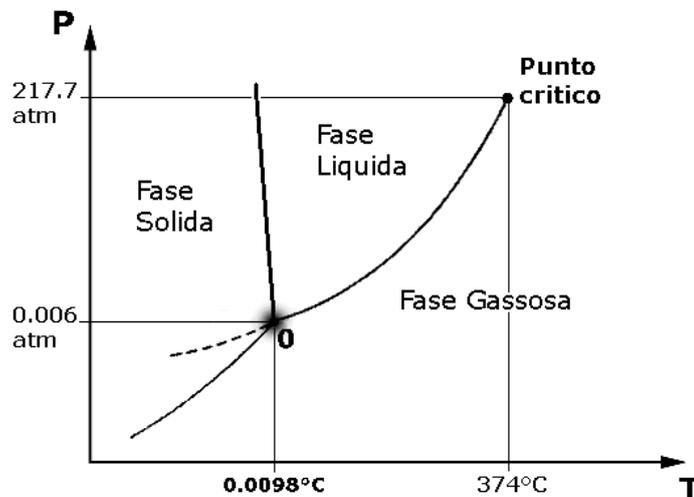


Figura 13. Diagramma di stato dell'acqua

La temperatura tende poi a salire, portandosi a temperatura ambiente, e ciò porta ad un aumento della velocità di sublimazione. È importante però che le gocce stiano al di sotto degli 0°C finché la pressione non raggiunge i 6 mbar (punto triplo del diagramma di stato dell'acqua, Figura 13), in modo che non ci sia una fusione del ghiaccio, che potrebbe portare a un collasso del granulato. Al di sotto del punto triplo la sublimazione del ghiaccio in vapore acqueo il quale subisce un brinamento nella camera di condensazione collegata alla camera di sublimazione, dove sono posti i campioni.

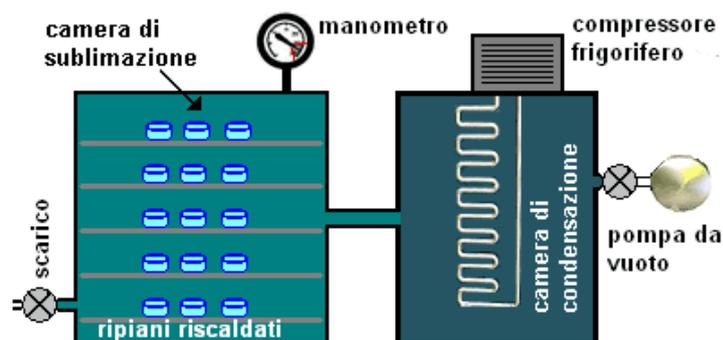


Figura 14. Schema di un liofilizzatore

Il processo di liofilizzazione dura 48h al termine delle quali, si ottiene la polvere granulata. La Tabella 4 indica quali campioni sono stati granulati con questo metodo e la sigla con i quali saranno indicati successivamente.

Tabella 4. Classificazione campioni granulati mediante Spray-Freeze-Granulator, partendo dai nanosols.

Granulato	Nanosol	Rapporto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (wt./wt.)	Rapporto Ag/TiO_2 (wt./wt.)
TS(1:3)	$\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2(1:3)$	1:3	-
TS(1:5)	$\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2(1:5)$	1:5	-
TrS(1:3)	$\text{TACR-SiO}_2(1:3)$	1:3	-
TrS(1:5)	$\text{TACR-SiO}_2(1:5)$	1:5	-
TrS(1:3)+AgHEC1%	$\text{TACR-SiO}_2(1:3)+\text{AgHEC1}\%$	1:3	1:100
TrS(1:3)+AgHEC5%	$\text{TACR-SiO}_2(1:3)+\text{AgHEC5}\%$	1:3	5:100
TrS(1:3)+APVP1%	$\text{TACR-SiO}_2(1:3)+\text{AgPVP1}\%$	1:3	1:100
TrS(1:3)+AgPVP5%	$\text{TACR-SiO}_2(1:3)+\text{AgPVP5}\%$	1:3	5:100

Successivamente i campioni granulati vengono sottoposti a un processo di calcinazione con lo scopo di consolidare la struttura dell'ossido misto, mantenendo l'alta area superficiale. I campioni sono stati calcinati con due differenti cicli termici:

- ciclo A – T° finale = 300°C ; velocità di riscaldamento = $100^\circ\text{C}/\text{h}$; Permanenza a 300°C = 2 h.
- ciclo B – T° finale = 400°C ; velocità di riscaldamento = $100^\circ\text{C}/\text{h}$; Permanenza a 400°C = 2 h.

In Tabella 5 sono riportati i cicli termici di calcinazione con cui sono stati trattati i campioni granulati prodotti via Spray-Freeze-Granulation.

Tabella 5. Cicli termici effettuati sui campioni granulati

Sigla Campione	Granulato	Ciclo Termico
TS(1:3)300	TS(1:3)	A
TS(1:5)300	TS(1:5)	A
TrS(1:3)300	TrS(1:3)	A
TrS(1:5)300	TrS(1:5)	A
TrS(1:3)300+AgHEC1%	TrS(1:3)+AgHEC1%	A
TrS(1:3)300+AgHEC5%	TrS(1:3)+AgHEC5%	A
TrS(1:3)300+AgPVP1%	TrS(1:3)+AgPVP1%	A
TrS(1:3)300+AgPVP5%	TrS(1:3)+AgPVP5%	A
TS(1:3)400	TS(1:3)	B
TS(1:5)400	TS(1:5)	B
TrS(1:3)400	TrS(1:3)	B
TrS(1:5)400	TrS(1:5)	B
TrS(1:3)400+AgHEC1%	TrS(1:3)+AgHEC1%	B
TrS(1:3)400+AgHEC5%	TrS(1:3)+AgHEC5%	B
TrS(1:3)400+AgPVP1%	TrS(1:3)+AgPVP1%	B
TrS(1:3)400+AgPVP5%	TrS(1:3)+AgPVP5%	B

2.3. Tecniche di caratterizzazione sui Sistemi in fase sol

La misura del potenziale Zeta (ζ) delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica ELS (Electrophoretic Light Scattering), utilizzata dallo strumento Zetasizer nano ZSP (model ZEN5600, Malvern Instruments, UK). La tecnica ELS misura la mobilità elettroforetica che viene convertita nel valore di potenziale Zeta attraverso l'approssimazione di Smoluchowski. Le misure sono eseguite introducendo il campione (circa 700 μ L) in un'apposita cella contenente due elettrodi. Un campo elettrico viene applicato agli elettrodi e le particelle migreranno verso l'elettrodo di carica opposta con una velocità, nota come la mobilità, che è dipendente dal loro potenziale zeta. La misura del potenziale Zeta fornisce un'indicazione sulla stabilità colloidale del sistema. Un valore elevato di potenziale ζ determina una maggiore stabilità dei sistemi colloidali, in quanto si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle disperse. Quando il potenziale è basso, le forze attrattive prevalgono sulle repulsioni e quindi risulta più semplice il verificarsi di processi quali la coagulazione e la flocculazione. Inoltre, lo strumento utilizzato è dotato di un autotitolatore automatico, utilizzato per eseguire titolazioni sulle nanosospensioni con lo scopo di determinare il punto isoelettrico (IEP = IsoElectric

Point), che corrisponde al pH in cui il potenziale Zeta è zero, dove si raggiunge la massima destabilizzazione del sistema. Per individuare il punto isoelettrico viene svolta quindi una titolazione potenziale zeta vs pH, analizzando 10 mL di ogni campione precedentemente diluito (concentrazione 0.1wt.%) ed aggiungendo soluzioni di KOH 0.1M o HCl 0.1M, per aumentare o diminuire il pH, rispettivamente.

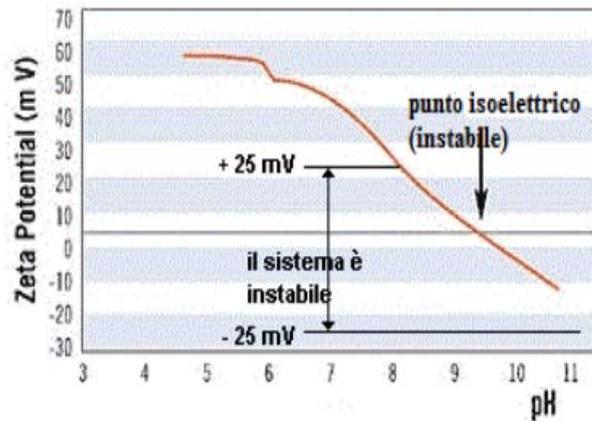


Figura 15. Esempio di grafico Potenziale zeta vs. pH e individuazione del punto isoelettrico.

2.4. Tecniche di caratterizzazione sui Sistemi in fase granulata

2.4.1. La diffrazione di raggi X - XRD

La diffrazione di raggi X di polveri è la principale tecnica di caratterizzazione per lo studio dei solidi cristallini e permette di ricavare informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti. Un fascio collimato di raggi X viene fatto incidere sul campione ed è diffratto dalle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente, d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione e dell'orientazione del campione. L'analisi è stata condotta con un diffrattometro a raggi X Bruker D8 Advance, utilizzando la radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å). Sono stati analizzati con tale tecnica i campioni granulati tal quali, sotto forma di polvere. Tali analisi sono state utilizzate per determinare la struttura dei cristalliti ed eventuali deformazioni che si riscontrano in variazioni della morfologia e difettosità della polvere.

2.4.2. Analisi BET

L'area superficiale specifica (SSA) è l'area complessiva della superficie delle particelle contenute nell'unità di massa dal campione ed è espressa in m^2/g . L'adsorbimento fisico e reversibile di un gas inerte come l'azoto è una delle tecniche più note ed utilizzate per la determinazione della SSA. Le molecole di N_2 tendono a formare un sottile strato adsorbito che ricopre la superficie adsorbente; sulla base della teoria di Brunauer, Emmet e Teller (BET), si può determinare il numero di molecole necessarie a ricoprire con un monostato la polvere e ricavare il valore della superficie specifica. La misura si effettua a basse pressioni e temperature (-200°C). È fondamentale sottolineare che l'adsorbimento di N_2 è di tipo fisico, di conseguenza il campione resta inalterato rendendo questa analisi non distruttiva. Il Termo Scientific Surfer, prima di svolgere l'analisi, compie un pretrattamento termico sul campione a 120°C per eliminare eventuali tracce organiche. I campioni analizzati con questa tecnica sono i granulati del Sistema I, II, III e IV, sia quelle essiccati che quelli calcinati.

2.4.3. Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo – SEM-FEG

Lo studio morfologico e la stima delle dimensioni dei granuli ottenuti per Spray-Freezing-Granulation sono stati effettuati con microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FE-SEM, Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany). Lo strumento non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni, ma un fascio di elettroni primari focalizzati che colpiscono il campione. Nell'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione, vengono emessi elettroni che sono catturati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici che vengono inviati in tempo reale, ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita simultaneamente una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo. Il campione viene preparato per l'analisi depositandone qualche granello su uno stub precedentemente rivestito con uno strato adesivo al carbonio. Oltre alla registrazione dell'immagine, su alcuni campioni è stata effettuata anche una microanalisi con sonda a dispersione di energia (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX): questa analisi sfrutta i raggi X caratteristici prodotti dall'impatto del fascio di elettroni con il campione in osservazione, potendo identificare così gli elementi chimici presenti. L'analisi può essere effettuata relativamente ad un'area o ad un punto di interesse della superficie, evidenziando disomogeneità chimiche anche su scala macroscopica.

2.4.4. Spettroscopia UV-Vis

La misura dell'energia di band gap dei materiali semiconduttori richiede l'utilizzo della spettroscopia ottica in riflettanza diffusa. Per valutare come l'energia di band gap della titania vari, aggiungendo le nanoparticelle di argento, i campioni granulati e calcinati del Sistema III e IV sono stati analizzati utilizzando lo strumento Lambda 35 (Perkin Elmer), con inserimento di sfera integratrice LABSHFERE RSA-PE-20. I parametri operativi delle misure spettrofotometriche sono mostrati in Tabella 6.

Tabella 6. Parametri operativi del metodo spettrofotometrico per determinare E_g

Range di lunghezza d'onda (nm)	Velocità di acquisizione (nm/min)	Smooth (nm)	Slit (nm)
1100-200	240	3	2

Per prima cosa lo strumento è stato tarato misurando il bianco, ovvero analizzando una polvere di $BaSO_4$, a riflettanza 100%. Successivamente sono state analizzate le varie polveri, compattate in un apposito portacampione. Al fine di ricavare dagli spettri i valori di band gap espressi in elettronvolt, le curve ottenute sono state prima convertite mediante l'equazione di Kubelka-Munk e nuovamente trasformate secondo l'equazione di Tauc. L'equazione di Kubelka-Munk permette di convertire gli spettri in riflettanza diffusa (%R) in un valore $F(R)$, proporzionale al coefficiente di assorbimento del materiale:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

A questo punto, per misurare l'energia di band gap, viene utilizzato il metodo grafico. Questo risulta essere un buon metodo poiché considera il numero di transizioni elettroniche che si verificano all'interno del materiale. È necessario creare il grafico di Tauc, mettendo in ascissa l'energia $h\nu$ espressa in elettronvolt e derivata dalla conversione in elettronvolt della lunghezza d'onda in nanometri, mentre in ordinata il valore ottenuto dalla equazione di Tauc:

$$Y = [F(R) * h\nu]^n$$

Dove n è legato al materiale, e per la titania vale 0.5. Infine, per determinare il valore corretto di E_g , è necessario estrapolare la porzione lineare della curva $y=0$, da grafico di Tauc, che correla $[F(R) * h\nu]^n$ versus $h\nu$.

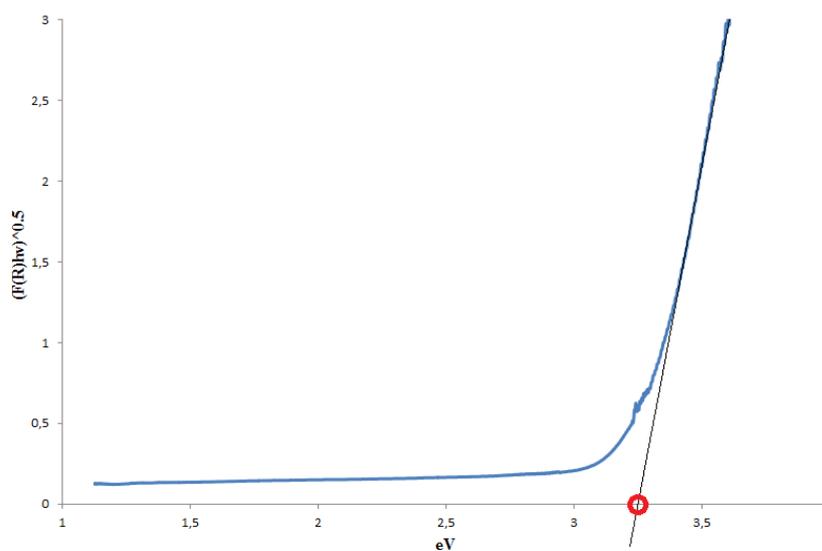


Figura 16. Esempio di metodo grafico di Tauc per calcolare l'energia di band gap.

2.5. Test Fotocatalitici

Al fine di valutare le prestazioni fotocatalitiche dei sistemi contenenti titania, sono stati eseguiti test fotocatalitici, utilizzando come reazione modello la degradazione della Rodamina B. I test vengono condotti in un beaker da 250 mL a temperatura ambiente. La medesima procedura è stata utilizzata per tutti i campioni: 10 mL di Rodamina B (RhB) 0.07 g/L vengono aggiunti a 90 mL di acqua distillata contenenti una certa quantità di catalizzatore. La soluzione viene lasciata al buio per circa 30 minuti, al fine di garantire il raggiungimento di un equilibrio di adsorbimento-desorbimento tra il catalizzatore e la RhB. I test sono stati condotti sotto irraggiamento UV con un'intensità della luce UV pari a 32.8 W/m^2 e una lunghezza d'onda media $\lambda = 350 \text{ nm}$. La lampada (Osram ULTRA-Vitalux lampada da 300 W) viene accesa 30 minuti prima dell'inizio del test fotocatalitico per stabilizzare la potenza del suo spettro di emissione e posta ad una distanza fissa di 30 cm, per tutti i test. La superficie irradiata è 33.18 cm^2 . Il test del bianco è stato eseguito in assenza del fotocatalizzatore, per verificare che la RhB non subisca fotolisi, cioè non degradi solo per azione della luce UV. L'avanzamento della reazione di fotodegradazione, per verificare l'efficienza del fotocatalizzatore, è stato monitorato ad intervalli regolari di tempo (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 minuti) prelevando un'aliquota, 3 mL di soluzione, e misurando l'assorbanza. Il progresso della reazione di fotodegradazione è stato quindi seguito per via spettrometrica utilizzando lo strumento

Perkin Elmer Lambda 35. Tutte le analisi sono state eseguite utilizzando cuvette in quarzo con cammino ottico di 1 cm. In particolare è stata valutata la diminuzione del massimo picco di assorbimento della RhB, $\lambda = 554 \text{ nm}$, identificato nello spettro completo d'assorbimento (con lunghezza d'onda compresa tra 450 nm e 600 nm), eseguito per ogni campione prelevato. L'attività fotocatalitica è stata quantificata come la costante di velocità della fotodegradazione, $k \text{ (min}^{-1}\text{)}$. Poiché la fotodegradazione della RhB in presenza di un catalizzatore si può considerare una reazione di pseudo primo ordine, la reazione può essere descritta dalla seguente equazione:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \text{ (Eq. 19)}$$

dove k è la costante cinetica, C è la concentrazione di RhB in soluzione acquosa al tempo t , e C_0 è la concentrazione iniziale RhB. Per la legge di Lambert Beer $A = \epsilon bC$, quindi C è direttamente proporzionale ad A (assorbanza di RhB in soluzione al tempo t), mentre C_0 è direttamente proporzionale a A_0 (assorbanza iniziale di RhB). Sostituendo così questi valori l'Eq. 19 diventa:

$$\ln \frac{A_0}{A} = kt \text{ (Eq. 20)}$$

Inoltre è stata calcolata la conversione, che indica il rapporto percentuale tra la quantità di reagente consumato e il reagente inizialmente presente nell'ambiente di reazione e, nel nostro caso, può essere definita come:

$$\text{Conversione}(\%) = X_a = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \text{ (Eq. 21)}$$

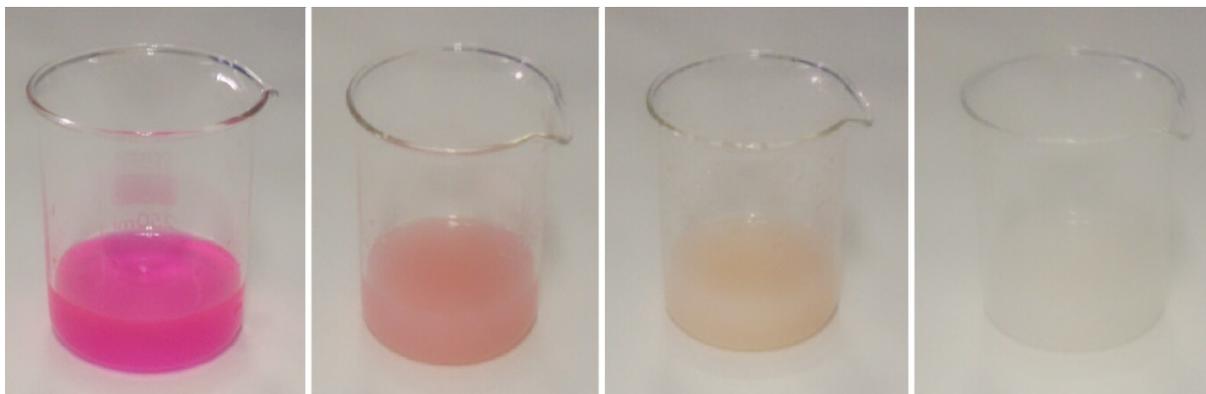


Figura 17. Fotografie che mostrano come procede la reazione fotocatalitica durante irradiazione UV.

Infine, per valutare le proprietà fotocatalitiche dei sistemi contenenti nanoparticelle di argento, sono stati svolti dei test fotocatalitici utilizzando come sorgente luminosa una lampadina Light 4 Joy a spettro solare pieno (full spectrum 25 Watt). Questa lampada è in grado di riprodurre fedelmente lo spettro di emissione della luce solare. I test fotocatalitici con luce visibile sono stati svolti con gli stessi parametri operativi descritti precedentemente.

Capitolo 3 - Risultati e discussione

Lo studio di questa tesi ha comportato una iniziale ottimizzazione del sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Preparati i sistemi sols di $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, come illustrato nel capitolo 2, si procede nel lavoro, suddiviso in 4 punti:

- Caratterizzazione dei sols, per verificare l'efficienza dell'eterocoagulazione;
- Granulazione dei sols e caratterizzazione dei granulati;
- Test fotocatalitici sui granulati per verificare la loro fotoattività;
- Aggiunta di un terzo componente, ovvero le nanoparticelle di argento, per variare le prestazioni del fotocatalizzatore.

3.1. Caratterizzazione del Sistema I

Il sistema I rappresenta la miscela della TiO_2 commerciale P25 e il sol di silice Ludox in rapporto ponderale 1:3 e 1:5, sotto forma di nanosospensioni colloidali. Tali campioni sono stati caratterizzati da un punto di vista colloidale, attraverso la determinazione del potenziale zeta e del punto isoelettrico.

3.1.1. Sistema I in fase sol

Inizialmente sono state caratterizzate le materie prime in fase di nanosol, costituenti i mix e i mix stessi. Le curve di titolazione potenziale Zeta in funzione del pH (Figura 18) dimostrano che l'eterocoagulazione è avvenuta efficacemente tra le particelle di silice cariche negativamente e quelle di titania cariche positivamente. Infatti è osservato il comportamento analogo tra i mix titania-silice con rapporto 1:3 e 1:5 e la silice tal quale, mostrando una carica negativa in quasi tutto l'intervallo di pH, con un punto isoelettrico a valori di pH estremamente acidi ($\text{pH} < 2$). Differentemente, il campione $\text{TiO}_2\text{P25}$ al suo pH naturale mostra una carica positiva (potenziale Zeta = +34.5 mV), e un punto isoelettrico a $\text{pH} = 8.0$. Tutti i risultati sono riassunti in Tabella 7. L'efficacia dell'eterocoagulazione è dimostrata dall'inversione della carica superficiale dei campioni $\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2$ (1:3) e $\text{TiO}_2\text{P25-SiO}_2$ (1:5) che assumono un potenziale Zeta negativo, al loro pH naturale, dovuto al rivestimento della titania con nanoparticelle di silice.

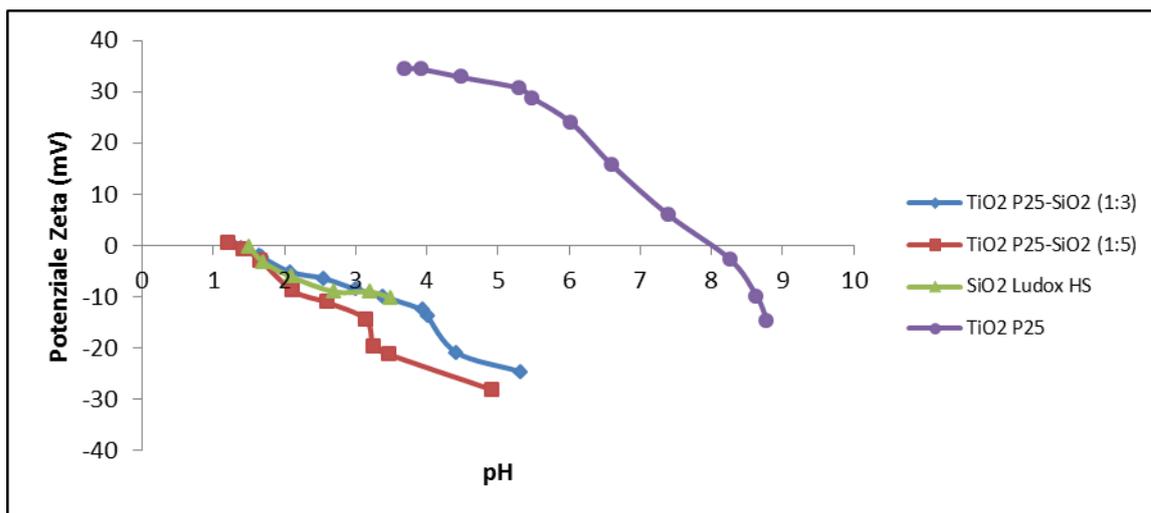


Figura 18. Curve di titolazione Potenziale Zeta vs pH dei campioni appartenenti al Sistema I.

Tabella 7. Dati di potenziale Zeta e punto isoelettrico (pH IEP) dei campioni appartenenti al Sistema I.

Nome campione	Potenziale Zeta (mV)	pH IEP
TiO₂P25	+34.5	8.0
SiO₂ Ludox HS	-10.3	1.6
TiO₂ P25-SiO₂ (1:3)	-24.6	1.3
TiO₂ P25-SiO₂ (1:5)	-28.2	1.3

3.1.2. Sistema I in fase granulata

La tecnica dello Spray-Freeze-Granulator viene utilizzata in questa tesi per granulare le miscele in forma di nanosol in materiali in polvere a contenuto misto, TiO₂ e SiO₂. I campioni granulati utilizzando questa tecnica e la sigla con la quale sono indicati, sono riportati nella Tabella 8.

Tabella 8. Classificazione dei campioni granulati mediante Spray-Freeze-Granulator, partendo da nanosols.

Granulato	Nanosol	Rapporto Titania-Silice ponderale
TS(1:3)	TiO ₂ P25-SiO ₂ (1:3) 6 wt.%	1:3
TS(1:5)	TiO ₂ P25-SiO ₂ (1:5) 9 wt.%	1:5
SiO₂	SiO ₂ 20 wt.%	-

I campioni granulati via Spray-Freeze-Granulation sono stati caratterizzati attraverso analisi XRD, BET e SEM-FEG.

La determinazioni delle fasi cristalline dei granulati è stata eseguita tramite analisi diffrattometriche (XRD). I campioni analizzati sono i due granulati TS(1:3) e TS(1:5); inoltre è stata caratterizzata anche la polvere di TiO₂P25 e la silice per un confronto. La Figura 19 mostra che il campione commerciale TiO₂P25 è costituito principalmente dalla fase cristallina anatase (JCPDS 21–1272) ma è presente anche rutilo (JCPDS 65–0190). Entrambe sono ben identificate da picchi stretti ed intensi, tipici di fasi cristalline. Diversamente il campione commerciale di SiO₂ presenta un riflesso allargato a $2\theta = 22$ corrispondente alla silice amorfa (JCPDS 29–0085), osservabile anche nei campioni granulati TS(1:3) e TS(1:5). L’aggiunta di silice, inoltre, provoca una diminuzione di intensità dei picchi relativi alle fasi anatase e rutilo della titania. Infine, i diffrattogrammi (Figura 19) dimostrano che l’aggiunta di silice non comporta la formazione di altri fasi o spostamenti dei picchi cristallini.

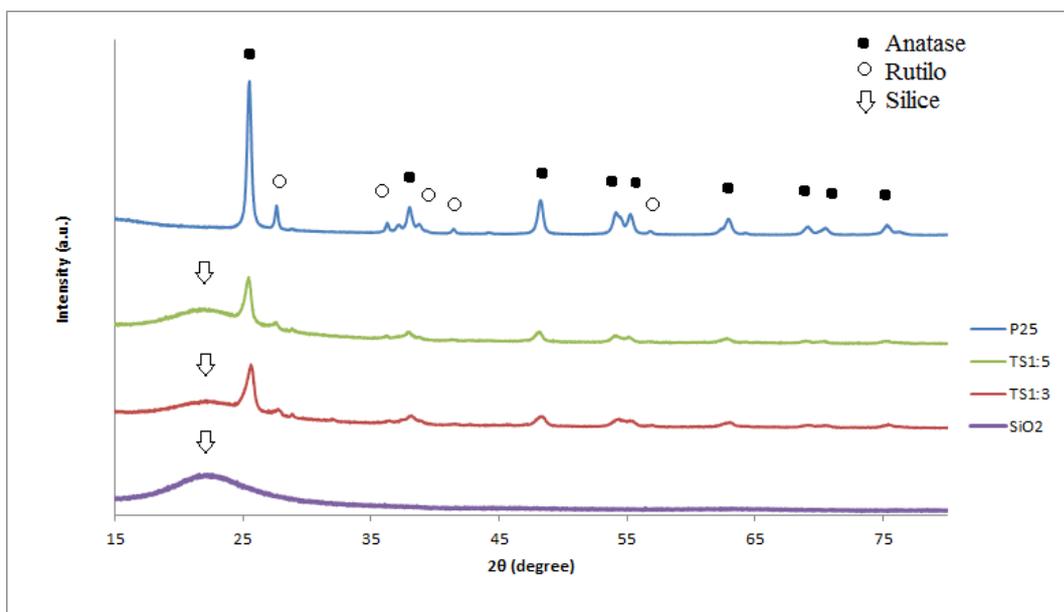


Figura 19. Effetto dell’aggiunta di silice nel campione TiO₂-P25. Diffrattogrammi XRD dei campioni TiO₂P25, TS(1:5), TS(1:3) e SiO₂.

Con lo scopo di consolidare la struttura, i campioni granulati sono stati calcinati con due differenti cicli termici e caratterizzati tramite analisi BET. I relativi valori di area superficiale ottenuti sono riportati in Tabella 9 e i risultati confrontati tra loro.

Si osserva che i campioni contenenti silice hanno valori di area superficiale molto maggiori rispetto alla titania da sola. Questo risultato dimostra che la silice è un ottimo disperdente per la titania. Inoltre è possibile vedere che i processi di calcinazione non modificano in maniera significativa il valore di area superficiale dei campioni.

Tabella 9. Caratteristiche dei campioni granulati utilizzando il sistema I e calcinati a diverse temperature.

Campione	Granulato	T(°C) Calcinazione	Area superficiale (m²/g)
TiO₂P25	TiO ₂ P25	-	46
T300	TiO ₂ P25	300	45
T400	TiO ₂ P25	400	44
TS(1:3)	TS(1:3)	-	147
TS(1:3)300	TS(1:3)	300	145
TS(1:3)400	TS(1:3)	400	141
TS(1:5)	TS(1:5)	-	160
TS(1:5)300	TS(1:5)	300	158
TS(1:5)400	TS(1:5)	400	159
SiO₂	-	-	210

I campioni granulati e trattati termicamente sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione SEM-FEG, per studiare la morfologia dei granuli ottenuti via Spray-Freeze-Granulation di sistemi costituiti da TiO₂ e SiO₂ e per verificare come la calcinazione apporta modifiche sulle sfere granulate. Dalla Figura 20 è possibile osservare le diverse morfologie tra i granulati di sola silice e i campioni contenenti la titania. Il campione SiO₂ presenta granuli porosi, con una buona morfologia sferica. La Fig. 20a mette in evidenza la nanostrutturazione di granuli, con diametro compreso tra 10 e 100 µm, determinando la presenza di superfici compatte ma irregolari. L'immagine relativa al campione TS(1:3) (Figura 20b) dimostra una certa difficoltà di tale campione ad essere granulato, si osserva una maggiore irregolarità e porosità superficiale, rispetto al campione SiO₂ e diametri medi inferiori, nel range dei 10-50 µm. Infine si osserva che l'incremento del rapporto SiO₂/TiO₂ favorisce l'ottenimento di sfere ben granulate, come dimostrato dalle immagini relative al campione TS(1:5) (Figura 20c). Anche la dimensione dei granulati aumenta, tornando ai valori della SiO₂, con diametri tra 10-100 µm. Le Figure 21 e 22 mostrano l'effetto della calcinazione sulla morfologia dei granuli. Le immagini relative al campione TS(1:3) (Figura 21) mostrano che la calcinazione, a entrambe le temperature, non comporta particolari modifiche strutturali e morfologiche. Un effetto più significativo è osservato nel campione TS(1:5), si può notare che la calcinazione renda le sfere più compatte (Figura 22), In particolare l'immagine del campione TS(1:5)400 (Figura 22c) mostra una diminuzione di porosità e una struttura più robusta.

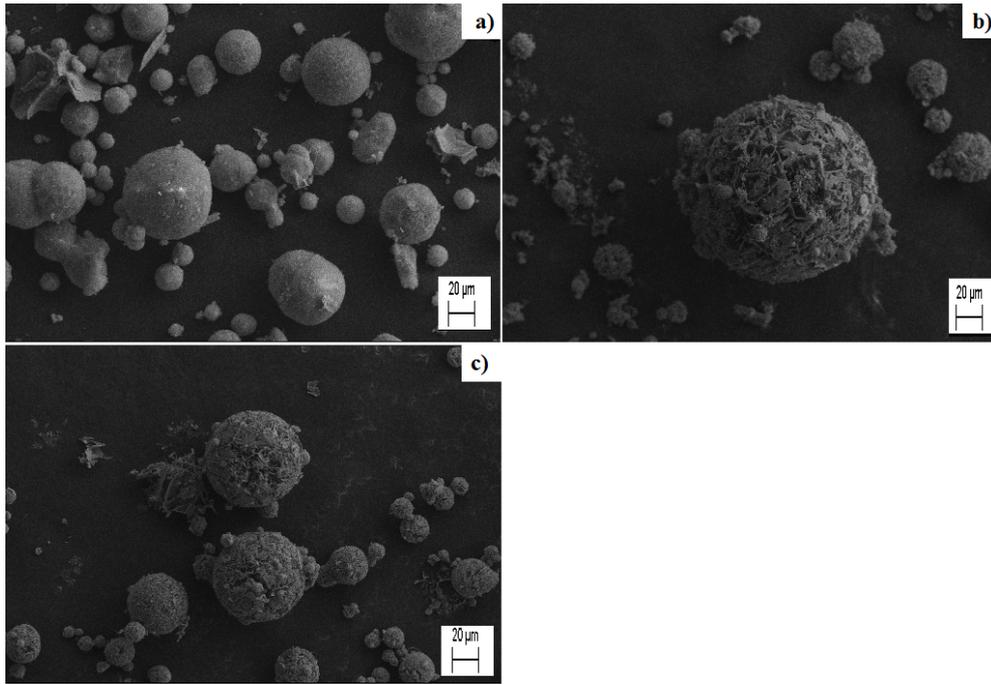


Figura 20. Effetto del contenuto di silice sulla morfologia dei granulati. Immagini SEM-FEG dei campioni: a) SiO_2 ; b) TS(1:3); c) TS(1:5).

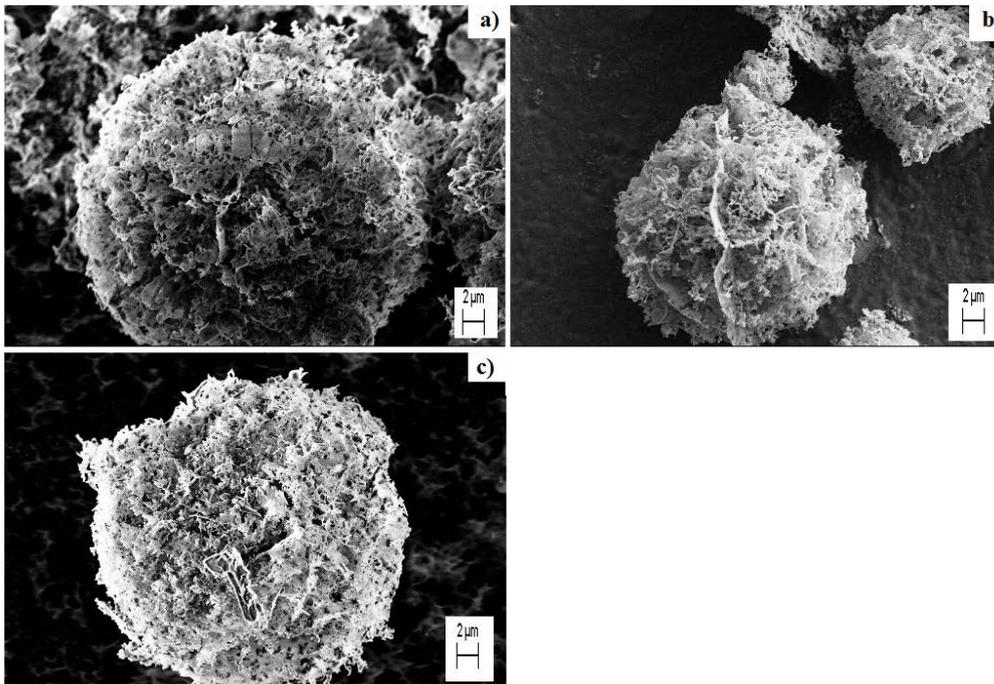


Figura 21. Effetto della calcinazione sulla morfologia del campione TS(1:3). Immagini SEM-FEG a) tale quale; b) calcinato a 300°C ; c) calcinato a 400°C .

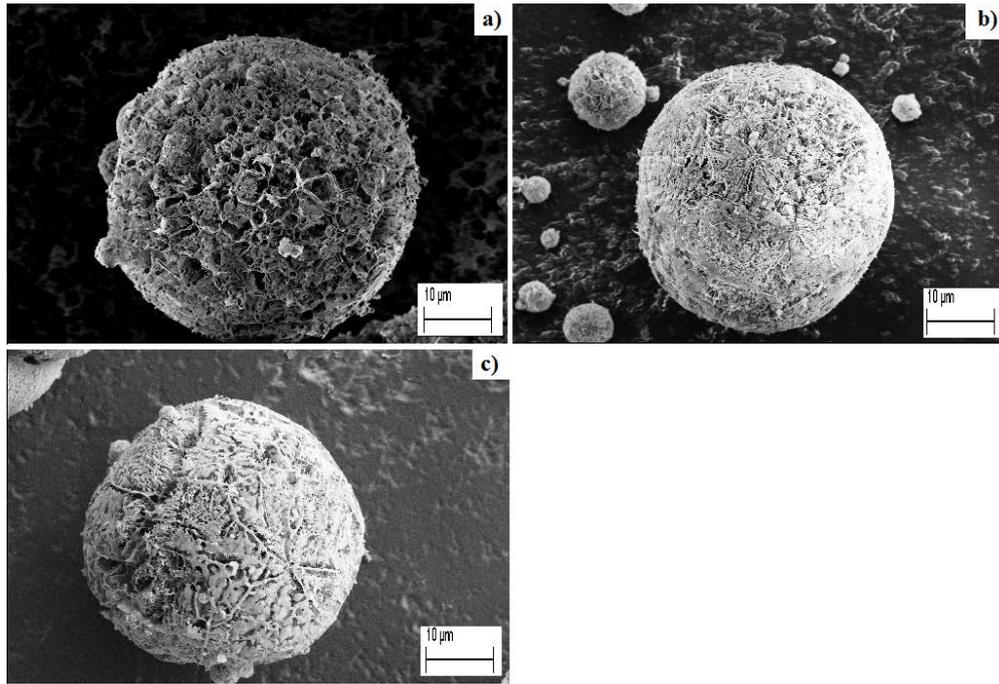


Figura 22. Effetto della calcinazione sulla morfologia del campione TS(1:5). Immagini SEM-FEG a) tal quale; b) calcinato a 300°C; c) calcinato a 400°C.

Le Figure 23 e 24 mostrano le immagini EDX del campione TS(1:3) e TS(1:5). L'analisi viene svolta per verificare che la titania sia omogeneamente dispersa nella silice. Entrambe le analisi lo confermano, dimostrando che la silice è un ottimo disperdente per la TiO_2 .

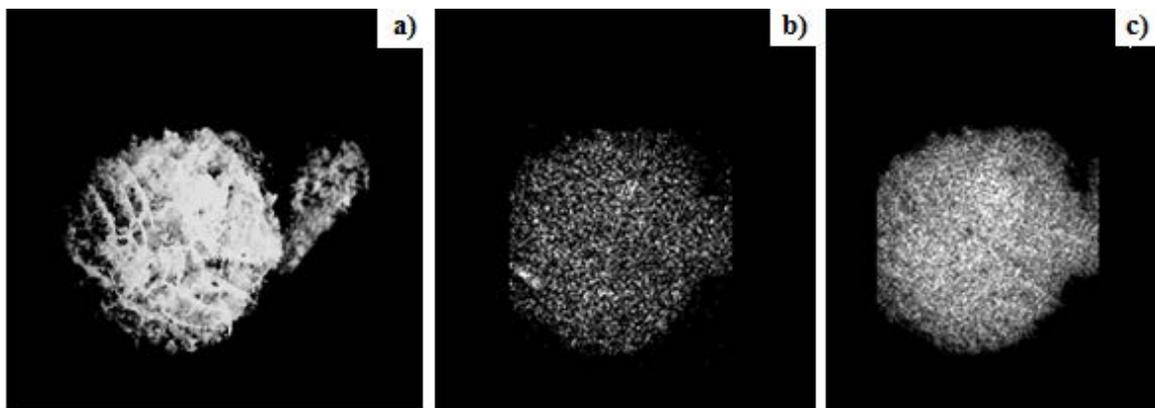


Figura 23. Distribuzione di Silice e titania nei granuli di TS(1:3). Analisi EDX complessivo del campione (a); del segnale della titania (b); e del segnale della silice (c).

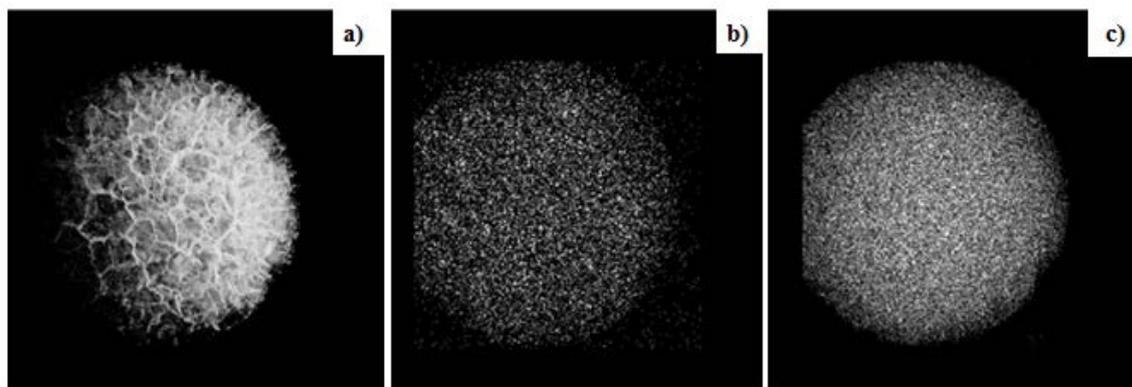


Figura 24. Distribuzione di Silice e titania nei granuli di TS(1:5). Analisi EDX complessivo del campione (a); del segnale della titania (b); e del segnale della silice (c).

3.1.3. Attività fotocatalitica dei campioni granulati contenenti TiO_2 -P25

I granulati di TiO_2 P25 sono stati testati per verificare la loro efficacia nel processo fotocatalitico di degradazione della Rodamina B (RhB) e per ottimizzare le condizioni di reazione. In Figura 25 sono mostrate le curve di assorbanza della RhB nel tempo durante il processo di degradazione fotocatalizzata. Durante la reazione, la concentrazione di RhB cala e il valore di assorbanza diminuisce nel tempo. Il valore di assorbanza viene calcolato a $\lambda = 554$ nm, dove si trova il picco massimo. Al tempo 0 viene misurato A_0 , cioè l'assorbanza iniziale di RhB, e durante l'analisi viene misurata A , l'assorbanza di RhB in soluzione al tempo t . Con questi dati è possibile calcolare la conversione, che indica il rapporto percentuale tra la quantità di reagente consumato e il reagente inizialmente presente nell'ambiente di reazione, e la costante cinetica k , che si calcola dalla pendenza della retta ottenuta riportando in grafico il logaritmo del rapporto A_0/A rispetto al tempo. Inizialmente sono state svolte delle analisi per verificare la riproducibilità della tecnica, per scegliere quali tipologie di becker utilizzare e per ottimizzare le condizioni di operazione. Successivamente lo studio si è concentrato sulla verifica dell'effetto della temperatura di calcinazione, della quantità di catalizzatore utilizzata e sul diverso rapporto titania-silice.

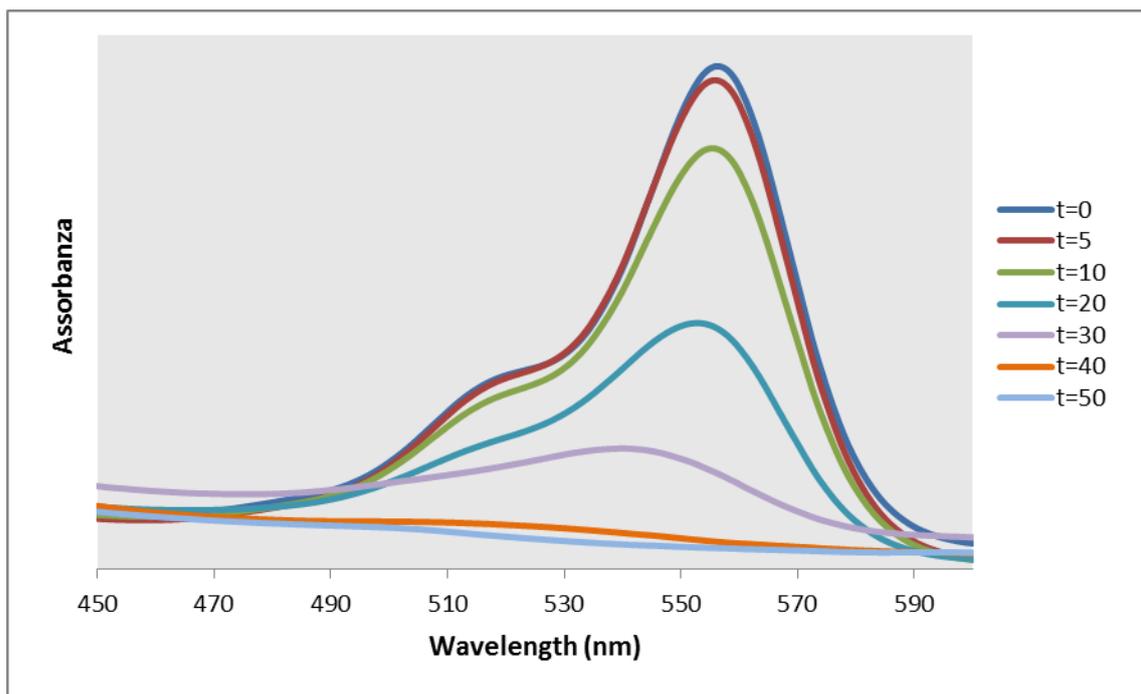


Figura 25. Curve di assorbanza di RhB nel tempo durante il processo di degradazione.

3.1.3.1. Effetto della temperatura di calcinazione

Lo studio per valutare l'effetto della temperatura di calcinazione dei compositi $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ è stato effettuato sul campione TS(1:3) (25 mg in 100 mL di soluzione). Le curve in Figura 26 mostrano come cambia la conversione in base alla temperatura di calcinazione (300°C e 400°C). Il granulato TS(1:3) è stato rappresentato in Figura 26 per fare il confronto, poiché rappresenta il riferimento non calcinato. La conversione è stata calcolata dopo 10, 20 e 30 minuti di irradiazione. I risultati mostrano che la calcinazione non ha un particolare effetto sull'attività fotocatalitica, fatta eccezione per il campione TS(1:3)400 a basso tempo di reazione (10 min), che risulta leggermente inferiore come attività. Il campione TS(1:3)300, calcinato a 300°C, mostra le migliori prestazioni fotocatalitiche a tutti i tempi di reazione considerati. Inoltre si nota che a tempi lunghi l'effetto della temperatura di calcinazione è mitigato, infatti tutti i campioni mostrano una conversione > 97%.

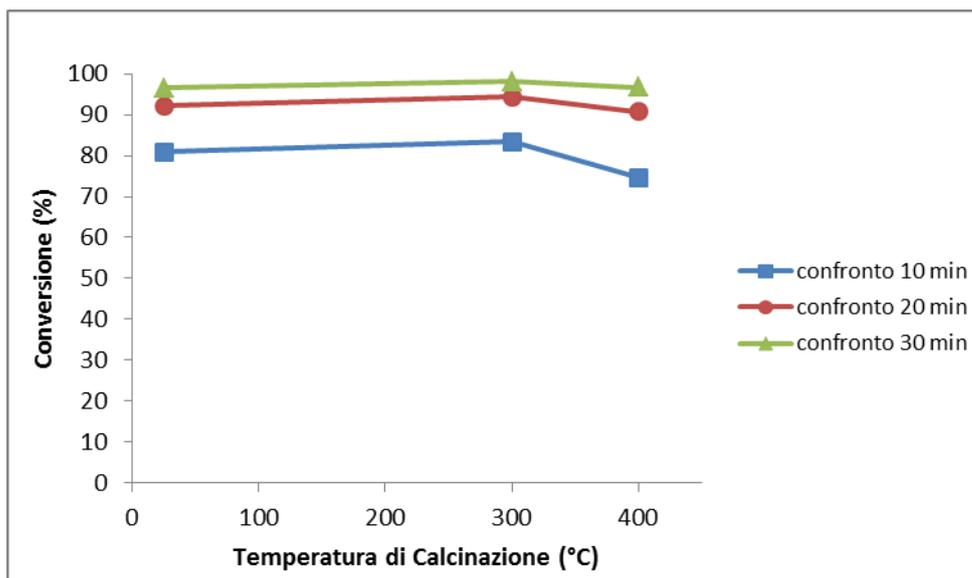


Figura 26. Effetto della temperatura di calcinazione sulla conversione del campione TS(1:3), in funzione del tempo di reazione.

Tabella 10. Dati di conversione del campione TS(1:3) calcinato alle diverse temperature, dopo 10, 20, 30 minuti di irraggiamento UV.

Campione	T (°C)	X_a % [10 min]	X_a % [20 min]	X_a % [30 min]
TS(1:3)	-	81	92	97
TS(1:3)300	300	83	94	98
TS(1:3)400	400	75	91	97

3.1.3.2. Effetto della quantità di catalizzatore

Per valutare come cambi la velocità del processo fotodegradativo in funzione della quantità di fotocatalizzatore utilizzato, sono state svolte le analisi dei diversi campioni calcinati a 400°C con quantità diverse di polvere (5 mg, 10 mg e 25 mg), come mostrato nella Tabella 11. L'effetto della quantità di catalizzatore è stato studiato calcolando la conversione della Rodamina B (X_a) e la costante cinetica della reazione (k). I grafici mettono a confronto la conversione e le costanti cinetiche ottenute per ogni campione al variare della sua quantità in reazione. Nelle Figura 27 e 28 sono mostrati i risultati del campione T400, ovvero la polvere TiO₂P25 commerciale calcinata a 400°C. Dall'analisi si vede chiaramente che sia la conversione che la costante cinetica, e quindi la velocità di reazione, aumentano all'aumentare della quantità di fotocatalizzatore. Questo invece è meno evidente nei campioni TS(1:3)400 e TS(1:5)400, infatti in questo caso, quando vengono usati 5 mg di campione la costante assume il valore minore, ma non ci sono

differenze significative nel valore della k tra 10 mg e 25 mg. La Figura 29 mostra le curve di conversione del campione TS(1:3)400 a diverse quantità. Le curve di conversione di 10 e 25 mg sono perfettamente sovrapponibili. Un comportamento simile è visibile in Figura 31, dove le curve 10 e 25 mg sono diverse fino a 20 minuti e successivamente sovrapponibili. Occorre ricordare che a differenza della catalisi eterogenea, in cui la velocità di reazione dipende generalmente dal numero di siti attivi e quindi dalla quantità di catalizzatore, nella fotocatalisi il catalizzatore deve venire attivato dalla luce, e in particolare dai fotoni che lo irradiano. È possibile che la quantità di fotoni che arrivano a reazione sia sufficiente ad attivare la titania disponibile nei 10 mg di campione ma non quella presente nei 25 mg di granulato.

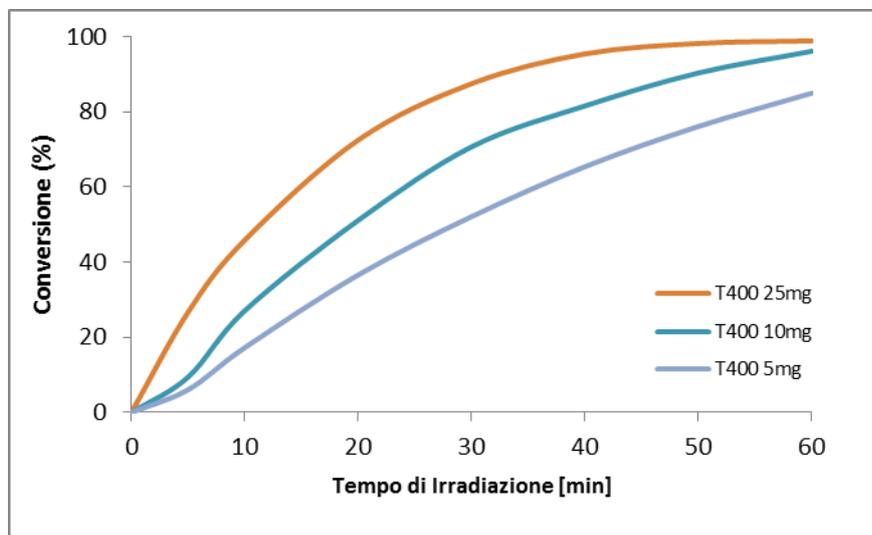


Figura 27. Effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni fotocatalitiche del campione T400.

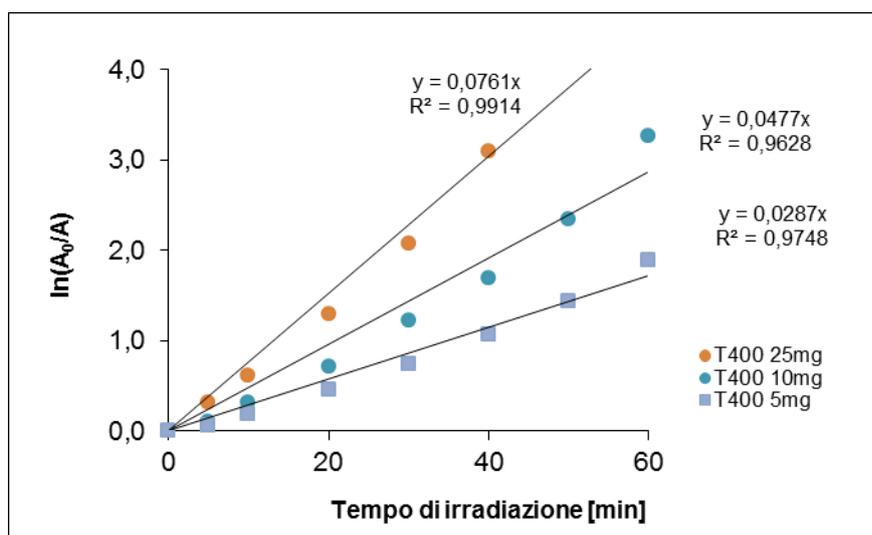


Figura 28. Effetto della quantità di catalizzatore sulla cinetica di degradazione, dopo 60 minuti di irradiazione UV, del campione T400.

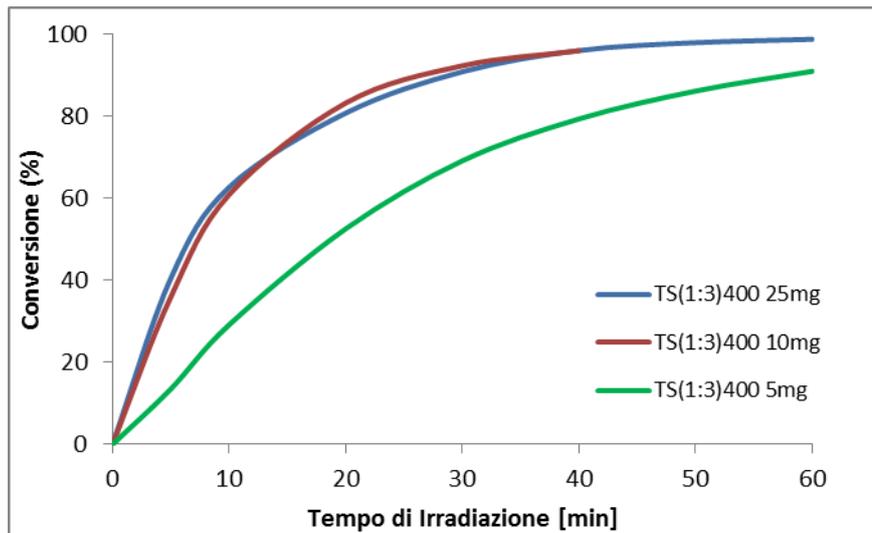


Figura 29. Effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TS(1:3)400.

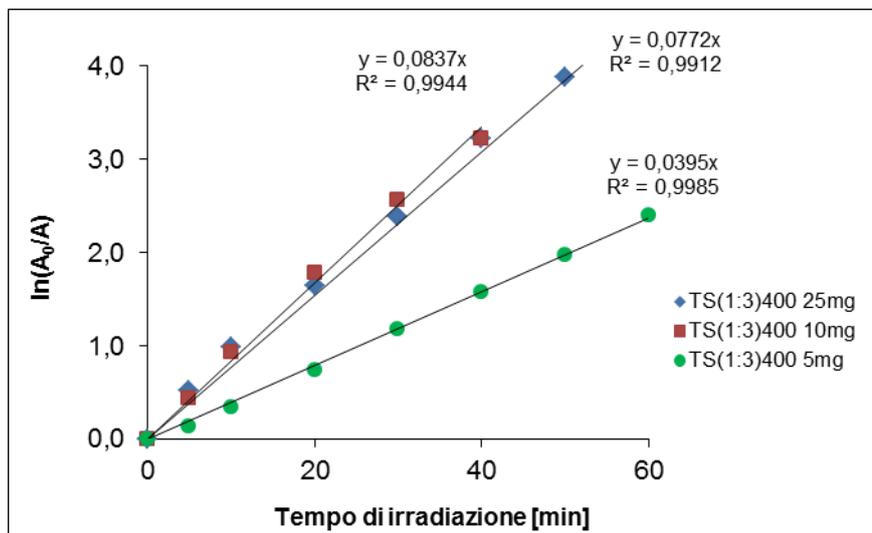


Figura 30. Effetto della quantità di catalizzatore sulla cinetica di degradazione, dopo 60 minuti di irradiazione UV, del campione TS(1:3)400.

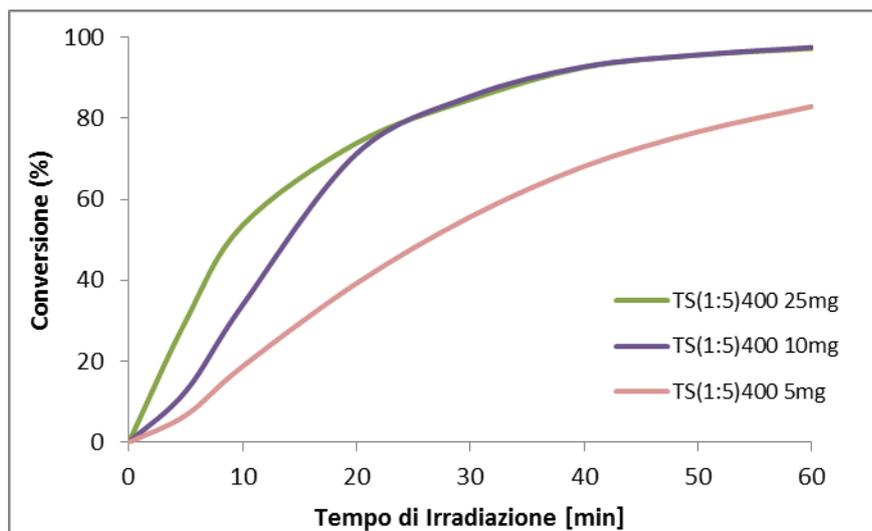


Figura 31. Effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TS(1:5)400.

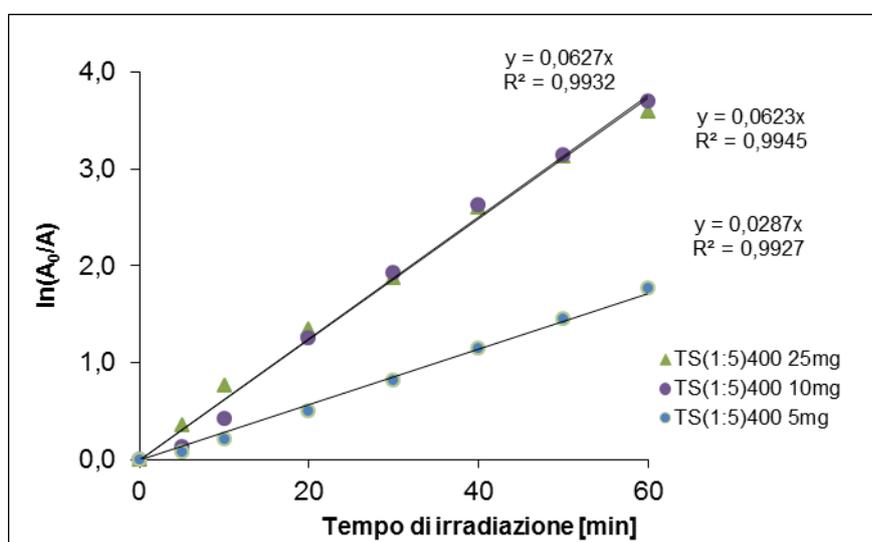


Figura 32. Effetto della quantità di catalizzatore sulla cinetica di degradazione, dopo 60 minuti di irradiazione UV, del campione TS(1:5)400.

Tabella 11. Valori di k e conversione dei campioni T400, TS(1:3) e TS(1:5) in funzione della quantità di fotocatalizzatore.

Campione	Quantità di polvere (mg)	k (min ⁻¹)	X_a % [40 min]
T400	25	0.0761	96
T400	10	0.0477	82
T400	5	0.0287	65
TS(1:3)400	25	0.0772	93
TS(1:3)400	10	0.0837	93
TS(1:3)400	5	0.0395	68
TS(1:5)400	25	0.0623	96
TS(1:5)400	10	0.0627	96
TS(1:5)400	5	0.0287	68

3.1.3.3. Effetto del rapporto titania-silice

Una volta ottimizzati i parametri di preparazione del catalizzate e quelli delle condizioni di reazione si è studiato l'effetto della presenza di silice nell'efficienza catalitica dei diversi granulati. Se si osservano i dati riportati nelle Figure 33, 34 ed 35 si nota come la presenza di silice porti ad un significativo miglioramento delle prestazioni fotocatalitiche in tutte le condizioni studiate. In particolare, il campione TS(1:3)400 mostra costantemente delle prestazioni uguali o migliori rispetto alla titania commerciale tal quale, nonostante la quantità di TiO₂ fotoattivabile presente in questo composito sia circa un quarto. Questo risultato è molto interessante, poiché dimostra che la silice, non attiva dal punto di vista fotocatalitica, può essere aggiunta alla titania determinando un aumento di efficienza fotocatalitica. Questo è particolarmente interessante per l'applicazione industriale di questo fotocatalizzatore, infatti permette di ridurre la quantità di TiO₂ necessaria, con un vantaggio economico, essendo la titania più costosa della silice, parallelamente a un incremento delle prestazioni fotocatalitiche. L'aumento dell'efficienza corrispondente alla presenza di SiO₂, può essere attribuito alla capacità della silice di disperdere la titania, fungendo da supporto. Un'ulteriore spiegazione potrebbe essere legata alla morfologia, infatti, ad esempio il campione T400 presenta granuli compatti e meno porosi, mentre i granulati TS(1:3)400 e TS(1:5)400 più fotocataliticamente attivi hanno una struttura simile ad un catalizzatore poroso supportato, dove la titania è dispersa nella matrice della silice.

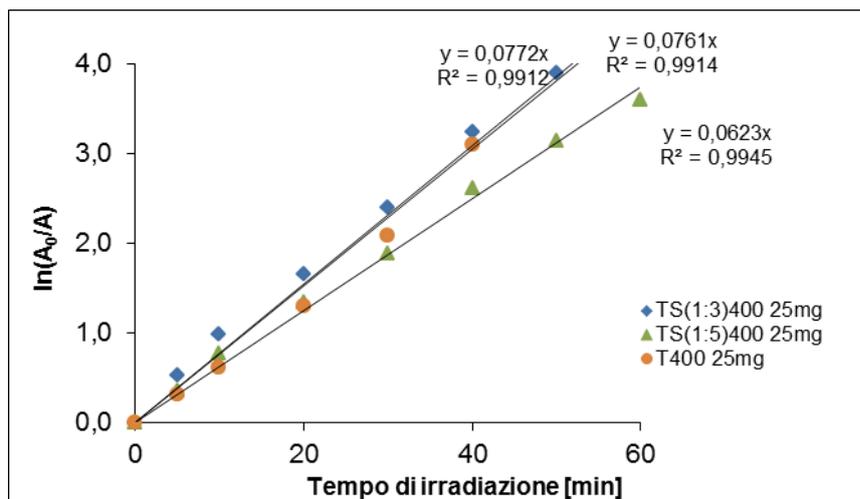


Figura 33. Effetto del rapporto titania-silice sulle prestazioni fotocatalitiche. Test eseguito con quantità di catalizzatore pari a 25 mg.

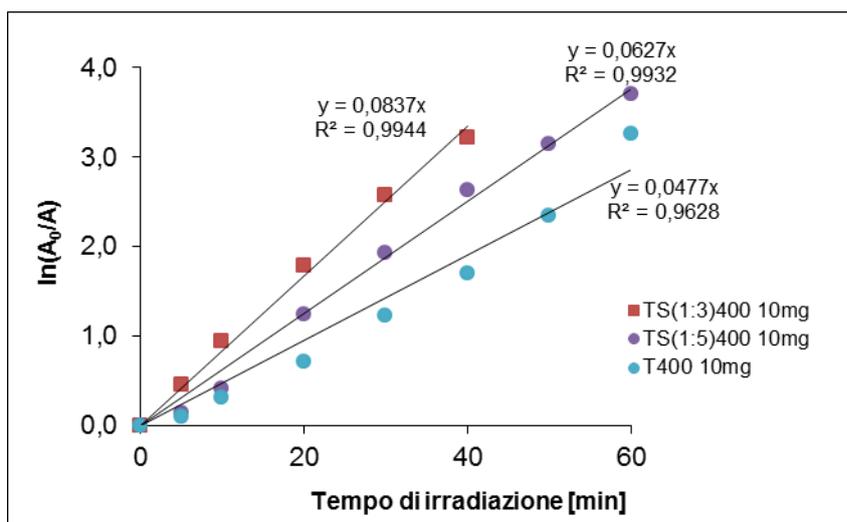


Figura 34. Effetto del rapporto titania-silice sulle prestazioni fotocatalitiche. Test eseguito con quantità di catalizzatore pari a 10 mg.

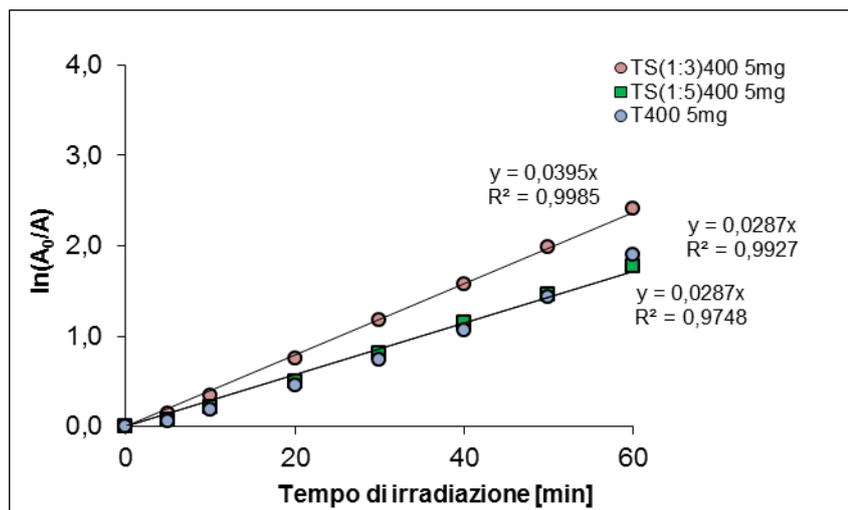


Figura 35. Effetto del rapporto titania-silice sulle prestazioni fotocatalitiche. Test eseguito con quantità di catalizzatore pari a 5 mg.

3.2. Caratterizzazione del Sistema II

Il sistema II rappresenta la miscela contenente TACR (nanosol commerciale Colorobbia, passato su resina) e il sol di silice Ludox in rapporto ponderale titania-silice 1:3 e 1:5, sotto forma di nanosospensioni colloidali. In questo caso lo studio è stato effettuato per verificare la possibilità di modificare l'attività fotocatalitica utilizzando un precursore di TiO_2 nanoparticellare in sospensione. I campioni preparati sono stati caratterizzati da un punto di vista colloidale, attraverso la determinazione del potenziale zeta e del punto isoelettrico.

3.2.1. Sistema II in fase sol

Inizialmente sono state caratterizzate le materie prime in fase di nanosol, costituenti i mix e i mix stessi. Le curve di titolazione potenziale Zeta in funzione del pH (Figura 36) dimostrano che l'eterocoagulazione è avvenuta efficacemente tra le particelle di silice cariche negativamente e quelle di titania cariche positivamente. Si osservano comportamenti diversi in base al diverso rapporto titania-silice. Il campione TACR- $\text{SiO}_2(1:3)$ mostra un potenziale Zeta positivo (+18.8 mV), osservando solo una diminuzione e non un'inversione di carica superficiale come nel campione TACR- $\text{SiO}_2(1:5)$ (potenziale Zeta = -26.7 mV). Si nota, inoltre, uno spostamento del punto isoelettrico verso pH acidi corrispondente all'incremento della quantità di silice presente (Tabella 12). Diversamente dal sistema I, i campioni eterocoagulati non hanno il valore di IEP coincidente con quello della silice, dimostrando una minore efficacia del processo

di formazione del rivestimento di silice sulle nanoparticelle di titania, mediante eterocoagulazione.

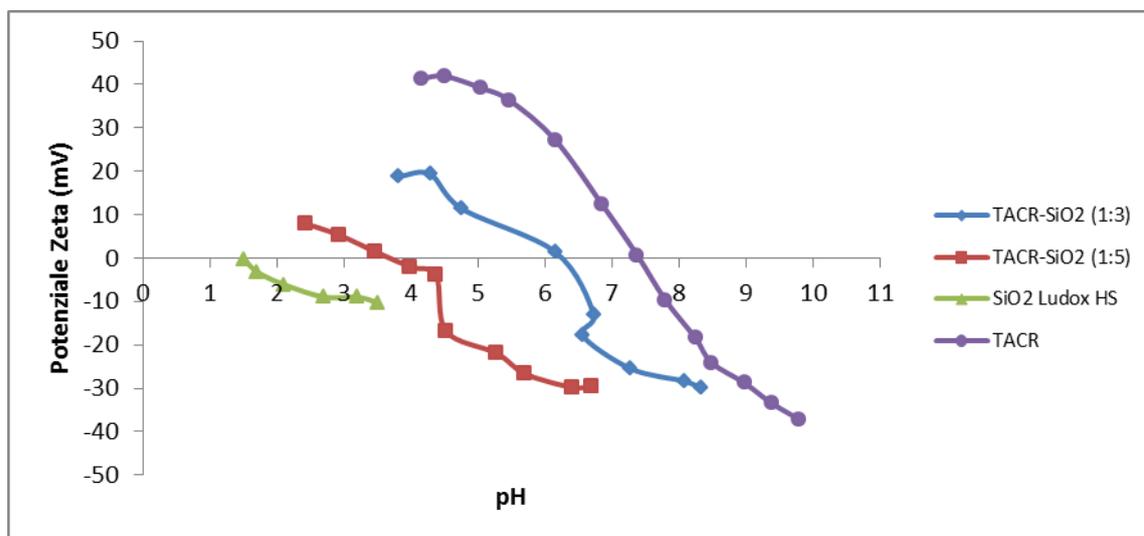


Figura 36. Curve di titolazione Potenziale Zeta vs pH dei campioni appartenenti al Sistema II.

Tabella 12. Dati di potenziale Zeta e punto isoelettrico (pH IEP) inerenti i campioni appartenenti al Sistema II.

Nome campione	Potenziale Zeta (mV)	pH IEP
TACR	+41.3	7.4
SiO ₂ Ludox HS	-10.3	1.6
TACR-SiO ₂ (1:3)	+18.8	6.2
TACR-SiO ₂ (1:5)	-26.7	3.7

3.2.2. Sistema II in fase granulata

La tecnica dello Spray-Freeze-Granulator viene utilizzata in questa tesi per granulare i nanosol in materiali in polvere a contenuto misto, ad esempio eterocoagulati contenenti TACR e SiO₂. I campioni granulati utilizzando questa tecnica e la sigla con la quale sono indicati, sono riportati nella Tabella 13.

Tabella 13. Campioni di nanosols granulati allo Spray-Freeze-Granulator.

Granulato	Nanosol	Rapporto Titania-Silice ponderale
TrS(1:3)	TACR-SiO ₂ (1:3) 6 wt.%	1:3
TrS(1:5)	TACR-SiO ₂ (1:5) 9 wt.%	1:5
SiO ₂	SiO ₂ 20 wt.%	-

I campioni granulati via Spray-Freeze-Granulation sono stati caratterizzati attraverso analisi XRD, BET e SEM-FEG.

La determinazioni delle fasi cristalline dei granulati è stata eseguita tramite analisi diffrattometriche (XRD). Il campione analizzato è il granulato TrS(1:3); questo è stato messo a confronto con la silice, per verificare che sia presente nella struttura, e con il campione granulato TS(1:3), per confrontare le due diverse tipologie di titania. La Figura 37 e la Tabella 14 mostrano che la titania presente nel campione TrS, ovvero la TACR, è costituita principalmente dalla fase cristallina brookite (JCPDS 29-1360) per il 65%, e solo per il 35% da anatase (JCPDS 21-1272). Viceversa, la titania P25 presente nel campione TS(1:3) è costituita per il 90% da anatase. Poiché la fase fotocataliticamente attiva è la anatase, questo può significare che, a livello di fotoattività, il Sistema I, costituito da $\text{TiO}_2\text{P25}$, sia migliore rispetto al Sistema II, costituito da TACR. I risultati dell'analisi crystal size in Tabella 15, mostrano che la TACR ha cristalli di anatase di dimensioni minori rispetto alla P25; minore è al dimensione dei cristalli, maggiore è la loro reattività. Infine, l'analisi crystal size mostra che la calcinazione aumenta leggermente la dimensione dei cristalli.

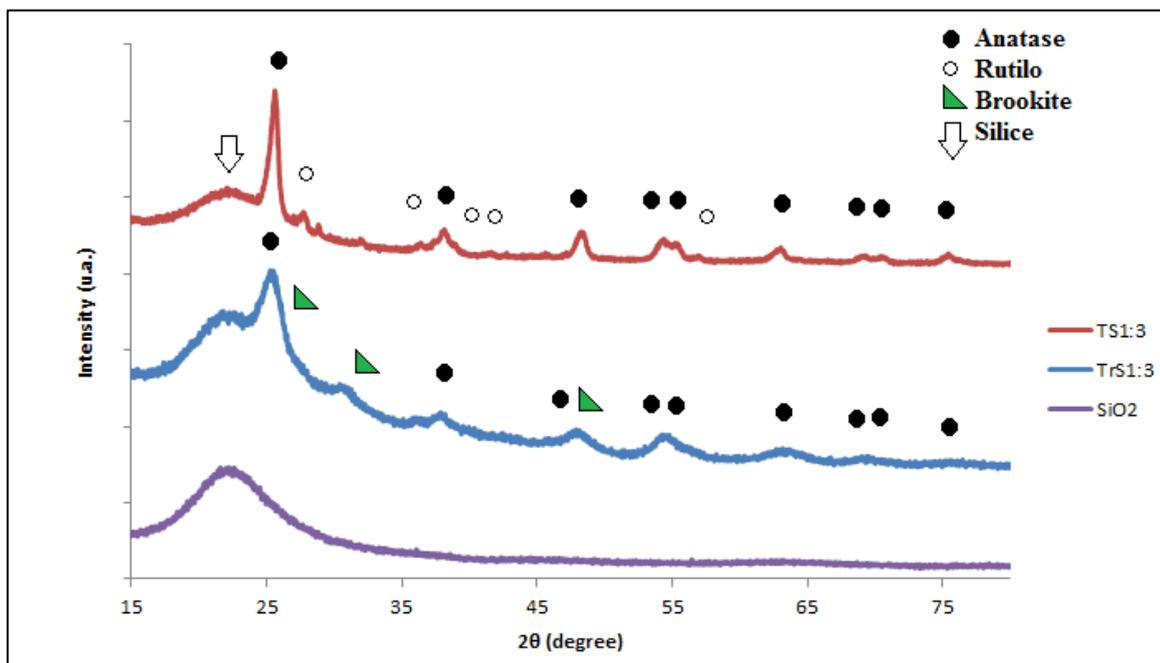


Figura 37. Diffrattogrammi XRD dei campioni TS(1:3), TrS(1:3) e SiO_2 .

Tabella 14. Analisi fase cristalline presenti nella titania P25 e TACR.

Campione	% Anatase	% Rutilo	% Brookite
TS(1:3)	90	10	-
TrS(1:3)	35	-	65

Tabella 15. Analisi crystal size delle fasi cristalline dei campioni TS(1:3) e TrS(1:3) tal quali e calcinati.

Campione	Crystal Size Anatase (nm)	Crystal Size Rutilo (nm)	Crystal Size Brookite (nm)
TS(1:3)	17	17	-
TS(1:3)400	19	18	-
TrS(1:3)	6	-	3
TrS(1:3)300	6	-	4
TrS(1:3)400	7	-	4

Analogamente, al Sistema I, con lo scopo di consolidare la struttura, i campioni granulati sono stati calcinati a due differenti temperature e caratterizzati tramite analisi BET. In Tabella 16 sono riportati i campioni trattati, la temperatura di calcinazione a cui sono stati trattati e i relativi valori di area superficiale. I valori di area superficiale dei campioni sono complessivamente alti. I campioni con rapporto titania-silice 1:5 hanno valori simili a quello della sola silice. In questo caso, contrariamente a quanto osservato nel caso del Sistema I, l'area superficiale si modifica in maniera significativa al variare della temperatura di calcinazione. Infatti si osserva che, nel campione TrS(1:3) incrementando la temperatura di calcinazione il valore di area superficiale diminuisce, probabilmente la calcinazione rende i granuli più compatti quindi meno porosi. Al contrario, nel campione ad altro contenuto di Silice - TrS(1:5) - l'aumento della temperatura di calcinazione provoca un significativo aumento dell'area superficiale, che tende ad avvicinarsi notevolmente a quella della silice tal quale. Questo comportamento porta ad ipotizzare che nel corso della calcinazione gli stabilizzanti presenti nel sol di titania tendano ad bruciare ed ad allontanarsi dal materiale favorendo la formazione di porosità.

Tabella 16. Campioni granulati calcinati a diverse temperature e valori di area superficiale dei campioni analizzati con il metodo BET.

Campione	Granulato	T(°C) Calcinazione	Area superficiale (m ² /g)
TrS(1:3)	TrS(1:3)	-	197
TrS(1:3)300	TrS(1:3)	300	173
TrS(1:3)400	TrS(1:3)	400	155
TrS(1:5)	TrS(1:5)	-	175
TrS(1:5)300	TrS(1:5)	300	190
TrS(1:5)400	TrS(1:5)	400	201
SiO ₂	-	-	210

Con lo scopo di studiare la morfologia dei granuli costituiti da TiO₂ e SiO₂ ottenuti via Spray-Freeze-Granulation e calcinati, i campioni appartenenti al Sistema II, sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione SEM-FEG. La Figura 38, inerenti le immagini dei campioni TrS(1:3) e TrS(1:3)400, mette in evidenza che il campione non calcinato ha una struttura molto porosa (Figure 38a e 38b), come confermato dal valore alto di area superficiale, mentre il campione calcinato mostra granuli più compatti (Figure 38c e 38d), in accordo con una diminuzione di porosità corrispondente a una minore area superficiale, come rivelato dai dati BET.

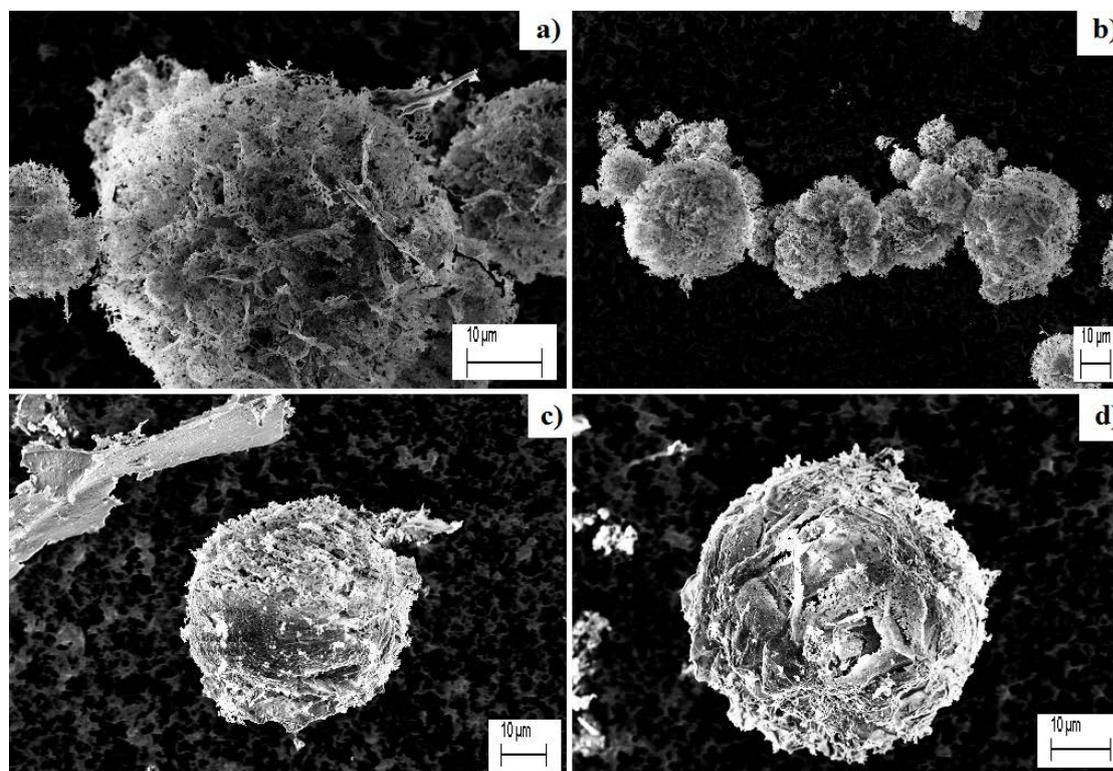


Figura 38. Immagini SEM-FEG dei campioni: A) TrS(1:3); B) TrS(1:3); C) TrS(1:3)400; D) TrS(1:3)400.

3.2.3. Sistema II in Fotocatalisi

I granulati contenenti TACR (Sistema II) sono stati testati per verificare le loro prestazioni fotocatalitiche utilizzando come reazione modello la fotodegradazione della molecola di RhB. Lo studio fotocatalitico si è concentrato sulla verifica dell'effetto della temperatura di calcinazione, sulla quantità di catalizzatore utilizzata e sul diverso rapporto titania-silice.

3.2.3.1. Effetto della temperatura di calcinazione

Lo studio per valutare l'effetto della temperatura di calcinazione è stato effettuato sul campione TrS(1:3) (25 mg in 100 mL di soluzione). La Figura 39 mostra come cambia la conversione in base alla temperatura di calcinazione. Il granulato TrS(1:3) viene riportato come esempio di campione non calcinato, quindi T calcinazione = 0°C. L'effetto della temperatura di calcinazione è molto più evidente nei campioni contenenti TACR rispetto ai granulati di TiO₂P25. A tutti i tempi di reazione considerati, si osserva un miglioramento dell'efficienza fotocatalitica passando dal campione non calcinato a quello calcinato a 300°C. L'effetto è ancora più significativo, incrementando la T° di calcinazione a 400°C, infatti il campione TrS(1:3)400 raggiunge prestazioni molto migliori degli altri due. In Tabella 17 sono riassunti i risultati ottenuti. Questo fa pensare che anche con i campioni con TiO₂/SiO₂ 1:3 nel corso della calcinazione vengano eliminati i composti organici adsorbiti sulla titania che ne inibiscono probabilmente la reattività.

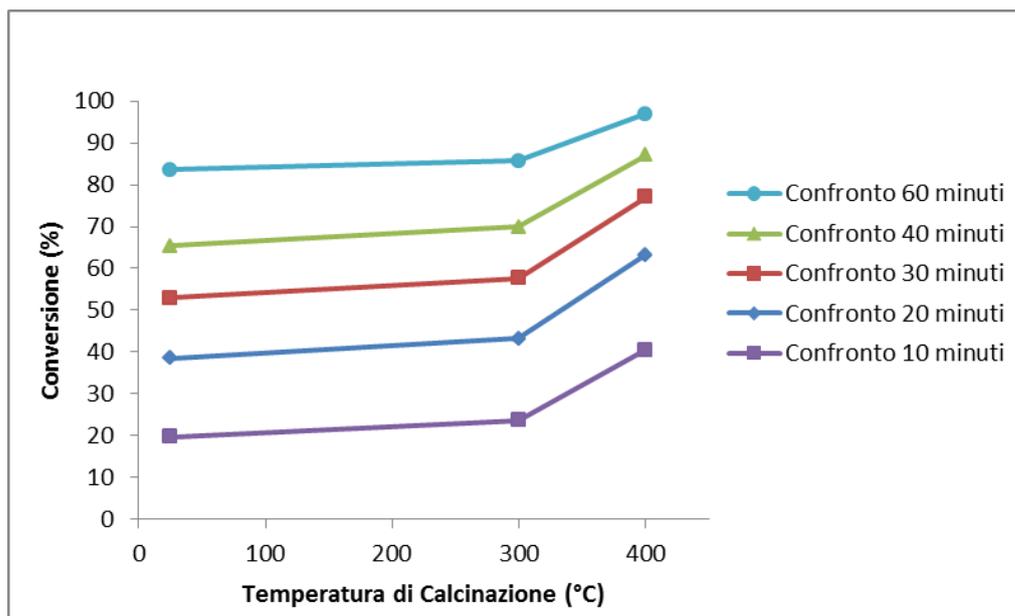


Figura 39. Effetto della temperatura di calcinazione sulla conversione del campione TrS(1:3), a diversi tempi di reazione.

Tabella 17. Dati di conversione del campione TrS(1:3) calcinato alle diverse temperature, dopo 10, 20, 30, 40 e 60 minuti di irraggiamento UV.

Campione	T (°C)	X_a %[10 min]	X_a %[20 min]	X_a %[30 min]	X_a %[40 min]	X_a %[60 min]
TrS(1:3)400	400	41	63	77	87	97
TrS(1:3)300	300	24	43	58	70	86
TrS(1:3)	0	20	39	53	65	84

3.2.3.2. Effetto della quantità di catalizzatore

Per valutare l'effetto della quantità di fotocatalizzatore sull'avanzamento della reazione di fotodegradazione, è stato svolto uno studio, utilizzando i campioni TrS(1:3)400 e TrS(1:5)400. I grafici (Figure 40 e 41) mettono a confronto la costanti cinetiche di ogni campione al variare della sua quantità di catalizzatore presente. I risultati mostrano che la k , e quindi la velocità di reazione, aumenta utilizzando una maggior quantità di catalizzatore. Questo vale per entrambi i campioni e, a differenza dei granulati di TiO₂P25, dove le k riferite a 25 mg e 10 mg erano uguali, in questa analisi la k riferita a 25 mg è nettamente più alta di quella a 10 mg, probabilmente perché i fotoni che arrivano alla soluzione non sono sufficienti a saturare la titania. I risultati sono riassunti in Tabella 18.

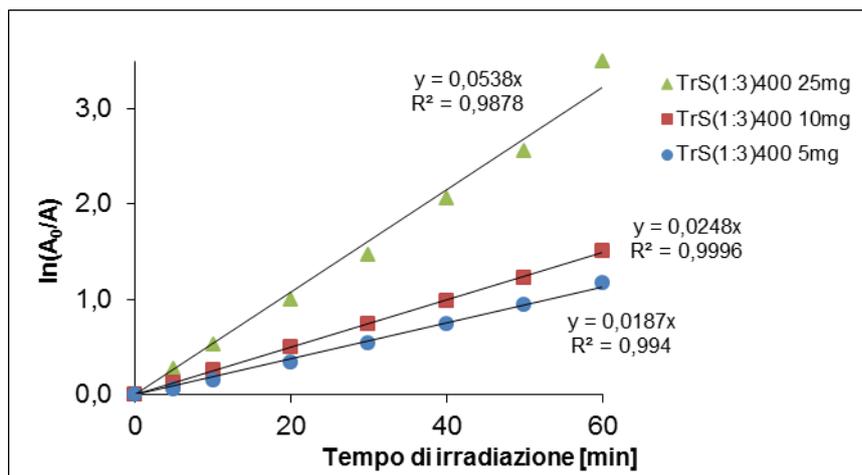


Figura 40. Effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TrS(1:3)400.

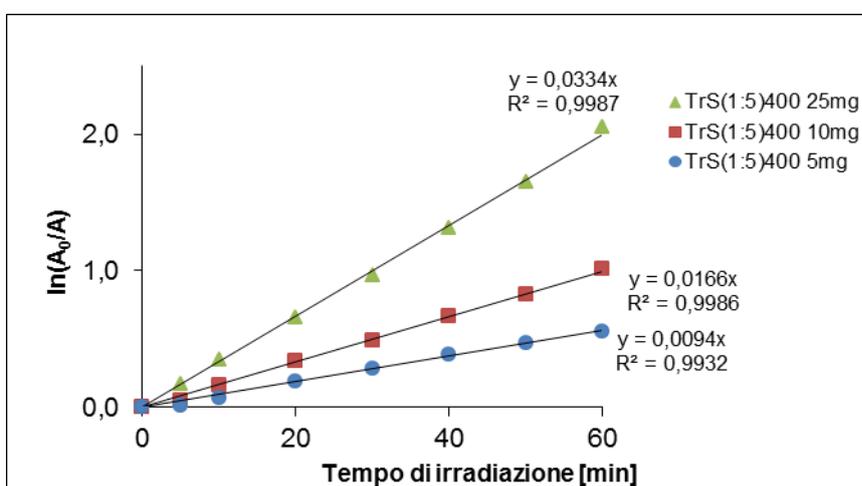


Figura 41. Effetto della quantità di catalizzatore sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TrS(1:5)400.

Tabella 18. Valori di k e conversione a $t = 40$ min dei campioni TrS(1:3)400 e TrS(1:5)400 in funzione della quantità di fotocatalizzatore.

Campione	Quantità di polvere (mg)	k (min ⁻¹)	χ_a %[40 min]
TrS(1:3)400	25	0,0538	87
TrS(1:3)400	10	0,0248	62
TrS(1:3)400	5	0,0187	52
TrS(1:5)400	25	0,0334	73
TrS(1:5)400	10	0,0166	49
TrS(1:5)400	5	0,0094	32

3.2.3.3. Effetto del rapporto titania-silice

Infine, è stato valutato come varia k in funzione del rapporto titania-silice. Confrontando i valori della costante cinetica dei campioni TrS(1:3)400 e TrS(1:5)400, alla medesima quantità di catalizzatore utilizzata, si osserva che il rapporto 1:3 è migliore rispetto al 1:5 (Figura 42).

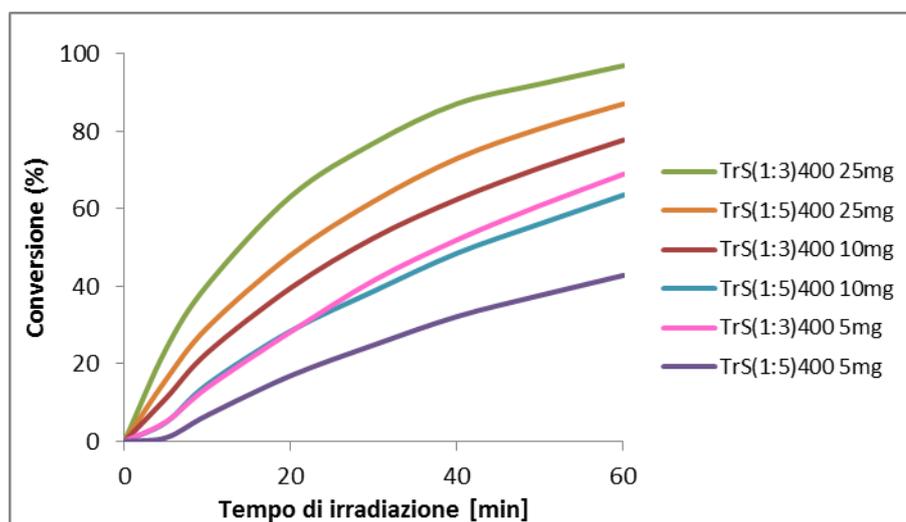


Figura 42. Effetto del rapporto titania-silice sulle prestazioni fotocatalitiche.

3.3. Confronto tra il Sistema I e Sistema II

L'efficienza fotocatalitica del Sistema I e del Sistema II sono state messe a confronto per valutare l'effetto della presenza delle due diverse tipologie di nano-TiO₂ utilizzata. In Fig. 43 sono confrontate le conversioni del Sistema I e del Sistema II con rapporto ponderale titania-silice 1:3. Dalle curve è possibile vedere che, a parità di quantità, il Sistema I ha valori di conversione maggiori rispetto al Sistema II. La differenza maggiore si verifica tra il campione TS(1:3)400 e TrS(1:3)400 10mg, dove si nota che dopo 60 minuti di irraggiamento UV il campione TS(1:3)400 riesce a degradare completamente la RhB, mentre il campione TrS(1:3)400 raggiunge una conversione circa dell'80%. Tuttavia, utilizzando come quantità 25 mg, entrambi i campioni raggiungono, dopo 60 minuti di irradiazione, lo stesso valore di conversione.

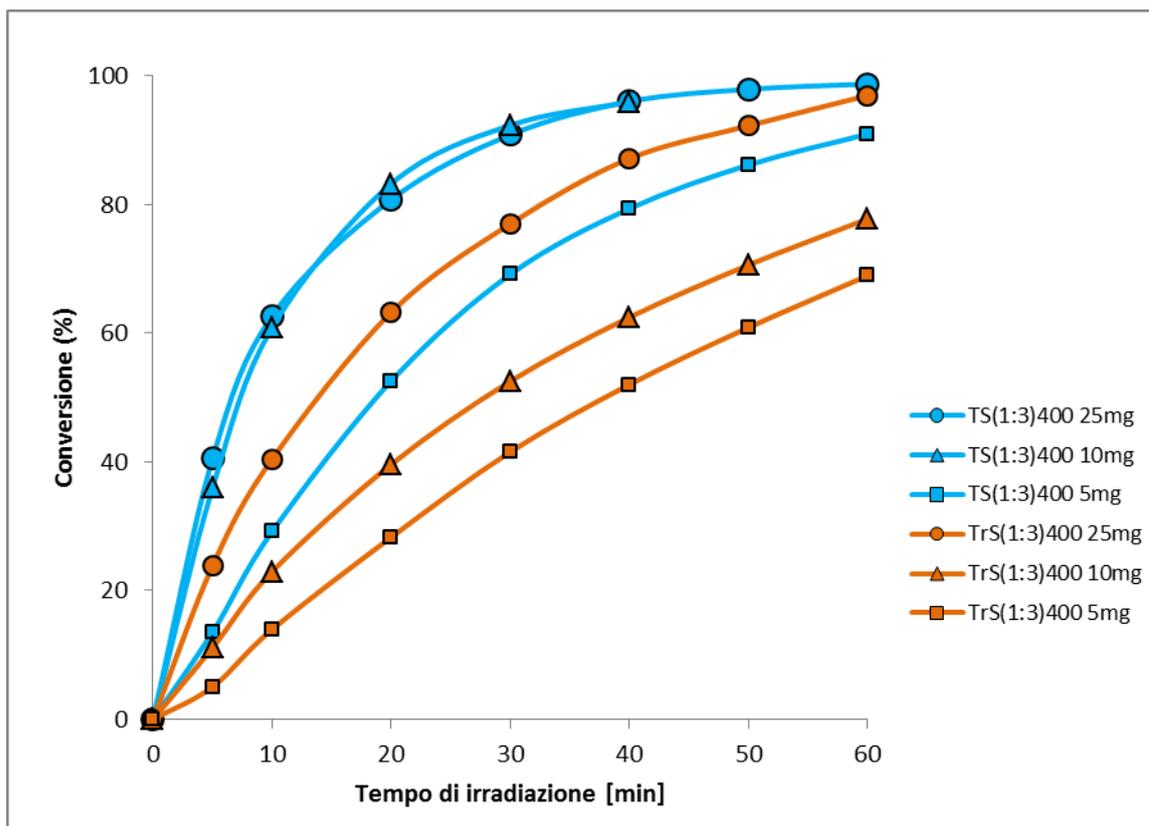


Figura 43. Confronto delle conversioni del Sistema I e del Sistema II con rapporto ponderale titania-silice 1:3.

In Figura 44 sono confrontate le conversioni del Sistema I e del Sistema II con rapporto ponderale titania-silice 1:5. In questo caso il Sistema I mostra prestazioni fotocatalitiche significativamente migliori rispetto al Sistema II. Si osserva che anche dopo 60 min di irraggiamento UV, i campioni del Sistema II non raggiungono conversioni maggiori del 90%. Probabilmente nei campioni con rapporto ponderale titania-silice 1:5, la titania risulta troppo dispersa e l'effetto matrice della silice è preponderante, mascherando la titania, con conseguente diminuzione dell'efficienza fotocatalitica dei sistemi. L'efficienza nel formare un *coating* compatto di silice sulle nanoparticelle di titania, dimostrata dai dati di potenziale Zeta, ha un effetto deprimente per l'attività fotocatalitica.

Sulla base dei risultati fotocatalitici, per studi di approfondimento inerenti l'aggiunta di un terzo componente, (nanoparticelle di Ag) con lo scopo di attivare la titania anche nello spettro della luce visibile e non solo UV, è stato deciso di utilizzare il campione TrS(1:3) emerge. Questo campione è caratterizzato da un valore di area superficiale elevato, correlato all'ottenimento di buone prestazioni fotocatalitiche ed infine mostra, dopo il processo di calcinazione, un incremento dell'efficienza fotocatalitica.

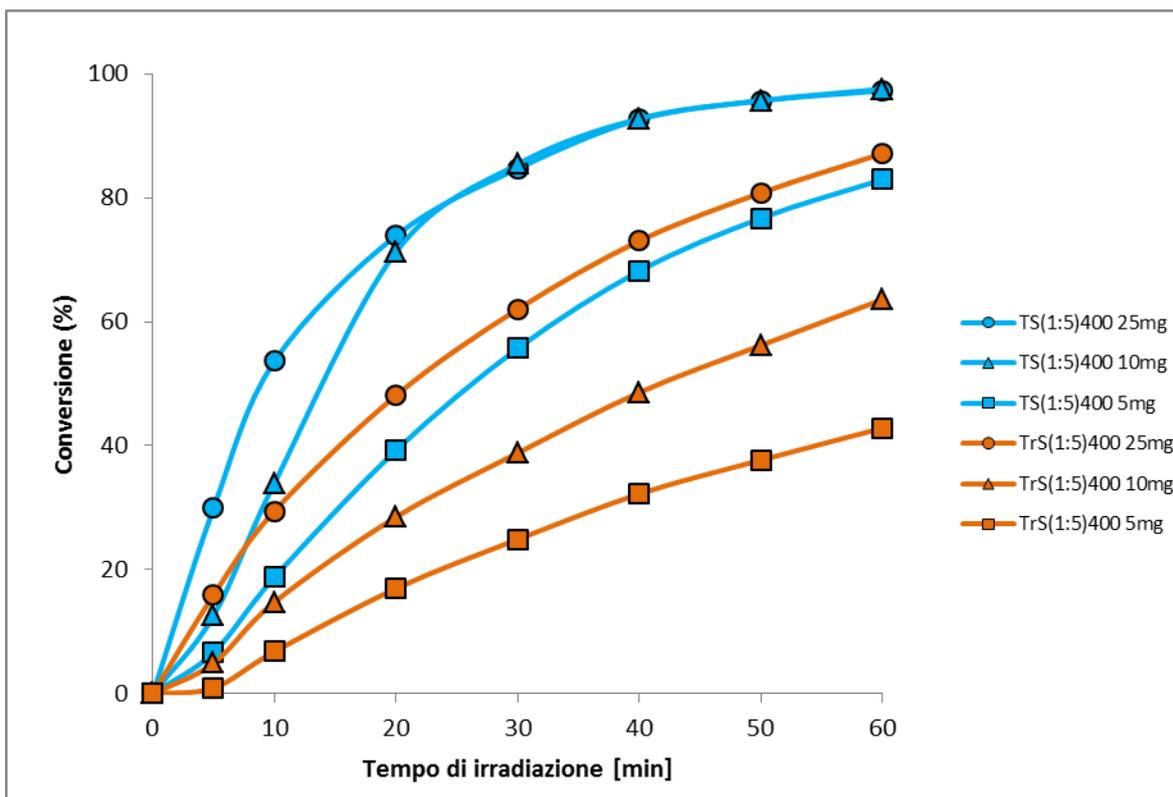


Figura 44. Confronto delle conversioni del Sistema I e del Sistema II con rapporto ponderale titania-silice 1:5.

3.4. Caratterizzazione del Sistema III e del Sistema IV

Mediante lo stesso processo di eterocoagulazione è stato realizzato il sistema a tre componenti, che prevede l'aggiunta di nanoparticelle di Ag, con lo scopo di spostare l'assorbimento della titania nella regione del visibile e ampliare le possibili applicazioni in fotocatalisi della stessa titania ^[56].

Per quanto riguarda le nanoparticelle di Ag sono stati scelti ed utilizzati due differenti nanosol: AgHEC e AgPVP, che si differenziano, principalmente, per l'agente capping, attribuendo differente carica superficiale. L'idrossietilcellulosa (HEC) carica positivamente determina un potenziale Zeta di +5.8 mV, mentre il polivinilpirrolidone, è un agente capping neutro e conferisce una leggera carica negativa (potenziale Zeta = -1.0 mV, dovuta all'assorbimento di acido gluconico, formato durante la sintesi).

3.4.1. Caratterizzazione del Sistema III e del Sistema IV

Il Sistema III rappresenta i mix di TACR e silice in rapporto ponderale 1:3 con l'aggiunta di argento AgHEC in rapporto ponderale con la titania 1:100 o 5:100. Invece, il Sistema IV rappresenta i mix di TACR e silice in rapporto ponderale 1:3 con

l'aggiunta di argento AgPVP in rapporto ponderale con la titania 1:100 o 5:100. Tali Sistemi sols sono stati caratterizzati da un punto di vista colloidale. Successivamente sono stati granulati e testati per verificare le loro proprietà fotocatalitiche.

Tabella 19. Denominazione dei sols preparati - Sistema III

Sistema III	Rapporto TACR-SiO₂	Rapporto Ag-TiO₂
TACR-SiO₂(1:3)+AgHEC1%	1:3	1:100
TACR-SiO₂(1:3)+AgHEC5%	1:3	5:100

Tabella 20. Denominazione dei sols preparati - Sistema IV

Sistema IV	Rapporto TACR-SiO₂	Rapporto Ag-TiO₂
TACR-SiO₂(1:3)+AgPVP1%	1:3	1:100
TACR-SiO₂(1:3)+AgPVP5%	1:3	5:100

L'aggiunta delle nanoparticelle di argento alla miscela TiO₂/SiO₂, TACR-SiO₂(1:3), determina un diverso comportamento colloidale rispetto alla miscela stessa, dimostrato dalle curve di titolazione potenziale Zeta in funzione del pH (Figura 45). Il campione TACR-SiO₂(1:3) mostra un potenziale Zeta positivo (+18.8 mV), con un punto isoelettrico a pH 6.2. Si nota, invece, nei campioni contenenti le nanoparticelle di argento, un potenziale Zeta iniziale negativo e uno spostamento del punto isoelettrico verso pH acidi (Tabella 21). L'aggiunta di AgHEC e AgPVP, presumibilmente, genera un sistema con comportamento superficiale più acido. Ciò è dimostrato dallo spostamento del valore di IEP verso pH minori. Si osserva, inoltre, che le curve potenziale Zeta vs pH dei campioni TACR-SiO₂(1:3)+AgHEC5% e TACR-SiO₂(1:3)+AgPVP5% hanno un andamento molto simile a campioni costituiti da SiO₂ o in cui è prevista la formazione del *coating* di silice (vedi cap. 3.1.1). I dati sono riportati in Tabella 21.

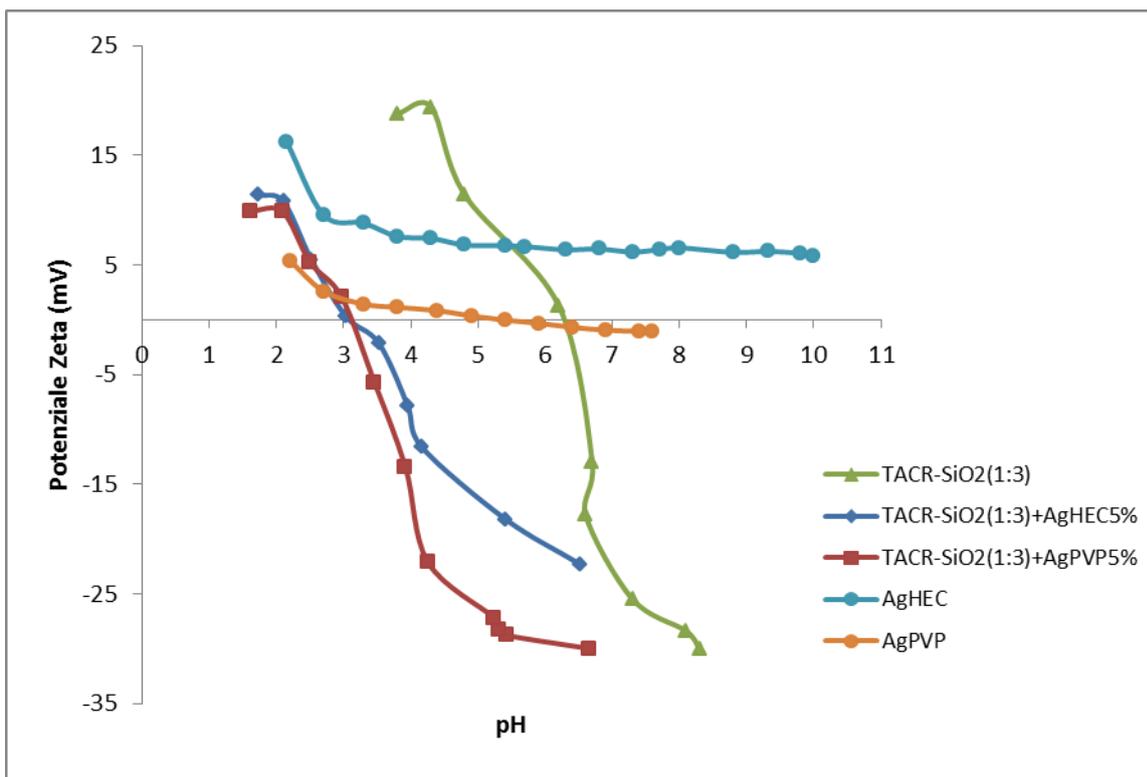


Figura 45. Curve di titolazione Potenziale Zeta vs pH dei campioni appartenenti al Sistema III e IV.

Tabella 21. Dati di potenziale Zeta e punto isoelettrico (pH IEP) inerenti i campioni appartenenti al Sistema III e al Sistema IV.

Nome campione	Potenziale Zeta (mV)	pH IEP
TACR	+41.3	7.4
SiO ₂ Ludox HS	-10.3	1.6
TACR-SiO ₂ (1:3)	+18.8	6.2
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgHEC5%	-22.3	3.0
TACR-SiO ₂ (1:3)+AgPVP5%	-30.0	3.1
AgHEC	+5.8	>10
AgPVP	-1.0	5.4

3.4.2. Sistema III e Sistema IV in fase granulata

Mediante la tecnica dello Spray-Freeze-Granulator sono stati ottenuti i campioni granulati a contenuto misto, contenenti TACR, SiO₂ e nanoAg. La sigla di tali campioni con la quale sono indicati, sono riportati nella Tabella 22. In Figura 46 sono visibili i quattro granulati contenenti le nanoparticelle di argento ottenuti e il campione TrS(1:3). I granulati contenenti argento assumono una colorazione gialla, più intensa all'aumentare della concentrazione di argento.

Tabella 22. Campioni di nanosols granulati allo Spray-Freeze-Granulator.

Granulato	Nanosol	Rapporto Titania-Silice ponderale	Rapporto Argento-Titania ponderale
TrS(1:3)+AgHEC1%	TACR-SiO ₂ (1:3)+AgHEC1%	1:3	1:100
TrS(1:3)+AgHEC5%	TACR-SiO ₂ (1:3)+AgHEC5%	1:3	5:100
TrS(1:3)+APVP1%	TACR-SiO ₂ (1:3)+AgPVP1%	1:3	1:100
TrS(1:3)+AgPVP5%	TACR-SiO ₂ (1:3)+AgPVP5%	1:3	5:100

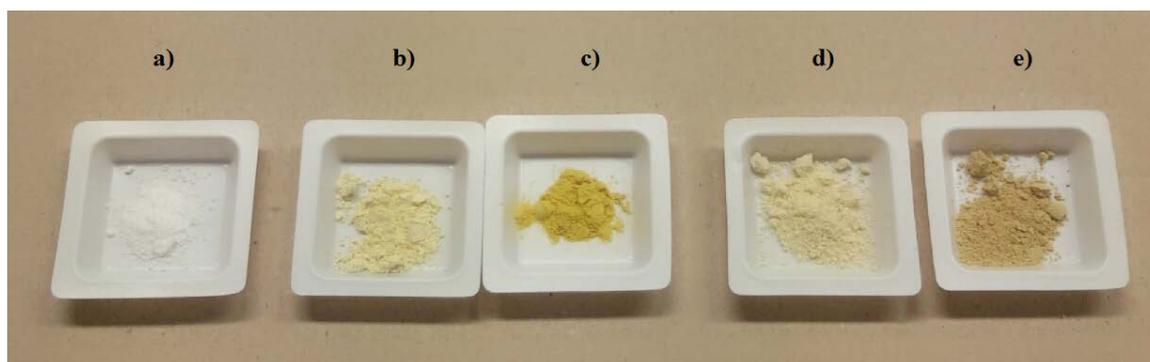


Figura 46. Immagine dei campioni a) TrS(1:3); b) TrS(1:3)+AgHEC1%; c) TrS(1:3)+AgHEC5%; d) TrS(1:3)+AgPVP1%; e) TrS(1:3)+AgPVP5%.

Successivamente i campioni granulati sono stati calcinati e caratterizzati tramite analisi BET e SEM-FEG. Infine è stato determinato il valore di energia di band gap attraverso una analisi spettrofotometrica, per verificare se l'aggiunta di nano-Ag sposta l'assorbimento verso la regione del visibile.

In Tabella 23 sono riportati i campioni trattati, la temperatura di calcinazione a cui sono stati trattati e i relativi valori di area superficiale ottenuti tramite analisi BET. Non si osserva un particolare andamento dei risultati di area superficiale, in funzione della temperatura di calcinazione e dell'aggiunta di nano-Ag. Tuttavia si vede che i risultati sono molto elevati, prossimi a quelli del campione di partenza TrS(1:3) o alla silice tal quale. Questo dimostra che l'aggiunta dell'argento non comporta una perdita di porosità del sistema granulato. Se consideriamo i campioni calcinati a 400°C, notiamo che il campione di partenza TrS(1:3)400 ha un valore di area superficiale intermedio tra la sola titania e la sola silice, mentre i campioni con le nanosospensioni di Ag calcinati hanno valori prossimi a quello della sola silice. Inoltre, durante il processo di calcinazione i granulati perdono la colorazione e diventano bianchi, probabilmente le nanoparticelle si ossidano e cambiando il loro stato di ossidazione, perdono la tipica colorazione gialla dell'argento nanoparticellare.

Tabella 23. Campioni granulati calcinati a diverse temperature e valori di area superficiale dei campioni analizzati con il metodo BET.

Campione	Granulato	T(°C) Calcinazione	Area superficiale (m²/g)
TrS(1:3)	TrS(1:3)	-	197
TrS(1:3)400	TrS(1:3)	400	155
TrS(1:3)+AgHEC1%	TrS(1:3)+AgHEC1%	-	186
TrS(1:3)+AgHEC5%	TrS(1:3)+AgHEC5%	-	113
TrS(1:3)400+AgHEC1%	TrS(1:3)+AgHEC1%	400	206
TrS(1:3)400+AgHEC5%	TrS(1:3)+AgHEC5%	400	196
TrS(1:3)+AgPVP1%	TrS(1:3)+AgPVP1%	-	154
TrS(1:3)+AgPVP5%	TrS(1:3)+AgPVP5%	-	165
TrS(1:3)400+AgPVP1%	TrS(1:3)+AgPVP1%	400	191
TrS(1:3)400+AgPVP5%	TrS(1:3)+AgPVP5%	400	202

I campioni granulati e trattati termicamente sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione SEM-FEG, per studiare la morfologia dei granuli ottenuti via Spray-Freeze-Granulation di sistemi costituiti da TiO₂ e SiO₂ e nanoAg e per verificare eventuali modifiche morfologiche causate dal processo di calcinazione. La Figura 47 mostra i granulati dei campioni contenenti AgPVP5%. La Figura 47a mette in evidenza la struttura dei granulati del campione TrS(1:3)+AgPVP5%, mostrando che la granulazione è avvenuta, anche se non in modo non del tutto efficiente. Da un'analisi granulometrica è emerso che le dimensioni dei granuli sono comprese tra 20 e 100 µm. La Figura 47b mostra la superficie nanostrutturata di una sfera di TrS(1:3)400+AgPVP5%, dove sono visibili le nanoparticelle di Ag, con dimensioni sui 18 nm. Le immagini dei campioni contenenti AgHEC5% sono riportate in figura 48 e mostrano che il processo di spray-freeze-granulation non è avvenuto in modo efficace. Si ipotizza che le grandi quantità di fase organica, presenti in tali campioni, potrebbero ostacolare la sublimazione, durante la liofilizzazione. L'acqua ghiacciata presente nei granulati, invece che sublimare, passa attraverso la fase liquida, facendo collassare la struttura dei granuli. Tuttavia, sono presenti le nanoparticelle di Ag sulla superficie, di dimensioni circa 14 nm.

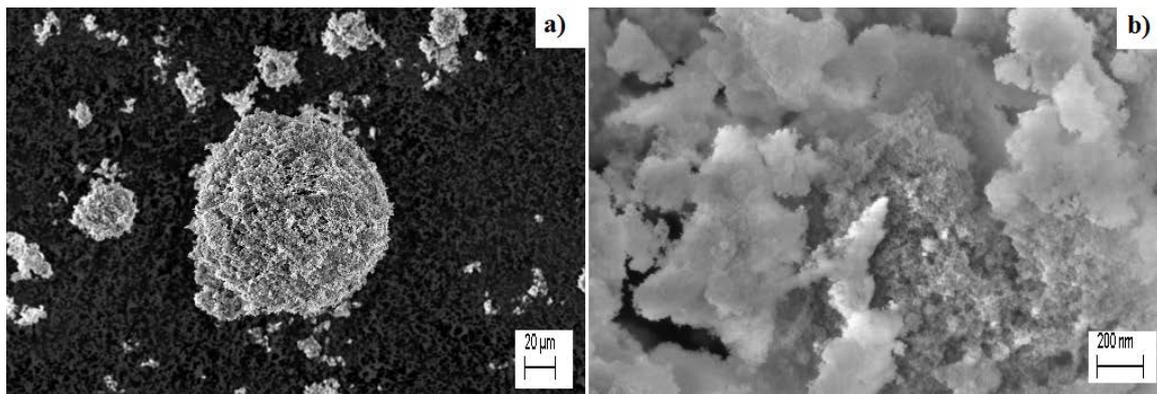


Figura 47. Immagini SEM-FEG dei campioni: a) TrS(1:3)+AgPVP5%; b) TrS(1:3)400+AgPVP5%;

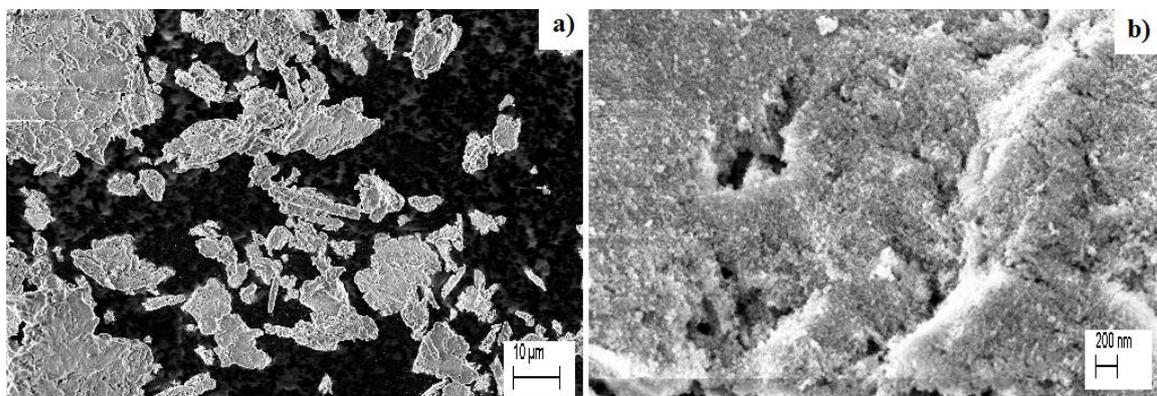


Figura 48. Immagini SEM-FEG dei campioni: a) TrS(1:3)+AgHEC5%; b) TrS(1:3)400+AgHEC5%;

Per determinare come varia l'energia di band gap (E_g) della titania con l'aggiunta delle nanoparticelle di argento, i campioni sono stati analizzati attraverso metodo spettrofotometrico. Il valore di E_g è stato ricavato applicando l'equazione di Tauc. Le Figure AA e BB mostrano le curve $[F(R) \cdot h\nu]^{0.5}$ verso $h\nu$ nel grafico di Tauc, da cui è possibile calcolare il valore di E_g . Il valore di riferimento dell'energia di band gap per la titania è 3.2 eV per la fase anatase^[57], fase presente in maggiori quantità nei nostri campioni. Il campione TrS, mostra un valore di E_g di 3.26 eV. In letteratura^[58] è noto che variazioni del valore di E_g sono attribuibili a modifiche morfologiche e dimensionali. In particolare è dimostrato che diminuendo la dimensione delle particelle, l'energia di band gap aumenta. Questo è causato dall'elevata energia superficiale delle nanoparticelle. Nel nostro caso si ipotizza che l'aumento del valore di band gap trovato sia dato dalla presenza di nanoparticelle di TiO_2 di piccole dimensioni di cui sono costituiti i granuli ottenuti via spray-freeze-granulation, come dimostrato dalla nanostrutturazione osservata nelle immagine SEM. Alternativamente ciò potrebbe

essere giustificato dalla presenza di silice che può causare variazioni delle proprietà elettriche e ottiche della titania stessa, con conseguente modifiche delle proprietà fotocatalitiche, come dimostrato precedentemente.

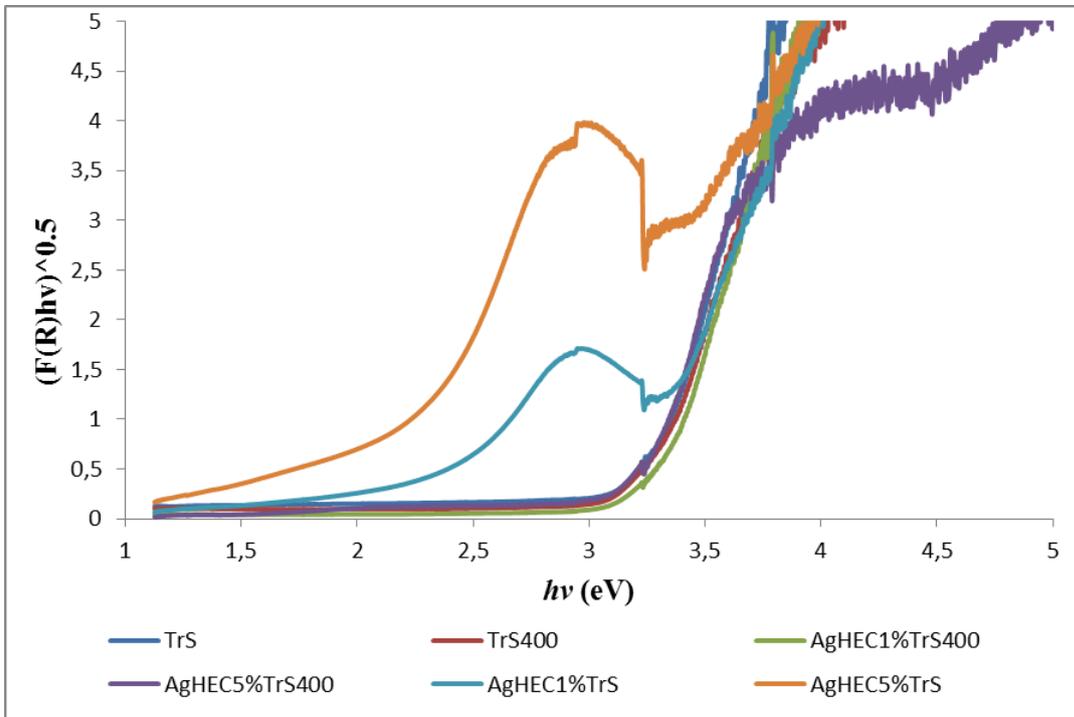


Figura 49. Grafico di Tauc del Sistema III.

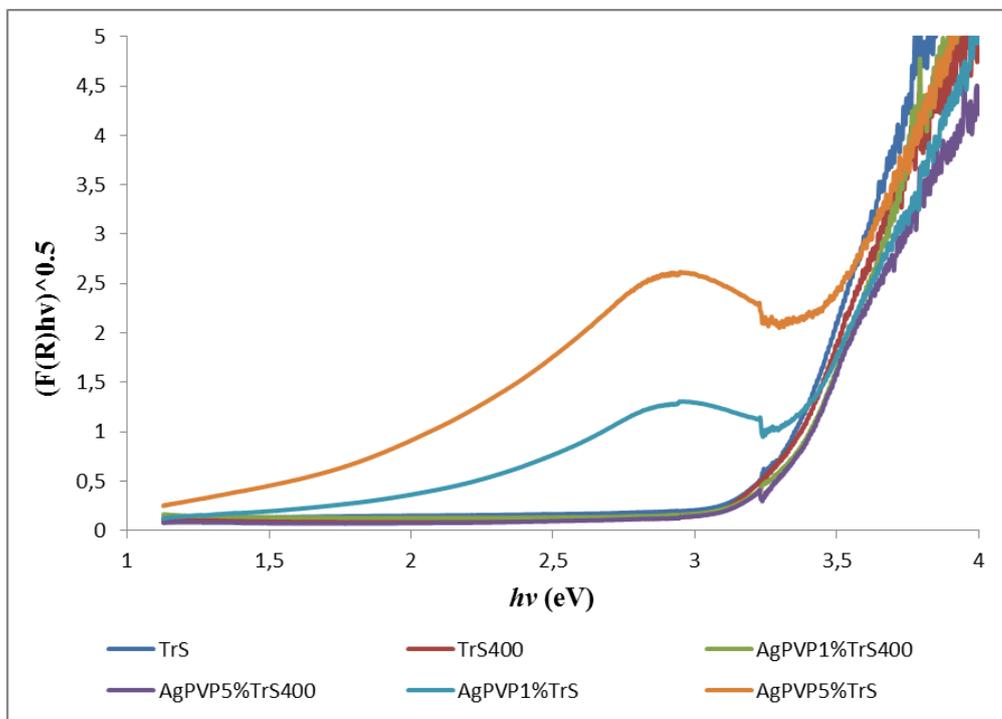


Figura 50. Grafico di Tauc del Sistema IV.

I valori di energia di band gap, dei campioni analizzati (campioni appartenenti ai Sistemi III e IV, essiccate e calcinate a 400°C), estrapolati e calcolati dalle curve spettrofotometriche sono riportati in Tabella 24. In Figure 51 e 52 sono mostrati gli andamenti dell'energia di band gap dei campioni essiccati in relazione alla quantità di argento. Entrambi i grafici mostrano che aumentando la quantità di argento il valore di E_g tende a calare. Questo risultato conferma il comportamento atteso, la diminuzione dell'energia band gap corrisponde a uno spostamento della lunghezza d'onda di assorbimento verso la regione del visibile. In particolare, si specifica che il valore di $E_g = 3.26$ del campione TrS(1:3) corrisponde a una λ di assorbimento = 380 nm (regione UV dello spettro elettromagnetico), mentre il valore di $E_g = 2.68$ del campione TrS(1:3)+AgHEC5% corrisponde a una λ di assorbimento = 462 nm (regione visibile dello spettro elettromagnetico). Tuttavia, per avere una conferma, trattandosi di un effetto indiretto, per validare ciò è necessario verificare sperimentalmente tramite test fotocatalitici. Diversamente questo trend non è altrettanto osservato nei campioni calcinati a 400°C, dove l'aggiunta delle nanoparticelle di argento non modifica il valore di E_g dei campioni (Figure 53 e 54). Questo risultato conferma ulteriormente l'ipotesi di una possibile ossidazione della nanoparticelle di Ag, durante il trattamento termico di calcinazione.

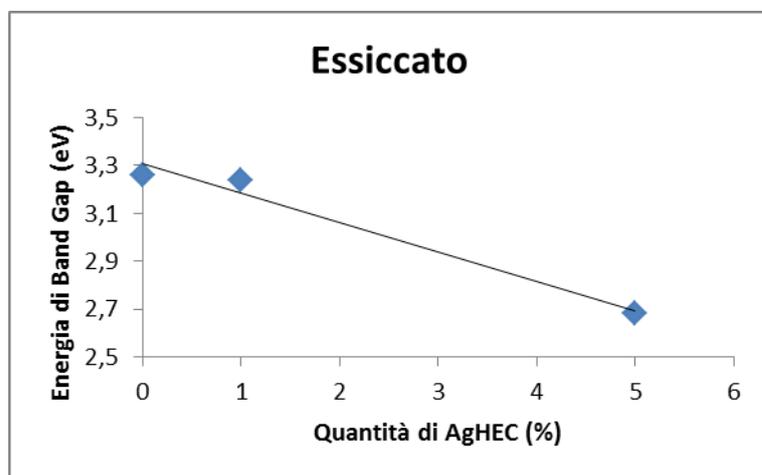


Figura 51. Valori di energia di band gap dei campioni a base di TrS(1:3) in funzione della quantità di nanoparticelle di argento aggiunta (AgHEC).

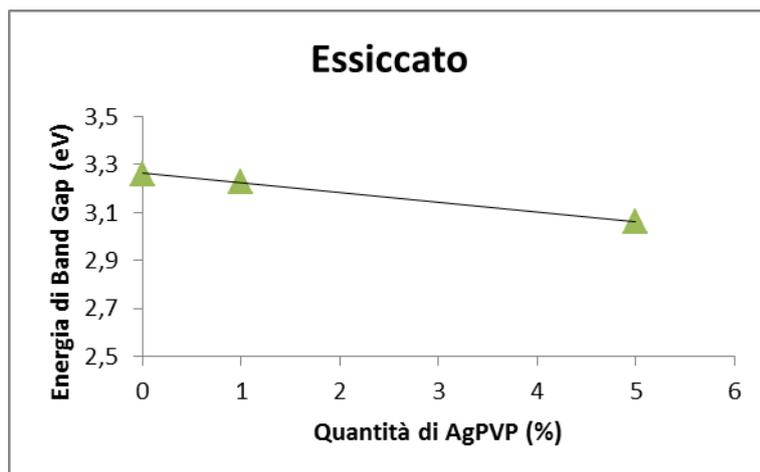


Figura 52. Valori di energia di band gap dei campioni a base di TrS(1:3) in funzione della quantità di nanoparticelle di argento aggiunta (AgPVP).

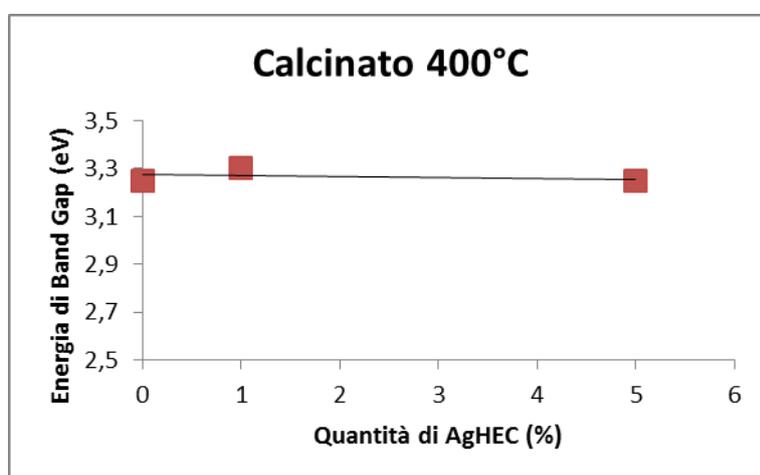


Figura 53. Valori di energia di band gap dei campioni a base di TrS(1:3)400 in funzione della quantità di nanoparticelle di argento aggiunta (AgHEC).

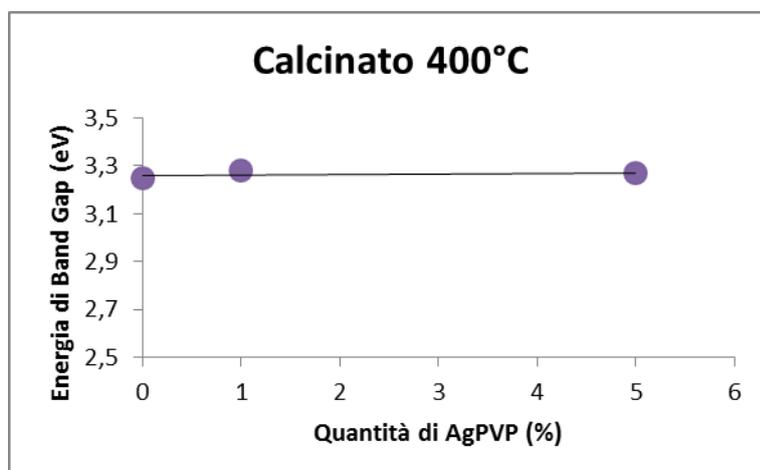


Figura 54. Valori di energia di band gap dei campioni a base di TrS(1:3)400 in funzione della quantità di nanoparticelle di argento aggiunta (AgPVP).

Tabella 24. Determinazione dell'energia di band gap E_g dei campioni analizzati.

Campione	E_g (eV)
TrS(1:3)	3.26
TrS(1:3)+AgHEC1%	3.24
TrS(1:3)+AgHEC5%	2.68
TrS(1:3)+AgPVP1%	3.23
TrS(1:3)+AgPVP5%	3.06
TrS(1:3)400	3.25
TrS(1:3)400+AgHEC1%	3.30
TrS(1:3)400+AgHEC5%	3.25
TrS(1:3)400+AgPVP1%	3.28
TrS(1:3)400+AgPVP5%	3.27

3.4.3. Sistema III e Sistema IV in Fotocatalisi

I granulati del sistema III e IV sono stati testati nella reazione di degradazione della Rodamina B, per verificare le loro proprietà fotocatalitiche. Inizialmente sono state svolte le analisi con la lampada UV, per verificare l'effetto dell'aggiunta di nanoparticelle di argento, utilizzando i campioni: AgPVP e AgHEC, sull'efficienza fotocatalitica dei granulati. In Figura 55 sono riportate le curve di conversione del campione di riferimento TrS(1:3) tal quale e dei campioni con nanoAg essiccati. Le curve mostrano che l'aggiunta di argento peggiori le prestazioni, sotto irraggiamento UV, del campione. Inoltre, si osserva una diminuzione più significativa per i campioni con un contenuto maggiore di nanoparticelle di Ag (5%).

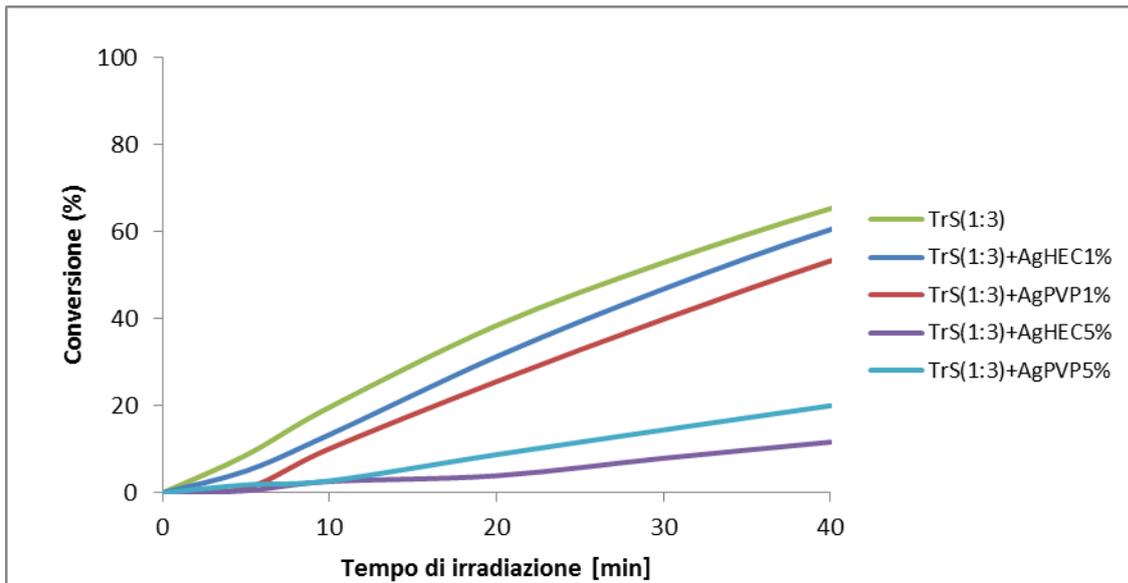


Figura 55. Effetto dell'aggiunta di nanoparticelle di Ag (AgPVP e AgHEC) sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TrS(1:3)400..

I test fotocatalitici con la lampada UV sono stati svolti anche sui campioni calcinati, visto che il campione TrS(1:3)400 aveva mostrato dei risultati interessanti. In Figura 56 sono riportate le curve di conversione. Dai risultati si vede che il campione tal quale è sempre il più efficiente, mentre i campioni con le nanoAg mostrano una diminuzione nelle prestazioni fotocatalitiche. In generale si osserva un incremento della conversione dovuto al processo di calcinazione, l'effetto è particolarmente evidente nei campioni con contenuto maggiore di nanoparticelle di Ag.

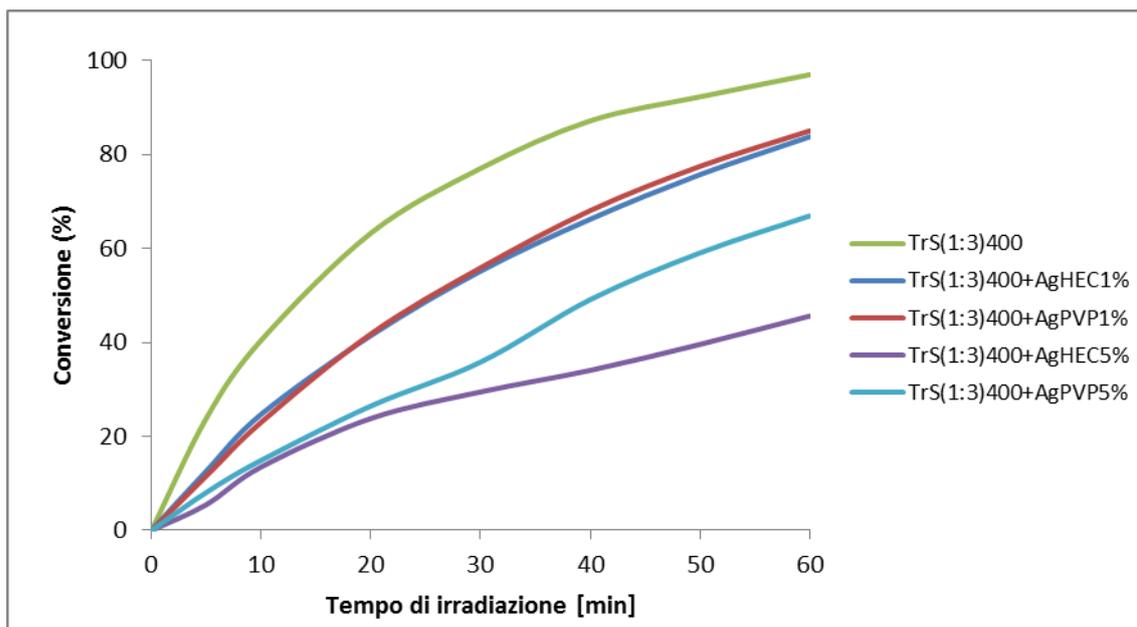


Figura 56. Effetto dell'aggiunta di nanoparticelle di Ag (AgPVP e AgHEC) sulle prestazioni fotocatalitiche del campione TrS(1:3)400..

Infine, sono state svolte le analisi utilizzando la lampada visibile ad ampio spettro, per verificare se l'aggiunta delle nanoparticelle di argento renda la titania attiva anche a lunghezze d'onda nel range del visibile e confermare le conclusioni tratte dai valori inerenti l'energia di band gap. Sotto irraggiamento di luce visibile, nessun campione ha però mostrato capacità fotocatalitiche. Dalla letteratura è noto che la presenza materiale organico ^[19], che è presente in grandi quantità nei campioni contenenti AgPVP e AgHEC, può diminuire in modo drammatico l'efficienza fotocatalitica. Questa è quindi una possibile spiegazione a questa inattività. Alternativamente si può ipotizzare che le nanoparticelle di argento non riescano a spostare l'assorbimento nella regione del visibile, per una scarsa interazione con la titania, quindi nessuno dei due meccanismi proposti: 1) trasferimento di carica (la SPR eccita gli elettroni sulle NPs, le quali sono trasferite alla banda di conduzione della TiO₂) e 2) campo elettrico locale (dove l'irradiazione delle NPs con lunghezza vicina alla loro frequenza di SPR può generare un intenso campo elettrico locale, vicino all'interfaccia metallo-TiO₂ ^[56]) si verifica.

Capitolo 4 - Conclusioni

Lo scopo di questa tesi sperimentale è stata la messa a punto di una sintesi semplice e riproducibile di materiali nanostrutturati, costituiti da biossido di titanio e ossido di silicio, utilizzabili come fotocatalizzatori per la depurazione delle acque e la loro caratterizzazione. La titania, già nota in letteratura per le sue proprietà fotocatalitiche, è stata opportunamente modificata con la silice, usata come matrice d'incapsulamento, allo scopo di incrementare la distribuzione dei siti attivi

L'approccio scelto per la preparazione di questo materiale è stato del tipo *self assembling* colloidale seguito da un processo di spray-freeze-drying. Questa metodologia di sintesi di sistemi nanostrutturati comporta l'eterocoagulazione di sospensioni nanometriche stabili e sfrutta l'attrazione tra superfici di carica opposta. Nel nostro caso, le sospensioni di silice e titania, ottenute utilizzando prodotti commerciali, sono state opportunamente funzionalizzate con lo scopo di ottenere una struttura con un *core* di titania e un *coating* di silice. In seguito al processo di eterocoagulazione, ottenuto in fase acquosa, i sols sono stati trattati con uno spray-freeze-drying in modo da ottenere una polvere.

L'effetto della silice sulle proprietà strutturali e fotocatalitiche della TiO_2 è stato studiato utilizzando due diverse tipologie di titania commerciale. In particolare, si è studiato il comportamento ottenuto con la polvere $\text{TiO}_2\text{P25}$ e un sol nanoparticellare di TiO_2 prodotto da Colorobbia denominato TACR. L'influenza della silice è stata studiata utilizzando due diversi rapporti ponderali $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1:3 e 1:5).

Le analisi del potenziale zeta e del punto isoelettrico dei sols singoli di partenza e delle miscele utilizzate per lo spray-freeze-drying hanno dimostrato che l'eterocoagulazione crea mix, stabili, ben miscelati con caratteristiche molto simili a quelle dei sols di silice di partenza.

L'abbinamento di un processo di essiccamento istantaneo come lo spray-freeze-drying ha forzato l'agglomerazione delle specie eterocoagulate, fornendo un prodotto ad alta area superficiale di morfologia sferica e con dimensioni degli agglomerati micrometriche, facilmente utilizzabili quali fotocatalizzatori. La metodologia sintetica è particolarmente attrattiva anche per lo scale up. Infatti, la facilità di assemblaggio dei vari componenti, la reperibilità commerciale delle materie prime, il limitato utilizzo di solventi-sospendenti

e l'assenza di operazioni di filtrazione/ estrazione, rendono di fatto questa tipologia di sintesi adatta ad essere applicata a livello industriale.

I granulati sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico fisico e strutturale e testati nella reazione di decomposizione della Rodamina B, utilizzata quale molecola modello.

Lo studio ha dimostrato che:

- La sintesi dei compositi $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con differente rapporto titania/silice ha portato all'ottenimento di polveri micrometriche con ottima dispersione dei due elementi presenti ed elevata area superficiale. In particolare, l'utilizzo di titanio nanoparticellare ha prodotto materiali con area superficiale superiore ai $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- L'atomizzazione del sistema mediante spray-freeze-dryer ha portato ad una nanostruttura stabile in ambiente acquoso, anche sotto stress meccanico. La calcinazione delle polveri a 300°C e 400°C ha portato al consolidamento di questa struttura, favorendo inoltre l'eliminazione dei composti organici presenti nei sols quali stabilizzanti delle nanoparticelle.
- La valutazione dei nanocompositi nella degradazione fotocatalitica della Rodamina B in acqua ha mostrato un miglioramento significativo delle prestazioni per i sistemi contenenti SiO_2 ; questo effetto è particolarmente evidente per i campioni con un rapporto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ di 1/3. Inoltre la polvere di TiO_2 commerciale P25 ha portato ai risultati più interessanti rispetto al sols TACR, probabilmente a causa degli stabilizzanti presenti in quest'ultimo.

Prove preliminari di aggiunta di nanoparticelle di argento al composito, effettuata con lo scopo di attivare la titania nella regione dello spettro visibile ha portato a fotocatalizzatori meno attivi nella regione dell'UV e inattivi nel regione del visibile. Questo aspetto verrà comunque ulteriormente approfondito nel corso di studi successivi.

Bibliografia

- [1] L. G. da Silva, R. Ruggiero, P. D. M. Gontijo et al., *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 2, pp. 620–628, 2011.
- [2] A. Dębrowski, P. Podkońcielny, Z. Hubicki, and M. Barczak, *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005.
- [3] Y. Fu and T. Viraraghavan, *Bioresource Technology*, vol. 79, no. 3, pp. 251–262, 2001.
- [4] A. K. Biń and S. Sobera-Madej, “Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment,” *Ozone: Science and Engineering*, vol. 34, no. 2, pp. 136–139, 2012.
- [5] A. Srinivasan and T. Viraraghavan, *Journal of Environmental Management*, vol. 91, no. 10, pp. 1915–1929, 2010.
- [6] M. Govindaraj, R. Rathinam, C. Sukumar, M. Uthayasankar, and S. Pattabhi, *Environmental Technology*, vol. 34, no. 4, pp. 503–511, 2013.
- [7] K. Pirkanniemi and M. Sillanpää, *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1047–1060, 2002.
- [8] P. V. Suraja, Z. Yaakob, N. N. Binitha, M. R. Resmi, and P. P. Silija, *Chemical Engineering Journal*, vol. 176-177, pp. 265–271, 2011.
- [9] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, *Catalysis Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.
- [10] Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 671-698.
- [11] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham; Wiley-VCH 2005, vol.I, 3-28.
- [12] Park, J. Kang, N. J. Jun, Y. Cheon, *J. Chem.Phys.Chem.* 2002, 3, 543.
- [13] Simon Foner; the review of scientific instruments 1959; vol 30, number 7; 548-560.
- [14] Jun, Y.; Lee, J.; Choi, J. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 14795.
- [15] A. Fujishima, T.N. Rao e D.A. Tryk; *J.Photoch. Photobio. C*, 1, 2000, 1-21.

- [16] A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe; BKC, Inc. Tokio, 1999 p. 124, JP.
- [17] K.M. Reddy, S.V. Manorama e A.R. Reddy. *Mater. Chem. Phys.*, 78, 2002, 239-245.
- [18] S. Ortelli, M. Blosi, S. Albonetti, A. Vaccari, M. Dondi, A.L. Costa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276, 2013, 58-64.
- [19] A. Poshdari, A. Kuna, *J.Res. ANGRAU*, 38, 86, 2010.
- [20] P. Texeira da Silva et al, *Ciência Rural*, Santa Maria, 44, 1304, 2014.
- [21] N.J. Zuidam, E. Shimoni , Springer, 2010.
- [22] D. Wibowo, Ph.D Thesis, University of Queensland, 2015.
- [23] A. L. Costa, F. Matteucci , M. Dondi, I. Zama, S. Albonetti, G. Baldi, *J. Eur. Ceram. Soc*, 28, 169, 2008.
- [24] S.P. Hudson, R.F. Padera, R. Langer, D.S. Kohane, *Biomaterials*, 29, 4045, 2008.
- [25] J.H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, *Nat. Mater.*, 8, 331, 2009.
- [26] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359, 710, 1992.
- [27] C L Wang, L Sun, K P Xie: *Science in China Series B-Chemistry*. Vol. 52(2009), p.2148
- [28] L.Y.Shi, H.C.Gu, C.Z.Li, D.Y.Fang, Y.Zhang, B.Hua: *Chinese J. of Cata.* Vol. 20(1999), p.95.
- [29] S Sirakumar, C P Sibub, P Mukundan: *Materials Letters*. Vol. 58(2004), p.2664–2669.
- [30] M.Lü, P.G.Rao, J.Q.Wu: *J. Sou. Chi. Uni. of Tech.*, Vol. 34(2006), p.95.
- [31] X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233–254
- [32] C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2611
- [33] H. Tada, M. Akazaka, Y. Kubo, S. Ito, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6360.
- [34] K.Y. Jung, S.B. Park, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 249.

- [35] M.S. Vohra, K. Tanaka, *Water Res.* 36 (2002) 59.
- [36] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.* 163 (2004) 281–287.
- [37] C. Hu, Y. Tang, J.C. Yu, P.K. Wong, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003)131–140.
- [38] J. Marugán, M.J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7605–7610.
- [39] R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López-Muñoz, J. Marugán; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 148 (2002) 315–322
- [40] B. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria; *J. Catal.* 246 (2007) 293–300.
- [41] P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zalewski, J.F. Hoffman; *Catal. Lett.* 25 (1994) 209–223.
- [42] A. Fernandez, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe; *Surf. Interf. Anal.* 18 (1992)392–396.
- [43] S. Haukka, E. Lakomaa, A. Root; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5085–5094.
- [44] P. Wilhelm, D. Stefan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185 (2007) 19-25.
- [45] T. Watanabe, T. Takizawa, K. Honda, *J. Phys. Chem.* 81 (1997) 1845.
- [46] T. Takizawa, T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* 21 (1998) 1391.
- [47] P.Qu., J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *J. Mol. Catal. A* 129 (1998) 257.
- [48] M.L. de Souza, P. Corio, *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137 (2013) 325-333.
- [49] M. Gratzel, R. F. Howe; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2566–2572;
- [50] X. Zhou, G. Liu, J. Yu, W. Fan; *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21337.
- [51] E. Albiter, M.A. Valenzuela, S. Alfaro, G. Valverde-Aguilar, F.M. Martínez-Pallares.; *Journal of Saudi Chemical Society* 19 (2015) 563–573.

- [52] K.W. Boer; Vol. 2, Springer, New York, 1992.
- [53] K.M.M.A. El-Noura, A. Eftaihab, A. Al-Warthanb, R.A.A. Ammarb, Ar. Jour. Of Chem., 3, 135, 2010.
- [54] H. Huang, Y. Yang, Compos. Sci. Technol., 68, 2948, 2008.
- [55] S. Prabhu, E.K. Poulouse, Int. Nano Lett., 2, 32, 2012.
- [56] J. Jung, H. Oh, H. Noh, J. Ji, S. Kim, Aerosol Sci., 37, 1662, 2007.
- [57] M. Blosi, S. Albonetti, S. Ortelli, A.L. Costa, L. Ortolani, M. Dondi; New Journal of Chemistry 2014, 38 (4), 1401-1409.
- [58] A.L. Costa, M. B. Brevetto depositato nel 2016.
- [Fig. 1] A. Spegni, Approccio colloidale per la preparazione di fotocatalizzatori nanostrutturata a base di TiO₂, 2011.
- [fig. 2] B. Domènech, J. Bastos-Arrieta, A. Alonso, J. Macanás, M. Muñoz, D.N. Muraviev, Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials, InTech, 2012.
- [Fig. 3] A. Spegni, Approccio colloidale per la preparazione di fotocatalizzatori nanostrutturata a base di TiO₂, 2011.
- [Fig. 4] Physical Stability of Disperse System, Technical Brief Vol 1, Particle Science, 2009.
- [Fig. 5] M. Scatizza, Sintesi e Caratterizzazione di Film Nanoparticellari di Biossido di Titanio Drogato con Vanadio, 2014.
- [Fig. 6] www.slideshare.net/KentRundgren/freeze-granulation-of-nanomaterials.
- [Fig. 7] N.J. Zuidam, E. Shimoni, Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing, Springer, 2010.
- [Fig. 9] S. Ortelli, M. Blosi, S. Albonetti, A. Vaccari, M. Dondi, A.L. Costa, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 276, 2013, 58-64.
- [fig. 10] www.google.it/search.
- [fig. 11] S. Agnihotria, S. Mukherjiabc, S. Mukherji, RSC Adv., 4, 3974, 2014.