

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM71 – scienze e tecnologie della chimica industriale

**Approccio colloidale per la
preparazione di fotocatalizzatori
nanostrutturati a base di TiO₂**

Candidato:

Alessio Spegni

Relatore:

Prof.ssa Barbara Ballarin

Correlatori:

**Dott.ssa. Anna Luisa Costa
Dott. Davide Gardini**

Sessione Seconda

Anno Accademico 2010-2011

PAROLE CHIAVE:

Fotocatalisi

Ossido di titanio

Magnetite

Materiali nanostrutturati

Approccio colloidale

Sommario

Capitolo 1. Introduzione	7
1.2 I nanomateriali.....	11
1.3. Il biossido di titanio e la fotocatalisi	20
1.4 La magnetite e le proprietà delle nanoparticelle.....	31
1.5. Sospensioni colloidali.....	47
Capitolo 2. Scopo e parte sperimentale	57
2.1. Scopo.....	57
2.2 Le materie prime.	62
2.3 strumentazioni.....	64
2.4 Preparazione sospensione magnetite	77
2.5 Scelta sospensione titania.....	83
2.6 Preparazione del composito MST (magnetite/silice/titania).....	92
Capitolo 3. Risultati	97
3.1 Caratterizzazione SEM	97
3.2 Caratterizzazione TEM.....	105
3.3 Analisi Raman	106
3.4 Misure magnetiche.....	110
3.5 Analisi BET.....	114
3.6 Stabilità post atomizzazione e analisi XRF.....	115
3.7 Test fotocatalitici	118
Capitolo 4. Conclusioni	121
Bibliografia	125

Capitolo 1. Introduzione

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, ecc) necessitando di specifici trattamenti di purificazione.

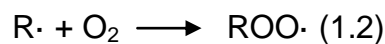
I trattamenti tradizionali come l'adsorbimento su carbone attivo, l'ultrafiltrazione, l'osmosi inversa, ecc. si sono dimostrati efficienti, ma sono metodi non distruttivi, che si basano principalmente sul trasferimento dell'inquinante dalla fase acquosa contaminata ad un'altra fase, con conseguente necessità 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 (molto spesso sfruttando l'energia luminosa) la formazione di specie chimiche altamente reattive, come ad esempio radicali $\text{OH}\cdot$, che promuovono la degradazione di substrati organici tra i quali anche composti bio-recalcitranti. Tali composti possono essere trasformati in altri non tossici o meno tossici, e in molti casi si riesce ad ottenere una completa mineralizzazione^[1]. 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 1.1:



In tal modo si generano radicali organici che, addizionando ossigeno molecolare, formano radicali perossidici (reazione 1.2), 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 (reazione 1.3).



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^[2].

Il TiO₂ 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 e la velocità di ricombinazione delle lacune elettroniche con gli elettroni deve essere bassa.

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 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^[3]. 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 contemporaneamente il TiO_2 e la magnetite (Fe_3O_4), che attraverso le sue proprietà ferrimagnetiche permetta una facile separazione dall'ambiente acquoso di reazione attraverso l'applicazione di un campo magnetico (figura 1.1). Per preparare questo nuovo materiale e mantenerne gli eventuali costi di produzione il più basso possibile si è deciso di utilizzare dei sol di TiO_2 presenti in commercio utilizzando la tecnica spray-drying al posto della calcinazione per eliminare i solventi di sintesi ed atomizzare il sistema.

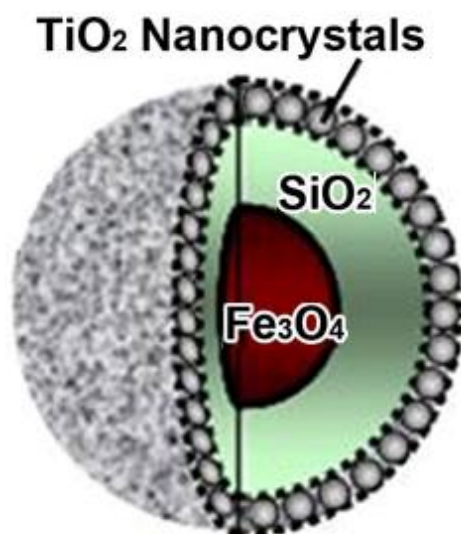


Fig.1.1 *Disegno della struttura core/shell nella nanostruttura MST*

Inoltre, nel materiale denominato dall'acronimo Magnetite/Silice/Titania (MST) è stato utilizzato uno strato inerte, posto tra la magnetite e la titania, allo scopo di evitare il diretto contatto tra i due sistemi che porterebbe a delle ricombinazioni/interazioni elettroniche tra le bande di conduzione e quelle di valenza influenzando in modo negativo sulla capacità e sull'efficienza fotocatalitica sulle caratteristiche elettromagnetiche del materiale finale^[4]. La scelta di tale sistema interlayer è ricaduta sulla silice in quanto è un isolante chimicamente inerte ed elettronicamente passivo verso il TiO_2 ed ha un basso costo di mercato^[5].

1.2 I nanomateriali

1.2.1 Il concetto di “nano”

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 10.000 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^[6]. La sintesi di materiali nano strutturati si basa esclusivamente su due approcci diversi:

- 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 (chimica supramolecolare)
- approccio top-down: i dispositivi sono fabbricati da materiali macroscopici attraverso un attento controllo dei processi di miniaturizzazione a livello atomico.

I nanomateriali devono la loro unicità alla sinergia tra proprietà comuni della materia, come conducibilità, durezza, punto di fusione e proprietà più “esotiche” 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.

Atomi, molecole, clusters di nanoparticelle possono essere utilizzati come *building blocks* per fabbricare materiali funzionalizzati innovativi o nuove fasi solide su scala nanometrica e controllandone le dimensioni, la morfologia, la composizione chimica, la cristallinità è possibile modulare le proprietà del materiale finale con una precisione fino ad ora mai raggiunta.

Lo studio di questi materiali è possibile grazie a moderne tecniche di indagine quali la microscopia elettronica, la diffrazione di raggi X, i metodi spettroscopici, la microscopia a forza atomica.

1.2.2 Effetto delle dimensioni

L'effetto delle dimensioni, (*size effect*), rappresenta un aspetto determinante per descrivere il comportamento dei nano materiali, influenzandone le caratteristiche strutturali, chimiche, termodinamiche, elettroniche e spettroscopiche^[7]. Al diminuire delle dimensioni dei nano materiali aumenta, ad esempio, la percentuale

di atomi superficiali (figura 1.2), con un incremento della loro reattività [8], che li rende particolarmente adatti per applicazioni catalitiche.

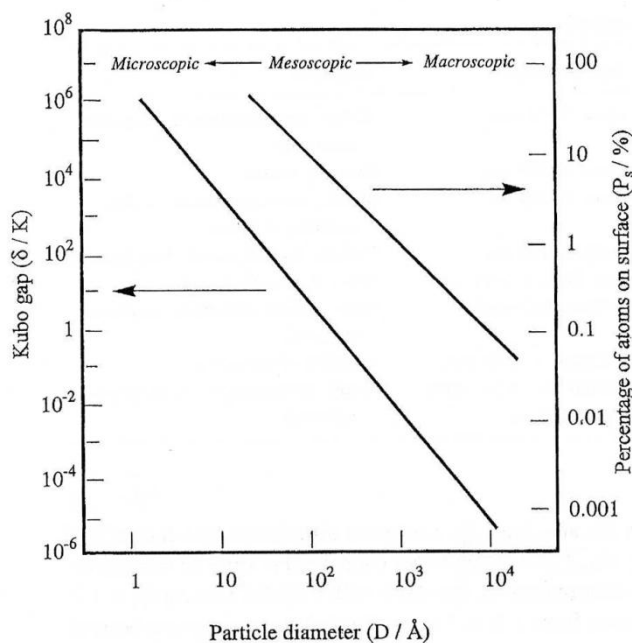


Fig. 1.2 Percentuale di atomi superficiali per il sodio metallico in funzione del diametro particellare

Inoltre, si osservano anche delle variazioni relative al punto di fusione e alla temperatura in cui avvengono le trasformazioni allotropiche, come riportato in figura 1.3.

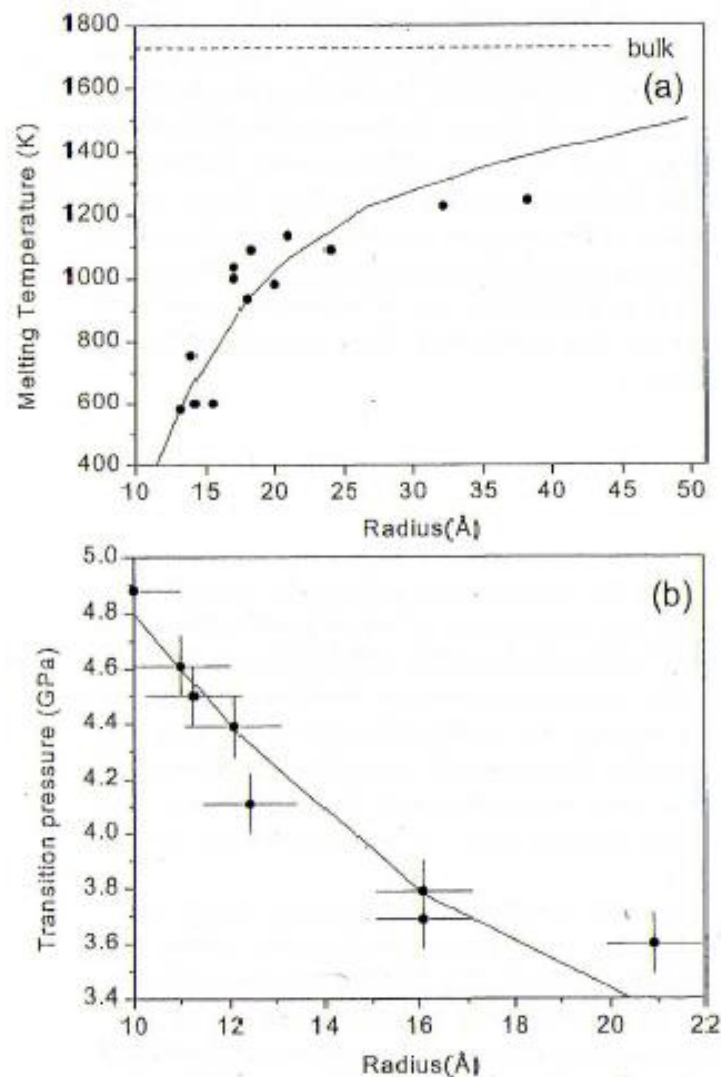


Fig. 1.3 (a):temperatura di fusione in funzione del raggio delle particelle per CdS;
 (b): pressione di transizione wurtzite-sale di rocca in funzione del raggio delle
 particelle per CdSe

1.2.3 Struttura e proprietà elettroniche

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:

$$\delta = 4E_f / 3n$$

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^[10].

1.2.4 Reattività chimica

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.

Ad esempio, l'oro bulk è un metallo nobile e piuttosto inerte, ma Goodman e collaboratori^[9] hanno osservato che nanoparticelle di oro supportate su una superficie di titania mostrano un marcato *size effect* per quanto riguarda l'attività catalitica nella reazione di ossidazione del CO esibendo la massima reattività: con diametri di 3,5 nm (figura 1.4)^[10].

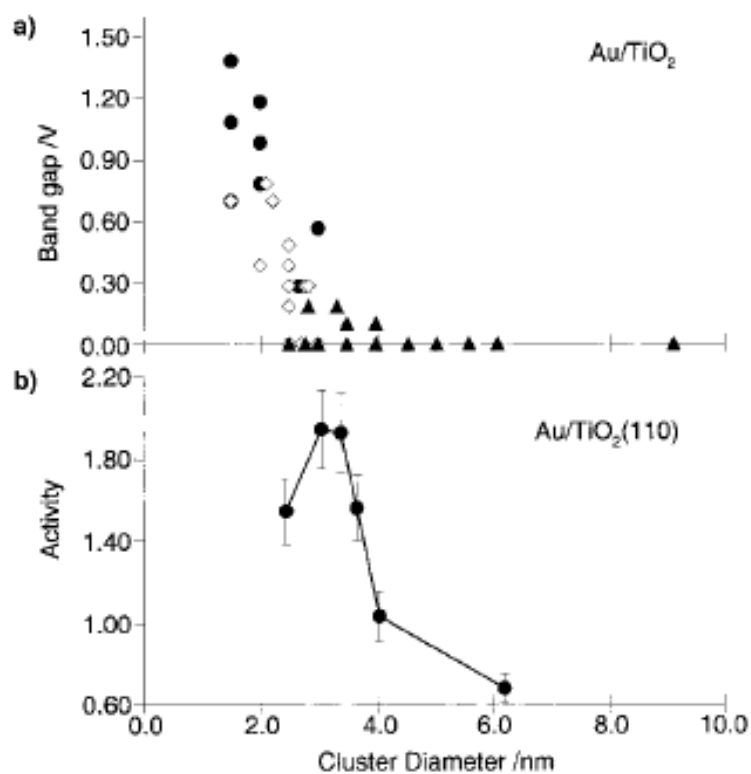


Fig.1.4 *Attività (atomi di CO/atomi totali di Au) per l'ossidazione a 350K in funzione del diametro del cluster di oro supportato sulla superficie della TiO₂.*

1.2.5 Materiali nanostrutturati

I materiali nanostrutturati si possono considerare come un sottoinsieme del più ampio gruppo formato dai nanomateriali; in generale vengono denominati materiali nanostrutturati quei materiali composti da costituenti elementari, detti building block, aventi dimensioni caratteristiche di alcuni nanometri (tipicamente da 1 a 100 nm e comunque non superiore a 500 nm), in almeno una direzione dello spazio (Fig. 1.5)^[11]

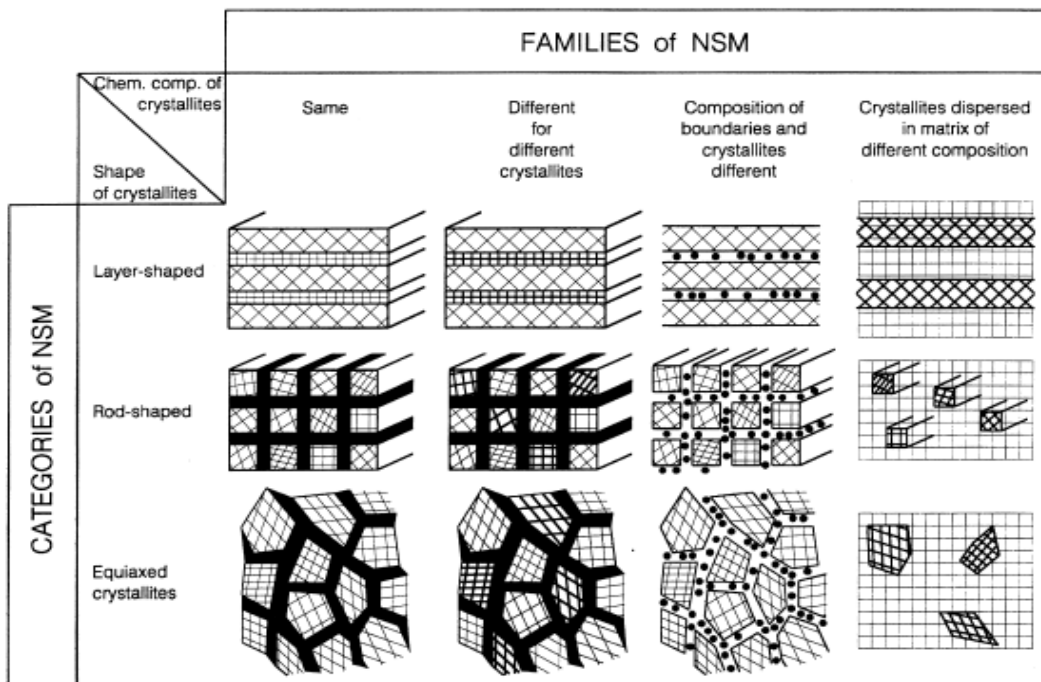


Fig. 1.5. *Classificazione dei Materiali NanoStrutturati (NSM), secondo la composizione chimica (in orizzontale) e la forma dei cristalliti (in verticale).*

Tali costituenti sono in genere dei cristalliti, ma possono essere anche amorfi (polimeri) che differiscono tra loro per la struttura atomica, l'orientazione cristallografica e la composizione chimica. Tra di essi si formano interfacce coerenti o incoerenti, a seconda delle caratteristiche dei cristalliti adiacenti.

1.2.6 Energia superficiale

Nelle particelle nanometriche gli atomi prossimi alla superficie sono solo parzialmente saturi e pertanto si trovano in uno stato energetico diverso da quelle presenti all'interno del solido. Poiché le forze di interazione reciproca non risultano del tutto bilanciate, le superfici svolgono un ruolo determinante in qualsiasi classe di materiale nanometrico, condizionando ogni proprietà: dalle trasformazioni strutturali, all'interazione con la luce e alla solubilità.

Se per un solido di volume V e superficie A si pone: E_t = contenuto di energetico totale del solido [J], e_i = energia interna per unità di volume [J/cm^3], e_s = energia superficiale per unità di superficie [J/cm^2] allora si può formulare la seguente equazione:

$$\frac{E_t}{V} = e_i + \left(\frac{A}{V}\right)e_s$$

Nelle particelle per le quali il rapporto (A/V) è compreso tra 10^6 - 10^7 cm^{-1} l'energia superficiale acquista una rilevanza significativa, in questo modo si giustificano i diversi aspetti e comportamenti chimico-fisici dei materiali nanometrici rispetto ai materiali in forma massiva.

Ad esempio, il caso della diminuzione del punto di fusione parallelamente con le dimensioni, osservato nel caso di CdS nano strutturato (figura 1.3a), e per molti altri materiali, è intuibile se si considera il contributo dell'energia superficiale. Infatti, un sistema nanometrico, contenente solo poche centinaia di atomi, è ampiamente influenzato dal fatto che la maggioranza di questi si trova sulla superficie.

I sistemi nanometrici (siano essi film sottili, particelle disperse, grani cristallini, coatings) si trovano in uno stato termodinamico metastabile, che viene stabilizzato dalle interazioni con l'ambiente circostante^[12] (es solvente o substrato) che si possono verificare attraverso due tipi diversi di interfacce:

- *interfaccia solido/liquido*: caratteristica delle nanoparticelle colloidali, può essere di tipo inorganico/organico o inorganico/inorganico;
- *interfaccia solido/solido*: caratteristica delle nanoparticelle in un materiale solido (es film sottile), generalmente di tipo inorganico/inorganico.

1.2.7 Metodi di caratterizzazione dei nanomateriali

L'impiego di strumenti appropriati per lo studio, su scala nanometrica, delle proprietà dei materiali e delle loro superfici è chiaramente fondamentale.

Oltre all'uso delle più comuni tecniche, quali analisi XRD (X-ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy), attualmente si sono affiancate le microscopie a scansione atomica, tra cui: lo STM (scanning tunneling microscopy, 1986), l'AFM (atomic force microscopy), lo SNOM (scanning near-field optical microscopy), il MFM (magnetic force microscopy) e il PFM (piezoresponse force microscopy).

1.3. Il biossido di titanio e la fotocatalisi

1.3.1 Il biossido di titanio

Il biossido di titanio può cristallizzare in diversi sistemi polimorfi: rutilo (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale $P42/mnm$), anatasio (sistema tetragonale, gruppo spaziale $I41/amd$), brookite (sistema ortorombico, gruppo spaziale $Pbca$) e $TiO_2(B)$ (sistema monoclinico, gruppo spaziale $C2/m$)^[13]. Fra questi polimorfi, solo il rutilo è termodinamicamente stabile: se sottoposte ad opportuno ciclo termico, le fasi metastabili si trasformano irreversibilmente in rutilo. È ampiamente accettato che la trasformazione di fase brookite → rutilo abbia luogo nell'intervallo termico 500-600 °C^[14], mentre l'anatasio si trasforma in rutilo sopra i 500 °C^[15]. Le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio ed il rutilo^[16], anche se l'anatasio risulta il fotocatalizzatore più efficace^[17-21]. L'anatasio è costituito da siti ottaedrici TiO_6 distorti che condividono fra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri TiO_6 con un vertice in comune lungo l'asse c (Fig. 1.6).

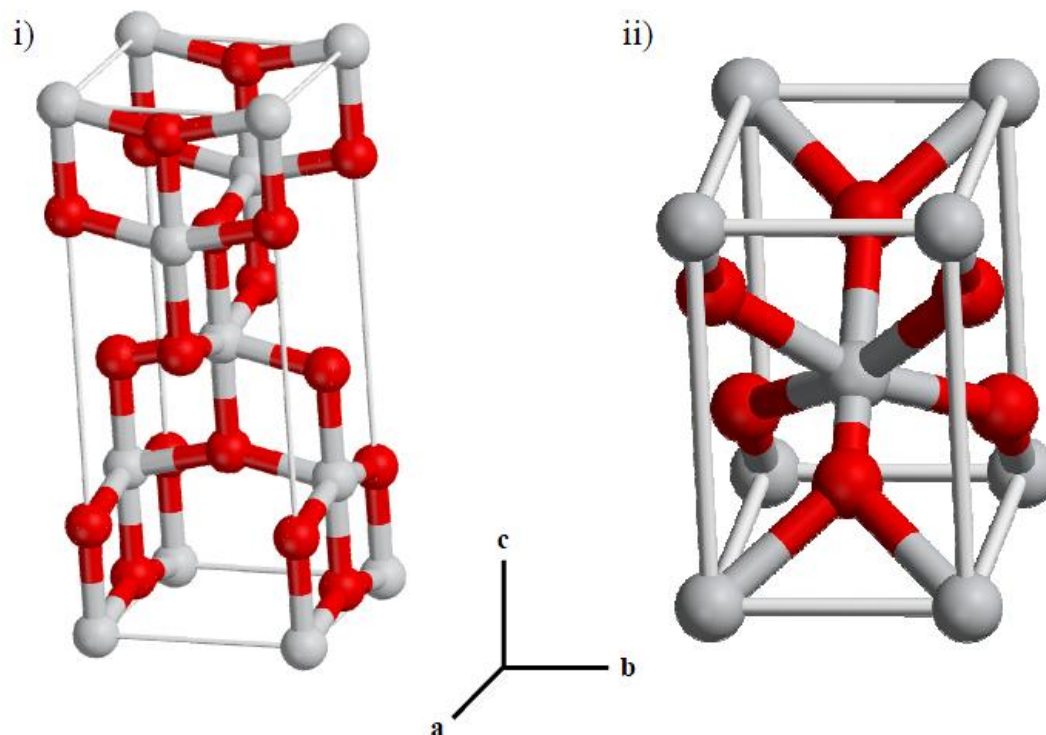


Fig. 1.6 Struttura di: i) anatasio e ii) rutilo.

La trasformazione di fase anatasio → rutilo segue un meccanismo di nucleazione-crescita^[22]: la reazione polimorfica avviene attraverso un movimento cooperativo degli atomi di Ti e di O, dopo l'avvenuta rottura dei legami Ti–O dell'anatasio^[23]. I cristalliti di anatasio crescono di dimensione e, una volta raggiunta una certa dimensione critica (r_c), cominciano a trasformarsi in rutilo^[24]. Ai primi stadi della trasformazione, sembra essere operativo un meccanismo di taglio, che risulta nella formazione di particelle allungate di rutilo entro quelle preesistenti di anatasio. In tale fase, l'asse di zona [110] dell'anatasio è parallelo all'asse di zona [011] del rutilo di neoformazione mentre i piani (112) dell'anatasio sono paralleli ai piani (200). Il processo di crescita, una volta avvenuta la nucleazione, procede molto velocemente, prova ne sono gli andamenti sigmoïdali della trasformazione di fase anatasio → rutilo in funzione della temperatura^[25]. La trasformazione di fase anatasio → rutilo è condizionata da diversi fattori, fra i quali: la dimensione dei grani^[26] e dei cristalliti^[27], l'atmosfera^[28] o la presenza di ioni dopanti^[29].

Da un punto di vista elettronico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n ; il valore di E_g dell'anatasio è pari a 3,2 eV, mentre quello del rutilo a 3,0 eV. Da questi valori, si evince, dall'equazione^[30]:

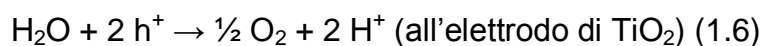
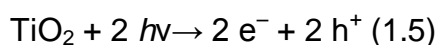
$$E_g = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

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. Nella equazione, h rappresenta la costante di Planck, ν la frequenza della radiazione incidente e c la velocità della luce nel vuoto; il prodotto hc , termine costante, è espresso in [eV×nm] e la lunghezza d'onda λ in nm.

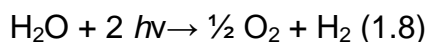
1.3.2 Fotocatalisi

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^[31], 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. A tale scopo, costruirono un circuito elettrochimico costituito da due elettrodi immersi in acqua: un cristallo singolo di TiO₂ ed un contro-elettrodo di Pt. Dopo aver illuminato la superficie dell'elettrodo di TiO₂ con una radiazione di lunghezza d'onda inferiore a 415 nm, notarono il fluire di corrente dal contro-elettrodo di platino all'elettrodo di TiO₂ attraverso un circuito esterno. Dalla direzione del flusso di corrente, dedussero che la reazione di ossidazione avveniva all'elettrodo di TiO₂, quella di riduzione al contro elettrodo di platino^[31]. Pertanto l'acqua poteva essere divisa in ossigeno e idrogeno utilizzando luce UV visibile e senza applicare un voltaggio esterno secondo la reazione:



ovvero:



Il meccanismo della fotocatalisi è del tutto simile: 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.

La fotocatalisi è, in sostanza, un acceleratore dei processi di ossidazione già attivi in natura^[32], e i materiali che sono in grado di effettuarla sono dei semiconduttori, ovvero dei materiali con una struttura a bande caratterizzata da una banda di valenza (VB) quasi piena, separata dalla banda di conduzione (CB), quasi vuota.

Nei semiconduttori, la differenza di energia fra la banda di valenza e la banda di conduzione (E_g) è inferiore o uguale a 4 eV (figura 1.7) mentre in un materiale isolante è compresa tra 4–10 eV ^[33].

Quando un semiconduttore è colpito da fotoni aventi energia $h\nu$ maggiore di E_g ^[34], un elettrone (e^-) è in grado di migrare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una vacanza elettronica, o lacuna (h^+), al limite superiore della banda di valenza. I componenti della coppia fotogenerata (e^-h^+) sono in grado, rispettivamente, di ridurre ed ossidare una sostanza adsorbita sulla superficie del fotocatalizzatore (figura.1.8)^[35]. Se il semiconduttore è a contatto con acqua, le lacune (h^+) possono produrre radicali ossidrilici ($OH\bullet$), mentre gli elettroni (e^-) fotogenerati sono abbastanza riducenti da produrre dall'ossigeno l'anione superossido (O_2^-). Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre eventuali sostanze organiche adsorbite sulla superficie.

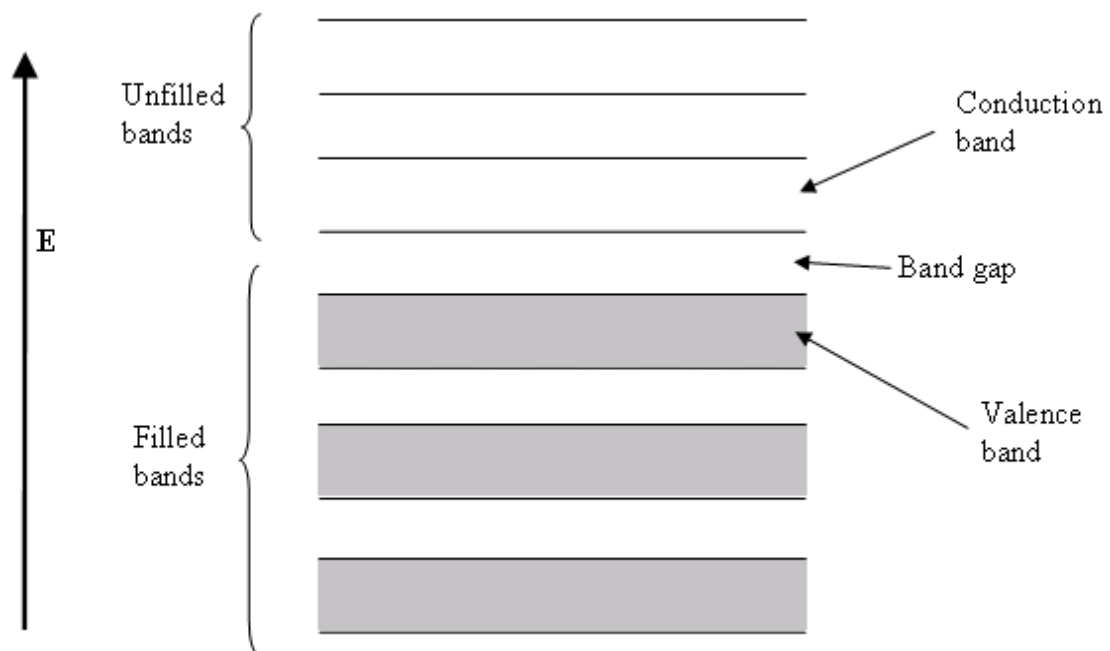


Fig. 1.7 *Struttura a bande in un semiconduttore.*

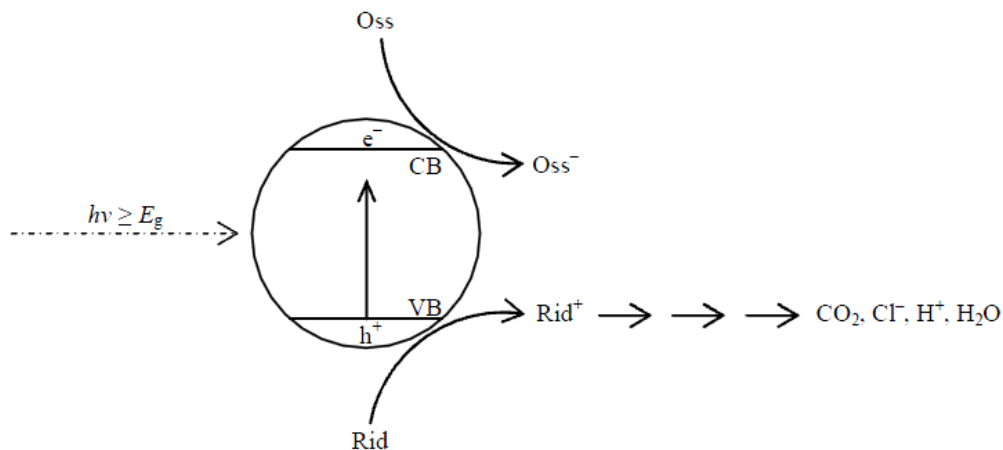


Fig. 1.8 *Meccanismo della reazione fotocatalitica in un semiconduttore.*

1.3.3 Applicazioni nella fotocatalisi ambientale

Nei processi AOP basati sull'uso di fotocatalizzatori (ad esempio il TiO_2) i radicali $\text{OH}\cdot$ possono essere generati dalla ossidazione diretta di H_2O , ioni OH^- o gruppi $-\text{OH}$ terminali presenti sulla superficie del catalizzatore. Inoltre in presenza di O_2 l'elettrone nella banda di conduzione può dar luogo al radicale superossido che in ambiente acquoso porta alla formazione del radicale $\text{OH}\cdot$.

Nella catalisi in fase eterogenea, il catalizzatore si può trovare sospeso all'interno della soluzione oppure depositato su opportuni supporti. Dal punto di vista della applicazione pratica, l'uso di catalizzatori immobilizzati su un substrato previene tutta una serie di difficoltà tecnologiche legate al recupero del catalizzatore in sospensione. Tuttavia, l'immobilizzazione comporta una notevole riduzione dell'area superficiale reattiva. Negli ultimi anni notevoli sforzi sono stati fatti verso la ricerca di materiali in grado di sopperire a questo inconveniente e i nanomateriali risultano dei potenziali candidati

Il processo di fotocatalisi assistito da semiconduttori si basa sulla generazione della coppia buca-elettrone in seguito ad eccitazione da parte di una radiazione UV di energia maggiore o uguale ad E_g (figura. 1.9).

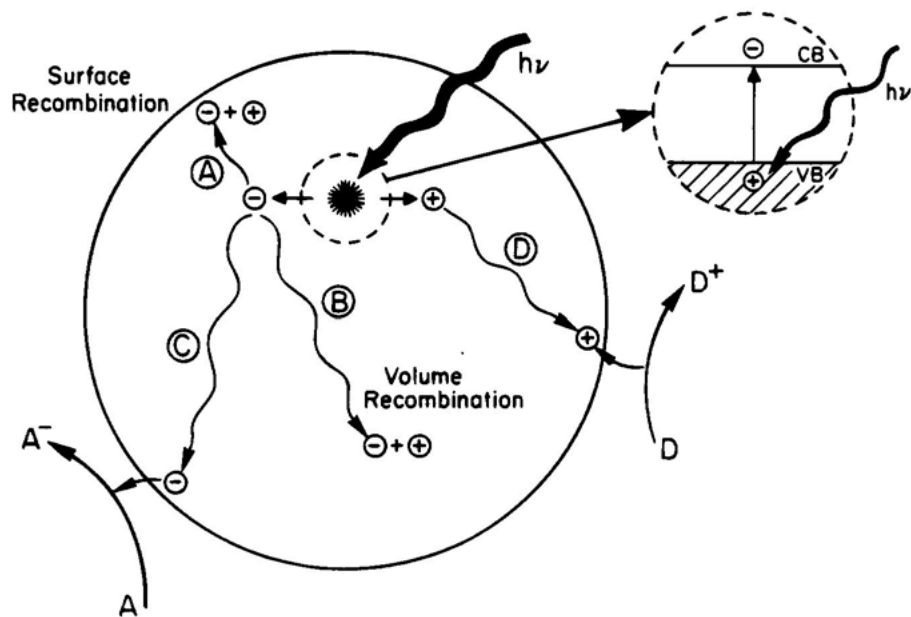


Figura 1.9 Rappresentazione schematica del fenomeno della fotoeccitazione seguito dai vari processi di decadimento all'interno di un solido semiconduttore

Una volta attivato, il processo può evolvere secondo vari cammini (figura 1.9): ricombinazione superficiale buca-elettrone (A); trasferimento dell'elettrone all'interno del cristallo a dare una ricombinazione interna (B); ossidoriduzione diretta o indiretta delle sostanze organiche presenti in soluzione (C e D). In generale, però, la resa quantica dei processi ossidoriduttivi presenta percentuali molto basse essendovi molti fenomeni competitivi come le ricombinazioni tra buca ed elettrone che dissipano l'energia fotoelettrica acquisita in calore ^[36].

L'efficacia di semiconduttori nanostrutturati nel processo di fotocatalisi di composti organici come alcool, ammine, acidi carbossilici, aldeidi e erbicidi è già noto in letteratura.

In generale la fotocatalisi eterogenea assistita da semiconduttori immobilizzati su substrato si può riassumere in cinque fasi fondamentali ^[37]:

1. Trasferimento dei reagenti dalla fase liquida sulla superficie del catalizzatore;
2. Adsorbimento dei reagenti sulla superficie del catalizzatore;
3. Reazione redox tra il catalizzatore e i reagenti adsorbiti;

4. Desorbimento dei prodotti ottenuti;

5. Allontanamento dei prodotti dalla superficie del catalizzatore e diffusione in soluzione.

1.3.4 Il TiO_2 come fotocatalizzatore nano cristallino

Perché un semiconduttore sia un buon candidato per la fotocatalisi deve avere caratteristiche ben precise:

- Stabilità;
- Economicità;
- Non tossicità;
- Elevata fotoattività;
- il potenziale redox della coppia $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}\cdot$ ($\text{OH}^- = \text{OH}\cdot + \text{e}^-$; $E^\circ = -2,8\text{V}$) deve rientrare all'interno del *band-gap* del semiconduttore.

Numerosi sono i semiconduttori riportati in letteratura come ad esempio: TiO_2 , ZnO , ZnS , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 , SrTiO_3 .

Fra questi il più usato è il TiO_2 che mostra una buona efficienza fotocatalitica grazie alla sua elevata stabilità in mezzi acquosi e alle variazioni di pH. L'attività fotocatalitica del TiO_2 è influenzata da notevoli variabili quali: la struttura cristallina, l'area superficiale, la distribuzione nelle dimensioni delle particelle, la porosità e la presenza di gruppi OH sulla superficie.

Nei cristalli di TiO_2 la struttura elettronica è costituita dalla banda di valenza data dagli orbitali 2p pieni dell'ossigeno, mentre la banda di conduzione è data dagli orbitali 3d vuoti del Ti^[38]. L'elevato *band-gap* dell'ossido di titanio *bulk* (3,2 eV per l'anatasio e 3,0 eV per il rutilo) tuttavia restringe la frazione di radiazione solare in grado di provocare la formazione della coppia buca-elettrone.

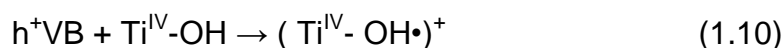
1.3.5 Meccanismo della fotocatalisi

Come visto, 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 ($\geq 3,2$ eV). L'assorbimento di tale radiazione promuove la formazione del sistema buca-elettrone (reazione 1.9) situati sulla banda di valenza (VB) e sulla banda di conduzione (CB) rispettivamente.



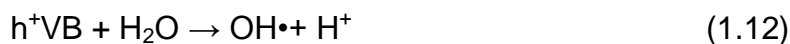
In seguito il sistema fotogenerato può evolvere in tre differenti modi che sono in competizione tra loro: intrappolamento del portatore di carica; trasferimento di carica all'interfaccia dei cristalli; ricombinazione tra buca ed elettrone.

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 [38].

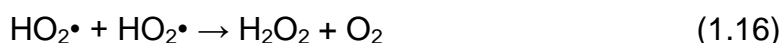


In questo modo, nella reazione 1.10, si ha che la buca fotogenerata viene intrappolata sotto forma di radicale ossidrilico legato alla superficie del catalizzatore, che acquisisce il potere ossidante della buca; mentre l'elettrone fotogenerato è bloccato sulle superficie del catalizzatore sotto forma di Ti^{III} che avrà potere riducente.

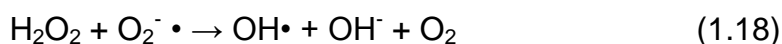
Il secondo percorso prevede il trasferimento della buca e dell'elettrone, come tali, sulla superficie del catalizzatore dove esplicheranno le loro proprietà ossidanti e riducenti, rispettivamente, direttamente su di un substrato:



La buca sulla superficie del catalizzatore può ossidare direttamente l'acqua (reazione 1.12) o gli ioni ossidrilici presenti nella soluzione (reazione 1.13). Quando si lavora in presenza di ossigeno esso può fungere da accettore di elettroni, reagendo con l'elettrone fotogenerato secondo il seguente meccanismo^[38]:



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 ^[38]:



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 ^[38].

1.3.6 Cinetica del processo primario di degradazione

La formulazione di un modello cinetico per le reazioni di fotocatalisi eterogenea è alquanto complessa. Tale processo è caratterizzato da un numero elevato di possibili reazioni, e quindi descritto da un numero eccessivo di parametri. Oltre alle reazioni di degradazione si deve considerare anche il fenomeno dell'adsorbimento e si deve tener conto del fatto che per gran parte dei substrati i meccanismi fotodegradativi sono ancora sconosciuti.

Considerata la complessità del problema in genere lo studio cinetico viene limitato alla velocità iniziale di degradazione, ottenuta dal prodotto tra la costante cinetica (k) e la concentrazione iniziale di substrato (C₀).

In molti casi i risultati ottenuti possono essere descritti bene dal modello cinetico Lagmuir – Hinshelwood:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k * K_{ads} * C}{1 + K_{ads} * C}$$

Dove r è la velocità iniziale di fotoossidazione, C è la concentrazione del substrato, t è il tempo di irradiazione, k è la costante di velocità e K_{ads} è il coefficiente di adsorbimento del substrato. Tale modello è comunque una semplificazione della situazione reale, ed in diversi casi può fallire. Ad esempio le costanti k e K_{ads} non sono parametri indipendenti, ma variano al variare dell'intensità della luce.

Un'ulteriore semplificazione può essere fatta per concentrazioni di reagente molto basse, dell'ordine mM, ($C \ll 1$). In questo caso l'equazione può essere ridotta ad una cinetica di primo ordine:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} * C$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app} * t$$

$$C = C_0 * e^{-k_{app} * t}$$

La costante cinetica (k_{app}) si calcola dalla pendenza della retta ottenuta riportando in grafico il logaritmo del rapporto C/C_0 rispetto al tempo.

La formulazione di modelli cinetici adeguati è ancora oggetto di dibattito in letteratura^[39], ma un'approfondita discussione del tema è al di fuori degli obiettivi di questa tesi.

1.4 La magnetite e le proprietà delle nanoparticelle.

1.4.1 Magnetite, nanoparticelle di ferro e di ossidi di ferro.

Tra i metalli di transizione ferromagnetici e ferrimagnetici (Ni, Co e Fe), il ferro è il materiale più promettente: a temperatura ambiente il ferro possiede un elevato valore di magnetizzazione di saturazione σ_s o M_s e ha una temperatura di Curie abbastanza alta per la maggior parte delle applicazioni pratiche. Inoltre il Fe è un materiale magnetico “soft”. I materiali magnetici “soft” sono quei materiali che rispondono velocemente alla sollecitazione derivante da un campo magnetico esterno magnetizzandosi e demagnetizzandosi velocemente; tipicamente hanno infatti una coercitività magnetica minore di 1000 A/m. La proprietà del ferro di essere un materiale dolce deriva dalla sua bassa anisotropia magnetocristallina, caratteristica da cui dipendono le dimensioni ad una certa temperatura sotto le quali le particelle di ferro mostrano superparamagnetismo. Ciò consentirebbe di avere oggetti superparamagnetici relativamente grandi con una temperatura di bloccaggio vicina alla temperatura ambiente.

Il punto debole del Fe è però la sua grande reattività, soprattutto con acqua e ossigeno. E' quindi difficile mantenere le particelle di ferro nello stato zerovalente e questo può diventare un limite per molte applicazioni pratiche, a meno che non si operi in atmosfera riducente o non si proteggano le particelle di ferro con uno strato di un altro materiale. Tuttavia, gli ossidi di ferro, Fe_xO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , hanno proprietà interessanti. Tutte e tre hanno una struttura cristallina basata approssimativamente su un reticolo cubico fcc di ioni O_2^- . L' Fe_xO (wustite) è un ossido non stechiometrico con una struttura rock-salt difettata, con una distribuzione ordinata di vacanze di Fe. Fe_2O_3 può assumere due forme cristallografiche: γ - Fe_2O_3 (maghemite) che appartiene alla classe degli spinelli cubici inversi (tetraoidali) ed è ferrimagnetica cioè con un momento magnetico rilevante, reagendo “fortemente” all'applicazione di un campo, e α - Fe_2O_3 (ematite), tetragonale, con proprietà antiferromagnetiche reagisce “debolmente”

all'applicazione di un campo. Fe_3O_4 (magnetite), l'unica forma termodinamicamente stabile nel bulk, ha anch'essa un comportamento ferrimagnetico. Come la maghemite, appartiene alla classe degli spinelli cubici inversi. Nel reticolo cubico di ioni ossigeno della magnetite (Fe_3O_4), tutti i siti tetraedrici sono occupati da ioni Fe^{3+} e i siti ottaedrici sono occupati per metà da ioni $3+$ e per metà da ioni $2+$ (Figura 1.10).

Nella maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), i cationi Fe^{3+} si trovano in posizioni ottaedriche e tetraedriche, tuttavia ci sono vacanze, solitamente in siti ottaedrici, che compensano l'eccesso di carica positiva.

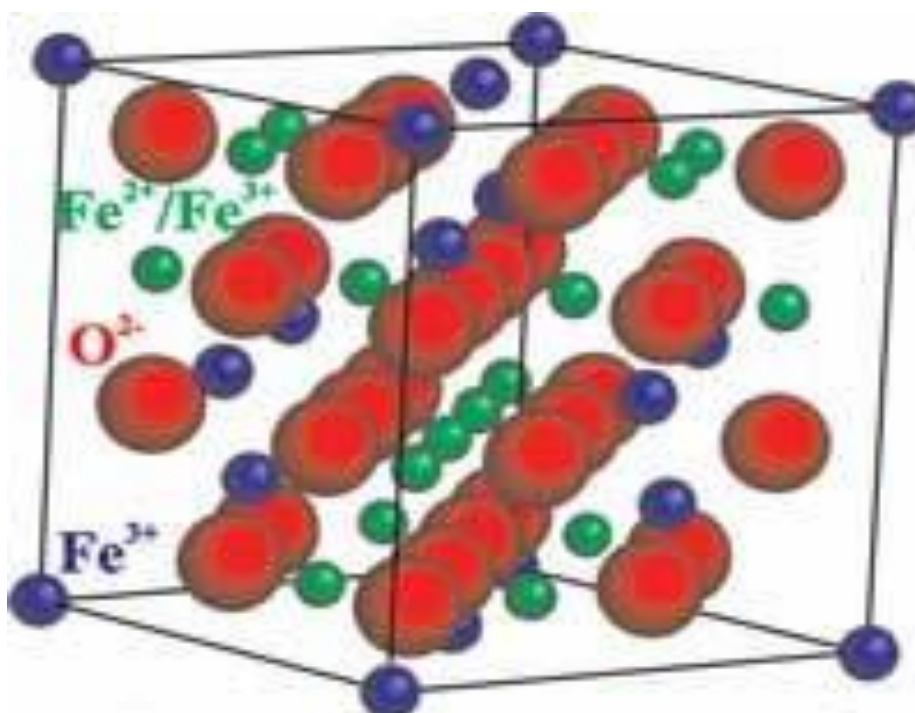


Fig.1.10 Cella elementare unitaria della magnetite

Questa somiglianza tra le strutture cristallografiche della maghemite e della magnetite comporta a valori simili di magnetizzazione di saturazione dei due ossidi. Infatti i valori della magnetizzazione di saturazione σ_s misurati a temperatura ambiente per magnetite, maghemite ed ematite sono rispettivamente $84\text{-}92 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $74 \text{ Am}^2/\text{kg}$ e $0.47 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ ^[40]; invece i valori di suscettività magnetica sono $1233 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Kg}$ per la magnetite, $845 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Kg}$ per la

maghemite, $3.83 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Kg}$ per l'ematite^[41]. Tali proprietà fanno della maghemite e soprattutto della magnetite gli ossidi di ferro maggiormente utili per tutte le applicazioni descritte precedentemente.

1.4.2. Proprietà generali dei materiali magnetici

La presenza di un ordine magnetico in alcuni materiali ha un'origine quantistica e dipende dalla presenza di interazioni elettrostatiche tra gli elettroni che tendono a mantenere allineati i loro spin.

Poiché la struttura elettronica di una nanoparticella è legata alle sue dimensioni, anche le sue proprietà magnetiche dipendono dalle dimensioni; esse infatti saranno influenzate sia da effetti quantistici che da effetti di superficie.

A seconda della struttura elettronica, i materiali sono caratterizzati da differenti proprietà magnetiche e da una diversa interazione con campi magnetici esterni. La suscettività magnetica χ è una stima dell'efficienza della risposta della magnetizzazione M del materiale ad un campo magnetico esterno H . Essa è definita come $\chi = \delta M / \delta H$ ed è una grandezza adimensionale.

I materiali *diamagnetici* hanno tutti gli elettroni appaiati e, quindi, una magnetizzazione netta risultante nulla; in presenza di un campo magnetico esterno, essi ne verranno respinti, essendo caratterizzati da una piccola suscettività magnetica negativa. I materiali *paramagnetici* hanno elettroni spaiati, per cui un campo magnetico esterno induce una magnetizzazione netta nel campione; tale magnetizzazione non viene però conservata dopo la rimozione del campo magnetico esterno.

Un materiale ferrimagnetico è quello in cui i momenti magnetici degli atomi in differenti sottoreicoli sono antiparalleli, come nei materiali antiferromagnetici, ma nei materiali ferrimagnetici, non essendo i momenti antiparalleli uguali in modulo, risulta un momento magnetico risultante non nullo e quindi il materiale presenta una magnetizzazione spontanea. Il ferrimagnetismo è detto anche antiferromagnetismo scompensato, proprio per il fatto che i momenti magnetici nei

sottoreticoli non sono uguali in modulo. Questo fenomeno si verifica quando i sottoreticoli consistono di materiali differenti o ioni (come Fe^{2+} e Fe^{3+}). I materiali ferrimagnetici hanno un'alta resistività e hanno proprietà anisotropiche. L'anisotropia è indotta dall'applicazione di un campo magnetico esterno. Quando questo campo magnetico applicato si allinea con i momenti di dipolo, causa un momento magnetico netto e fa sì che i momenti magnetici inizino un moto di precessione ad una frequenza controllata dal campo magnetico applicato.

I materiali *ferromagnetici* posseggono elettroni spaiati e presentano un'elevata suscettività magnetica positiva; essi possono conservare la magnetizzazione indotta da un campo magnetico esterno anche quando questo viene rimosso.

In particolare, l'applicazione di un campo magnetico H induce nel campione una magnetizzazione M che non scompare una volta rimosso H . Nello studio delle proprietà magnetiche sono importanti proprio i diagrammi M vs. H che rappresentano le curve di isteresi magnetica (Figura 1.11).

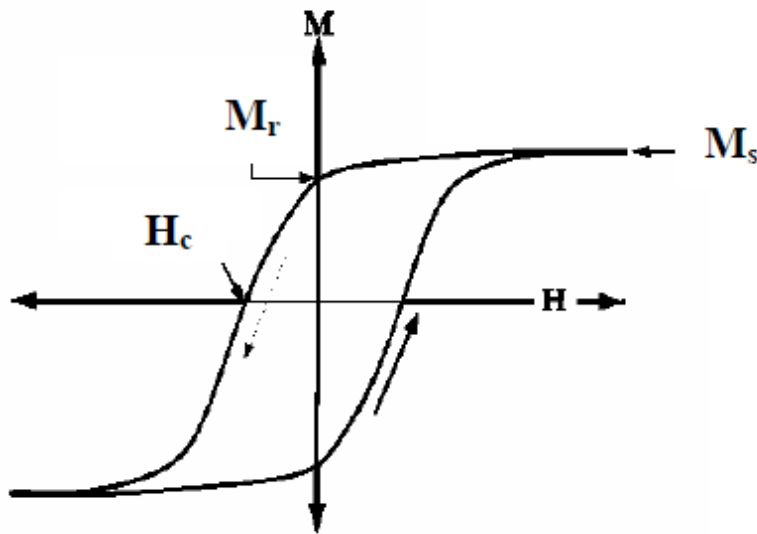


Fig.1.11 *Curva di isteresi per un materiale ferromagnetico.*

Un comportamento irreversibile nella magnetizzazione è indicato dal fatto che una magnetizzazione residua M_r permane nel campione, anche quando viene rimosso il campo H esterno, per un certo tempo che dipende dalla velocità di decadimento della magnetizzazione tipica del particolare materiale. L'area racchiusa dal ciclo d'isteresi è legata all'energia immagazzinata dal materiale durante il processo di magnetizzazione. M_s è la magnetizzazione di saturazione, che si ottiene quando tutti gli spin sono allineati rispetto al campo esterno; H_c è la coercitività, cioè l'intensità di campo che deve essere applicata per portare a zero la magnetizzazione residua del campione. Un importante parametro che caratterizza i materiali ferromagnetici è la temperatura di Curie, al di sopra della quale si ha il passaggio a comportamento paramagnetico; tale temperatura è dell'ordine di parecchie centinaia di kelvin per i metalli di transizione 3d. Ad esempio la temperatura di Curie è di 1043 K per il ferro, per il nichel 627 K .

Un materiale magnetico bulk nello stato smagnetizzato è suddiviso in domini magnetici, ciascuno dei quali è costituito da momenti magnetici orientati nella stessa direzione (Figura 1.12). La formazione di tali domini è legata alla minimizzazione dell'energia magnetostatica del sistema. La loro dimensione è

infatti dettata dalla competizione tra l'energia magnetostatica dovuta al campo magnetico uscente dal materiale e la spesa di energia richiesta per la formazione delle "pareti" che separano due domini con diversa orientazione dei momenti. Queste ultime possono essere spostate applicando un campo magnetico esterno. Il loro movimento comporta l'aumento della dimensione del dominio orientato nello stesso verso del campo magnetico applicato e dà origine, nel momento in cui tale movimento diventa irreversibile, alla curva d'isteresi magnetica. La dimensione caratteristica dei domini dipende dal materiale; varia da qualche nanometro a un centinaio di nanometri.

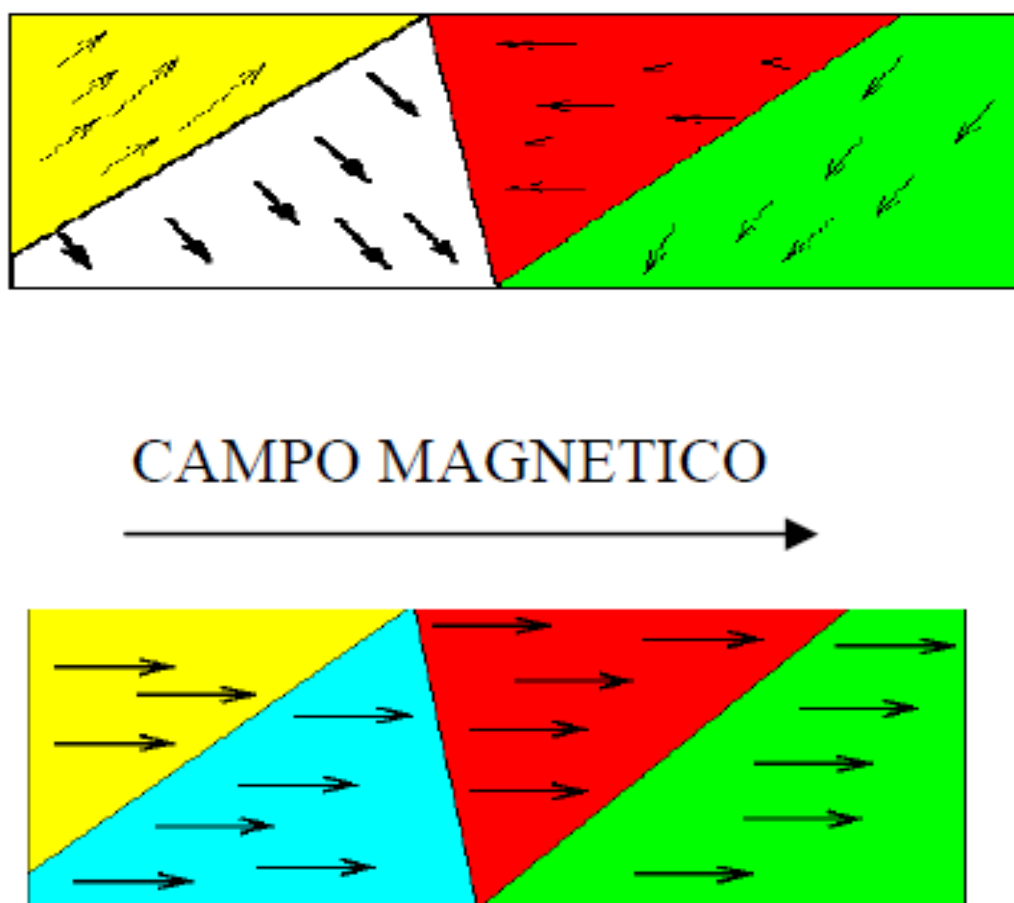


Fig.1.12 Domini magnetici nei materiali macroscopici.

1.4.3 Proprietà magnetiche delle nanoparticelle

Quando le dimensioni dei cristalli diventano paragonabili alla dimensione critica di dominio D_c , essi si comporteranno da singoli domini magnetici poiché la formazione di ulteriori sottodomini diventa sfavorevole, in quanto l'energia richiesta per formare le pareti del dominio è superiore al guadagno in energia magnetostatica E_f derivante dal flusso magnetico ($E_f = -\frac{\mu_0}{2} \int H^2 dv$). In particolare $D_c = 1.7\sigma/(\pi^2 M_S^2)$ dove σ è l'energia per unità di area di una parete di dominio, e A è la costante di exchange stiffness ed μ_0 è il momento magnetico per unità di volume. Nel caso di particelle al di sotto della dimensione critica, la variazione di magnetizzazione non avviene più attraverso lo spostamento delle pareti di dominio, ma richiede la rotazione coerente degli spin, cui sono associati valori di coercitività maggiori. Se le dimensioni di un nanocristallo diventano più piccole della dimensione critica, raggiunta una dimensione di "bloccaggio"^[42], la direzione di magnetizzazione oscilla tra le direzioni equivalenti per l'anisotropia magnetocristallina per effetto delle fluttuazioni termiche: il materiale mostra un comportamento *superparamagnetico*.

Le particelle superparamagnetiche mostrano coercitività e magnetizzazione residua nulle (Figura 1.14).

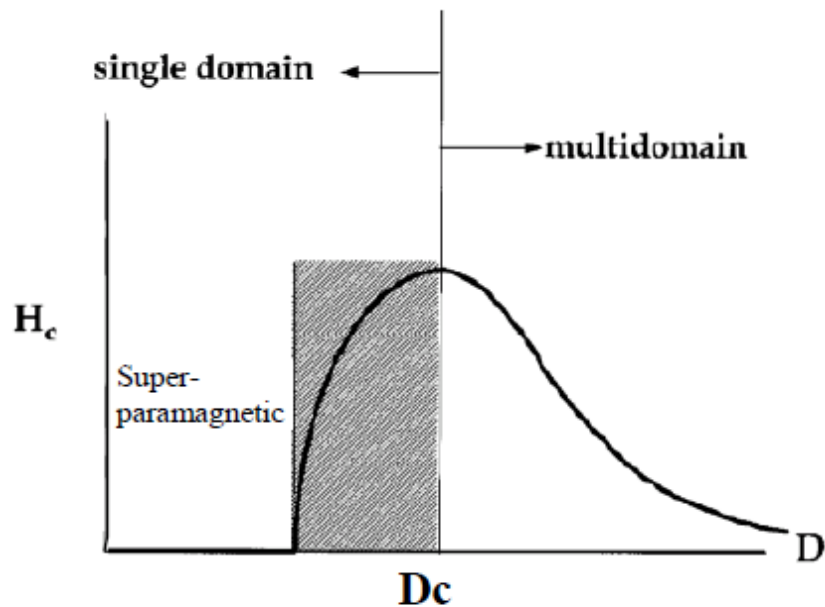


Fig.1.13 *Comportamento magnetico di un materiale ferromagnetico al variare delle sue dimensioni.*

A campi bassi la magnetizzazione segue la legge di Curie, per la quale la M è direttamente proporzionale ad H e inversamente proporzionale alla temperatura. A campi più alti invece scompare la dipendenza lineare e la curva è interpolata correttamente dall'equazione di Langevin:

$$M = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kBT}\right) - \frac{kBT}{\mu H} \right]$$

dove $\mu = M_s \pi D^3/6$ è il momento magnetico effettivo di un singolo nanocristallo ipotizzato di forma sferica e D è il diametro del nanocristallo. Il comportamento superparamagnetico appare praticamente identico a quello paramagnetico, pur avvenendo al di sotto della temperatura di Curie.

Le ragioni di questo sono però diverse: il paramagnetismo è una proprietà intrinseca del cristallo, mentre il superparamagnetismo dipende dalla temperatura e dalle dimensioni del materiale.

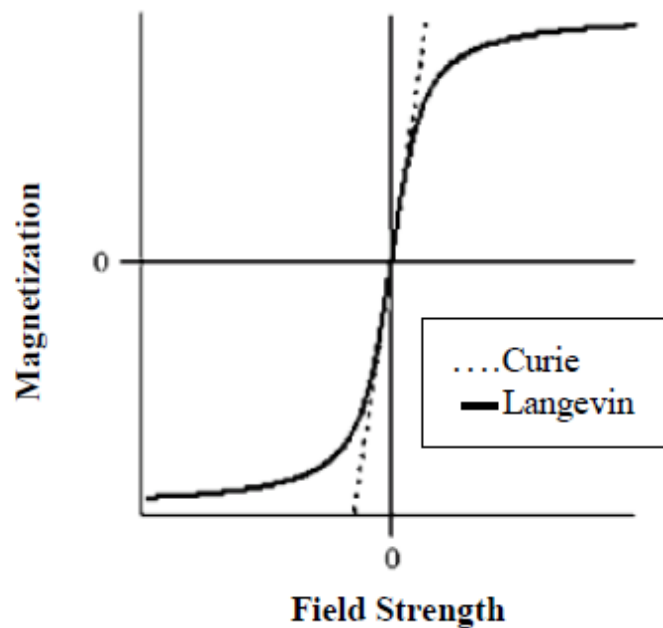


Fig.1.14 Magnetizzazione di particelle superparamagnetiche.

Inoltre, il momento magnetico delle singole entità superparamagnetiche è maggiore rispetto al caso del paramagnetismo perché le unità fondamentali responsabili della risposta magnetica non sono atomi singoli ma aggregati di molti atomi (anche più di 10^5 atomi). Ciò significa che è possibile ottenere valori di momento magnetico più elevati a campi relativamente bassi, con notevole risparmio energetico.

Un fattore chiave per comprendere e controllare il comportamento superparamagnetico è l'*anisotropia* magnetica^[43.] Nei materiali nanostrutturati i due tipi più comuni di anisotropia sono: l'anisotropia *magnetocristallina* e l'anisotropia *di forma*. L'anisotropia *magnetocristallina*, che deriva dall'accoppiamento spin-orbita, favorisce energeticamente l'allineamento lungo una specifica direzione cristallografica definita come "asse di facile magnetizzazione" (*easy axis*) ed è una proprietà intrinseca del materiale, poiché dipende dal reticolo cristallino e dall'intorno chimico del singolo cristallo (per esempio, l'anisotropia di nanoparticelle CoFe_2O_4 è maggiore che per nanoparticelle di Fe_3O_4 che mostrano, di conseguenza, coercitività minori;

l'anisotropia di nanoparticelle di Fe_2O_3 aumenta se essi sono conglobati in eterostrutture più complesse)^[44]. L'*anisotropia di forma*, presente solo in oggetti di forma diversa da quella sferica, contribuisce ad orientare la magnetizzazione lungo l'asse longitudinale del nanocristallo, lungo cui i campi di demagnetizzazione sono più blandi perché i poli opposti del cristallo si trovano a maggiore distanza. L'anisotropia di forma è responsabile dei valori più alti di coercitività in nanoparticelle di forma allungata. Nell'approssimazione di un unico asse di anisotropia, l'energia potenziale di anisotropia ΔEA di una particella a singolo dominio può essere scritta come:

$$\Delta EA = KV \sin^2 \theta$$

dove K è la costante di anisotropia magnetocristallina, V è il volume della particella e θ è l'angolo tra la direzione di magnetizzazione e l'asse facile. L'energia di anisotropia rappresenta la barriera energetica da superare per consentire cambi di direzione nella magnetizzazione. Se $\theta = 0^\circ$, cioè se la direzione di magnetizzazione coincide con l'asse preferenziale, l'energia potenziale assumerà il minimo valore. Quando le dimensioni di un nanocristallo ferromagnetico sono ridotte fino ad un valore soglia, detto di "bloccaggio"^[45], ΔEA diventa paragonabile all'energia termica d'attivazione kBT (dove kB è la costante di Boltzmann). La barriera energetica di anisotropia è così piccola che l'energia di attivazione termica e/o un campo magnetico esterno possono facilmente modificare la direzione di magnetizzazione rispetto all'asse preferenziale.

La temperatura alla quale le nanoparticelle raggiungeranno la condizione di superparamagnetismo è nota come temperatura di "bloccaggio", T_B . Questa può essere ottenuta misurando il momento magnetico in funzione della temperatura dopo aver raffreddato il campione prima in assenza di campo esterno ("zero-field cooling" (ZFC)) e poi in un debole campo esterno "field cooling".

1.4.4 Influenza degli effetti di superficie sulle proprietà magnetiche

Le misure magnetiche possono essere effettuate sia su nanoparticelle disperse in soluzione che su nanoparticelle inglobate in una opportuna matrice polimerica, ad esempio polistirene^[46]. Se le nanoparticelle sono ancorati ad una superficie, gli assi preferenziali di magnetizzazione sono allineati a seconda della tipologia e della forza di ancoraggio; quando viene applicato un forte campo magnetico esterno, la magnetizzazione di saturazione si raggiunge in seguito all'orientazione dei momenti dei singoli oggetti (Figura 1.15b). Il tempo necessario affinché avvenga tale processo è dell'ordine dei 10^{-9} s. Se le nanoparticelle sono libere di muoversi in soluzione, è possibile che si orientino in modo tale che l'asse preferenziale si direzioni lungo il campo magnetico con un considerevole decremento della loro energia potenziale (Figura 1.15c). Tale allineamento avviene attraverso i moti browniani che coinvolgono collisioni tra le nanoparticelle e le molecole di solvente, ed è molto più lento ($\sim 10^{-7}$ per un solvente come l'esano) della rotazione dei momenti magnetici all'interno delle particelle^[47].

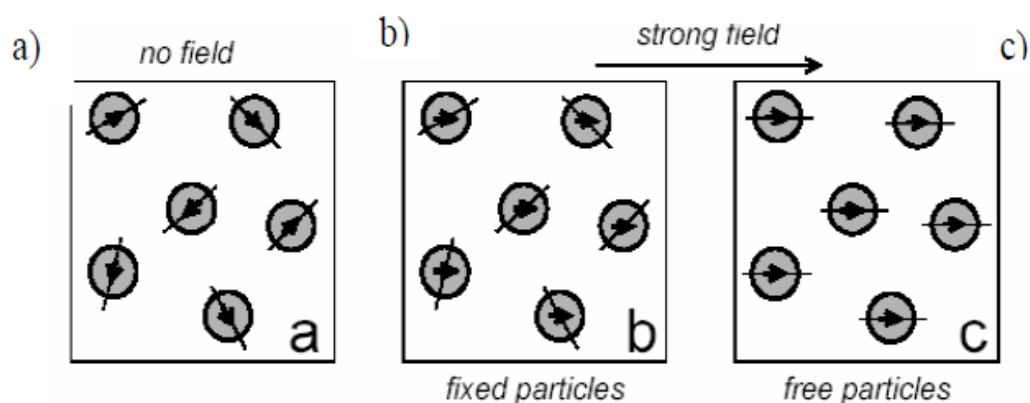


Fig.1.15 a) Particelle magnetiche in assenza di campo esterno; b) particelle magnetiche inglobate in una matrice polimerica in presenza di campo magnetico esterno; c) particelle magnetiche disperse in soluzione in presenza di campo magnetico esterno.

Se la concentrazione delle nanoparticelle in un campione è elevata, i momenti magnetici delle singole particelle possono influenzarsi reciprocamente attraverso interazioni dipolari, modificando sensibilmente il comportamento magnetico del campione (Figura 1.15a) Il solvente e le molecole di capping agiscono da moderatori delle interazioni tra le particelle.

Per un determinato solvente, esiste una concentrazione critica di nanoparticelle, che dipende dalle loro dimensioni, oltre la quale i leganti organici superficiali non riescono a schermare le interazioni magnetiche attrattive che portano a diminuire la stabilità colloidale delle stesse (si osserva precipitazione)^[49].

Le molecole di capping (tensioattivi) complessano la superficie delle nanoparticelle andando a sopprimere tutte le possibili interazioni a lungo raggio tra di essi, comprese quelle magnetiche. Oltre a limitare le interazioni dipolari, essi determinano una perdita di magnetizzazione rispetto al valore atteso teoricamente. I legami degli atomi superficiali con i tensioattivi coinvolgono di solito gli orbitali *d* e sono direzionati; tale direzionalità limita la capacità degli atomi di riorientare velocemente gli spin in seguito all'applicazione di un campo magnetico esterno. Trattandosi di un effetto di superficie, esso sarà tanto più evidente quanto più piccole sono le particelle. Ad esempio, nanoparticelle di Fe di 7-9 nm passivate con un alcol, con un acido carbossilico, con un acido solforico e con un acido fosfonico⁴ presentano, rispettivamente, una magnetizzazione di saturazione di 85, 55, 10 e 5 Am²/Kg. E' pertanto desiderabile l'esplorazione dell'utilizzo di agenti di capping che riducano al massimo tali effetti^[50].

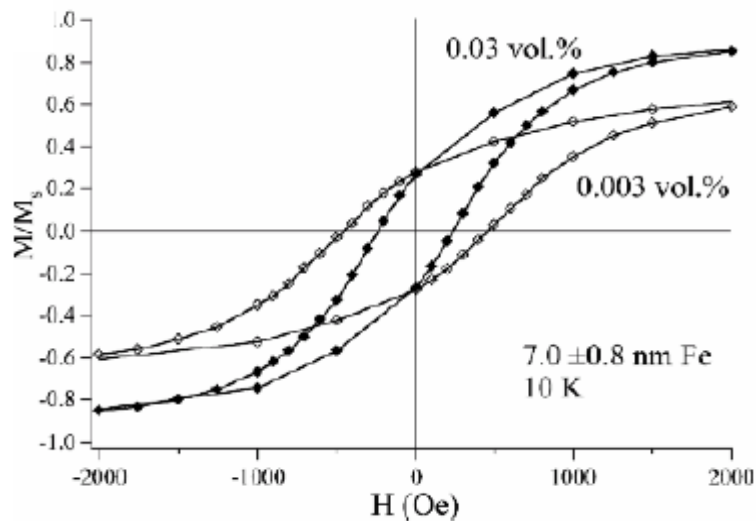


Fig. 1.16. *Diminuzione della magnetizzazione di saturazione attesa dovuta alla variazione di concentrazione: i loop di isteresi mostrano una coercitività magnetica $H_c=240$ Oe per una concentrazione dello 0.03 vol.% e di 460 Oe per il campione a 0.003 vol.%.*^[51]

Le misure di magnetizzazione in soluzione sono influenzate anche dalla concentrazione; in particolare, all'aumentare della concentrazione la coercitività diminuisce e il campione si satura a valori di campo più bassi (Figura 1.16).

1.4.5 Effetto delle dimensioni e della forma sulle proprietà magnetiche

Le proprietà magnetiche delle nanoparticelle sono fortemente influenzate dal volume, e quindi dalle dimensioni delle nanoparticelle, nonché dalla loro forma.

Se operiamo a temperatura costante, in sistemi nano strutturati, può diminuire delle dimensioni diminuire H_c e M_s (a seconda del regime) ma non perché diminuiscono gli spin che si sommano, ma perché possono diventare importanti gli effetti di superficie e in superficie gli atomi hanno un numero ridotto di primi vicini

con cui interagiscono attraverso l'interazione di scambio magnetico^[52](Figura 1.17).

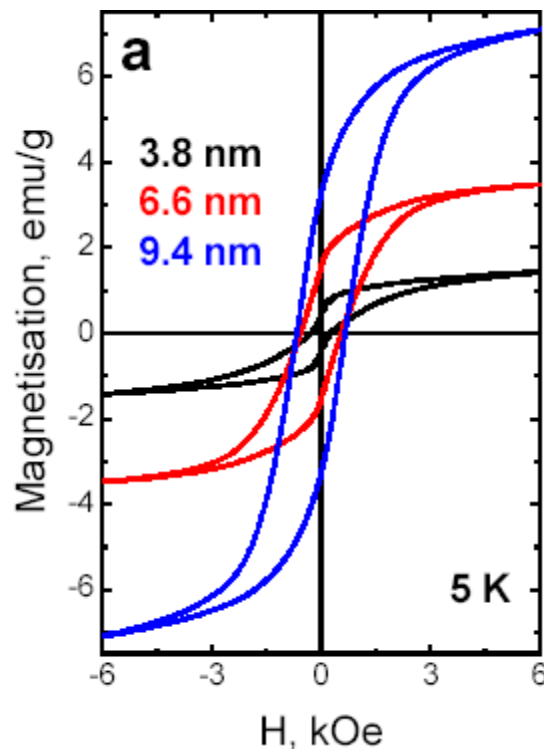


Fig.1.17. Dipendenza della curva di isteresi dalle dimensioni.

All'aumentare delle dimensioni, aumenta anche il tempo di rilassamento della magnetizzazione residua^[53]. Questo fatto ha importanti implicazioni tecnologiche soprattutto nei mezzi di registrazione. Per esempio, se si usassero particelle magnetiche di $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ di 20 nm, queste perderebbero l'informazione associata (l'orientazione magnetica) in meno di 20 s, mentre usando nanoparticelle di poco più grandi (26 nm) sarebbe possibile conservarla per 800 anni!

La forma della nanoparticella influenza l'anisotropia magnetica. Le variazioni sono osservabili nelle curve di isteresi^[54]: in figura 1.18a e 1.18b sono mostrate le curve di nanorods e di nanosfere di Co. L'anisotropia di forma dei nanorods influenza le loro proprietà magnetiche attraverso l'insorgere dell'anisotropia magnetica. L'aggiunta di tale componente a quella magnetocristallina fa sì che la coercitività magnetica dei nanorods di cobalto (460 Oe) sia maggiore rispetto a quella delle nanosfere (250 Oe).

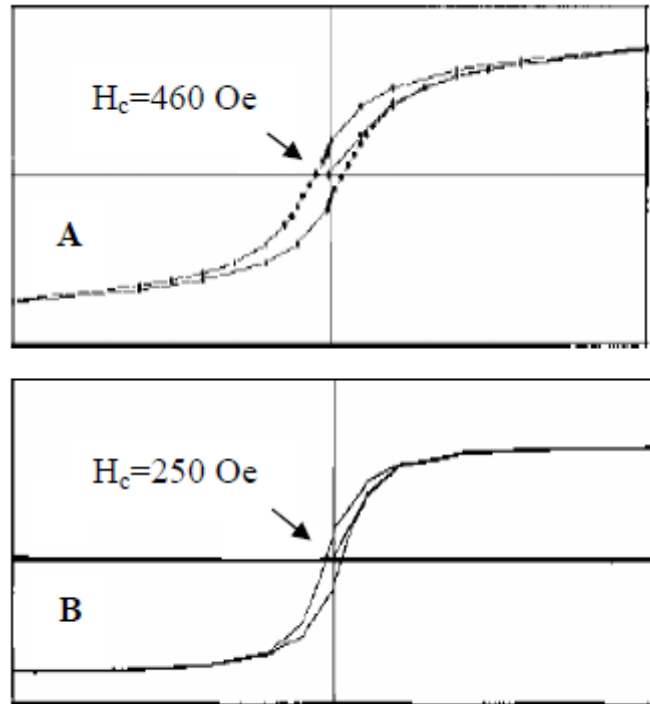


Fig.1.18 Coercitività magnetiche misurate a 5K di (A) nanorods (4 nm x 20nm) e di (B) sfere (13nm) di Co.

1.4.6 Effetto della temperatura sulle proprietà magnetiche

Le curve di isteresi misurate a temperature progressivamente più elevate mostrano una diminuzione della coercitività (Figura 1.19) e una diminuzione del tempo di rilassamento della magnetizzazione residua. Tali variazioni sono comprensibili se si considera che, all'aumentare della temperatura, ci si avvicina (fino eventualmente a superarla) alla temperatura di "bloccaggio" e quindi al comportamento superparamagnetico.

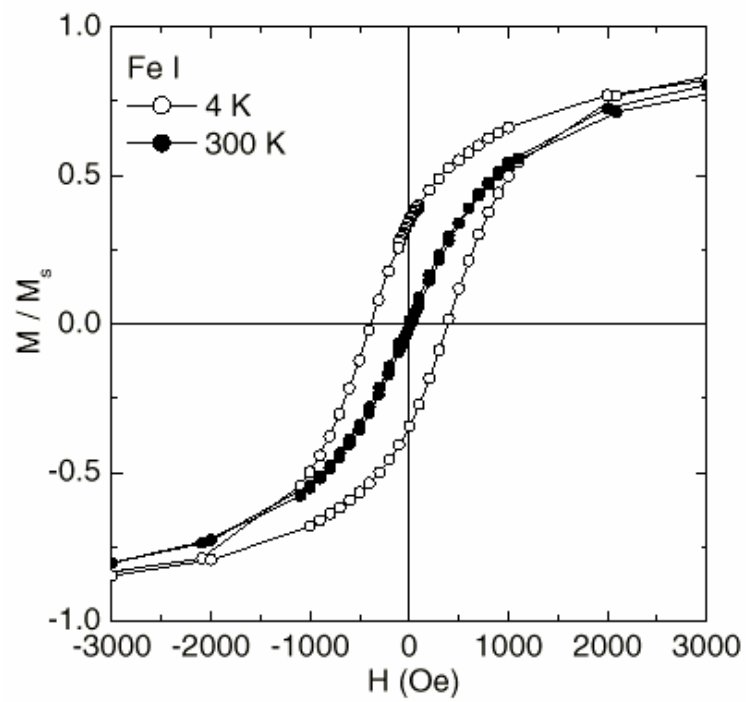


Fig.1.19 Curve di isteresi a due temperature per nanoparticelle di ferro di 6.7 nm.
 A 300 K il loop mostra comportamento superparamagnetico.

1.5. Sospensioni colloidali

1.5.1 Stabilità dei sistemi colloidali

Un sistema colloidale ideale di tipo solido liquido è un sistema bifasico termodinamicamente instabile, in cui la fase dispersa solida tende a separarsi nel tempo dalla fase liquida. Per questo sistema diviene irrilevante l'azione gravitazionale e prevalgono l'azione del moto Browniano, (moto casuale di origine termica dovuto ad urti tra particelle), che tende a sostenere le particelle nel mezzo disperdente in virtù della loro energia cinetica, e l'azione delle forze interparticellari. Riassumendo le forze a cui le particelle sono sottoposte sono:

- moto browniano: si oppone alla sedimentazione, ma favorisce l'incontro tra le particelle;
- forze attrattive di Van der Waals: tendono a legare le particelle ogni volta che si avvicinano nel loro raggio di influenza;
- forze repulsive dovute al doppio strato elettrico: tendono ad allontanare le particelle e a rendere stabile la sospensione.

Fino a che le forze repulsive prevalgono su quelle attrattive, la sospensione è cinematicamente stabile; quando le forze repulsive vengono ad essere ridotte, le forze di Van der Waals possono prevalere e provocare l'aggregazione ^[55]. In figura 1.20 è riportato il profilo dell'energia potenziale in funzione della distanza interparticellare, calcolata dalla somma dell'energia delle forze repulsive ed attrattive delle particelle, sulla base della nota teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek).

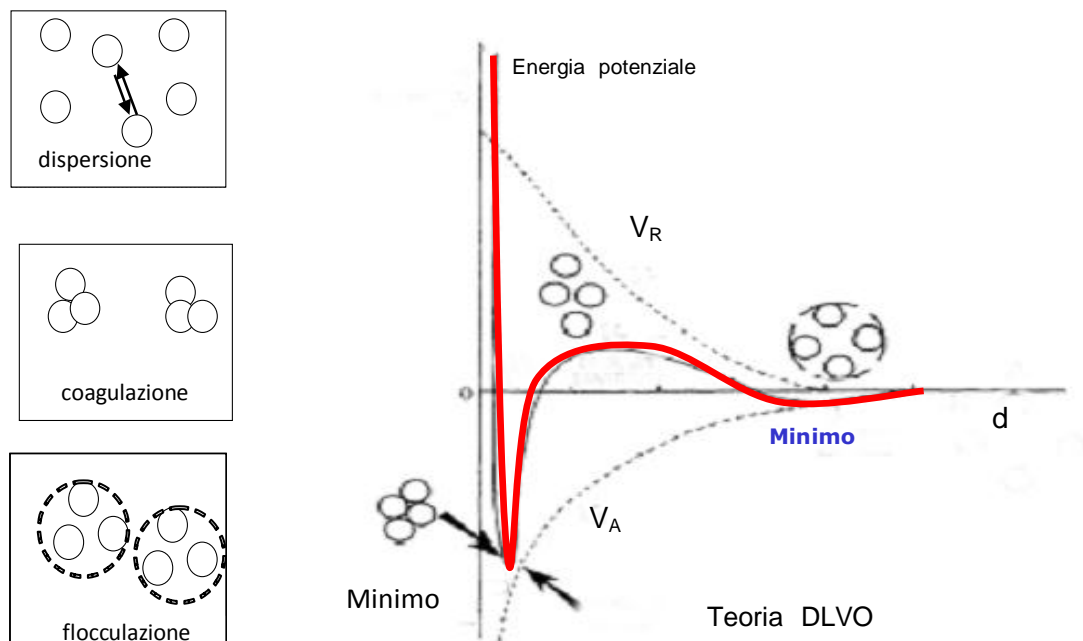


Fig. 1.20 Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza interparticellare: V_R energia potenziale repulsiva. V_A energia potenziale attrattiva.

Fino a che le forze repulsive prevalgono su quelle attrattive, la sospensione è cineticamente stabile; quando le forze repulsive vengono ad essere ridotte, le forze di Van der Waals possono prevalere e provocare l'aggregazione ^[55]. In figura 1.20 è riportato il profilo dell'energia potenziale in funzione della distanza interparticellare, calcolata dalla somma dell'energia delle forze repulsive ed attrattive delle particelle, sulla base della nota teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek).

Come conseguenza diretta del prevalere delle forze attrattive o repulsive, si possono presentare tre differenti situazioni di stabilità:

- 1) A metà distanza, la barriera elettrostatica repulsiva, creata dalla carica superficiale delle particelle, è abbastanza alta da prevenire l'aggregazione e dare origine ad una sospensione stabile di particelle che si respingono le une con le altre pur essendo tra loro vicine, (dispersione).

2) Se l'energia cinetica delle particelle è maggiore dell'energia della barriera repulsiva, queste entrano a contatto tra di loro, dando origine ad un' aggregazione irreversibile che corrisponde ad un minimo primario nel profilo dell'energia. Tale situazione è chiamata coagulazione.

3) Se l'energia potenziale di repulsione diminuisce rapidamente, all'allontanarsi delle particelle, queste possono incontrare un minimo secondario, meno profondo del minimo primario, in cui l'energia attrattiva prevale, mantenendo così le particelle ad una distanza di equilibrio.

Tale situazione origina degli addensamenti di particelle in particelle più grandi, dette flocculi, capaci di trattenere nel loro interno una parte di solvente. Tale fenomeno viene chiamato flocculazione. Questo tipo di aggregazione è di tipo reversibile in quanto le particelle possono poi essere facilmente disperse, variando il profilo dell'energia repulsiva, sfruttando l'agitazione del sistema o aumentando lo spessore del doppio strato elettrico.

1.5.2 Stabilizzazione sterica

Da lungo tempo è noto come l'aggiunta di alcuni biopolimeri di origine naturale quali la gelatina produca una stabilizzazione dei sistemi colloidali. L'esempio più antico riguarda probabilmente l'uso della gomma naturale da parte dei Cinesi e degli antichi Egizi nella preparazione degli inchiostri. L'azione stabilizzante dei polimeri fu attribuita alla formazione di uno strato protettivo della sostanza attorno alle particelle del colloide, che ne impedisce la flocculazione, il fenomeno è detto di protezione. Strati adsorbiti possono di fatto influenzare le forze interparticellari in due modi distinti: in primo luogo influenzano le forze di Van der Waals fra le particelle; in secondo luogo possono dare origine a barriere repulsive dovute all'ingombro dato dalle grandi dimensioni delle molecole adsorbite sulla superficie (stabilizzazione sterica).

1.5.3 Stabilizzazione elettrostatica. Il potenziale zeta (ζ)

Sulla base delle considerazioni effettuate a proposito della stabilità dei colloidi è possibile concludere che l'interazione particellare può essere controllata variando la carica superficiale e la risultante energia potenziale. In particolare un aumento della carica superficiale contribuisce ad aumentare la repulsione tra particelle contribuendo a stabilizzare il sistema (stabilizzazione elettrostatica).

Il potenziale zeta viene definito come il potenziale collocato sul piano di scorrimento (slipping plane) di una particella che si muove all'interno di una soluzione^[56].

A fronte di una carica superficiale delle particelle esisterà sempre in sospensione una carica uguale ed opposta per rispettare l'elettroneutralità : l'insieme delle due cariche costituisce il doppio strato elettrico (figura 1.21).

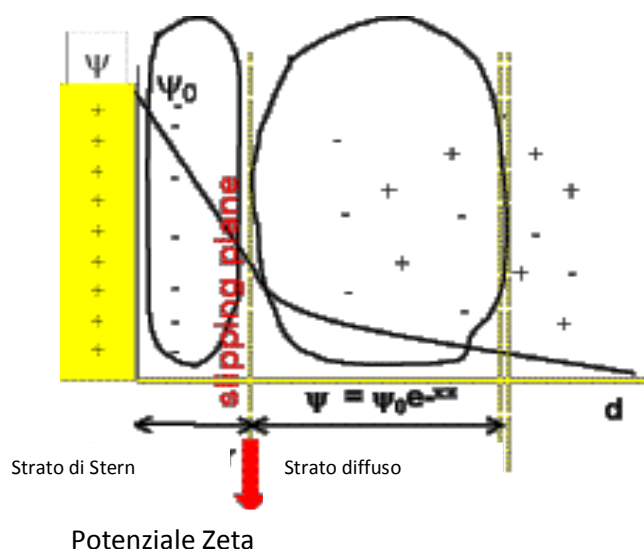


Fig. 1.21 Rappresentazione schematica del doppio strato elettrico.

In particolare, il doppio strato elettrico è diviso in una zona limitrofa alla superficie, dove vi è un'elevata concentrazione di contro ioni e dove risiedono gli eventuali ioni adsorbiti (strato di Stern), e in una zona in cui vi è una concentrazione molto

inferiore di contro ioni insieme a co-ioni entrambi liberi di muoversi con il resto della soluzione (strato diffuso).

All'interno dello strato diffuso gli ioni fluiscono insieme con il resto della soluzione pur conservando una configurazione stazionaria. Il profilo del potenziale superficiale ψ_0 , all'interno del doppio strato elettrico, è quello di una brusca diminuzione all'interno dello strato di Stern e di una diminuzione di tipo esponenziale, dipendente solo dalla distanza rispetto alla superficie all'interno dello strato diffuso. Siccome l'interazione tra particelle e quindi la stabilità della sospensione, è governata dalla parte diffusa del doppio strato, il potenziale Ψ_d , calcolato all'inizio dello strato diffuso, gioca un ruolo molto importante nella stabilizzazione elettrostatica del sistema colloidale e viene utilizzato nella teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) per il calcolo dell'energia repulsiva. La conoscenza della carica superficiale e quindi il calcolo del potenziale Ψ_d è molto difficile, pertanto si ricorre alla misurazione di potenziali che siano correlabili con Ψ_d . Un potenziale correlabile con Ψ_d è appunto il potenziale zeta.

Sulla base della teoria DLVO, una sospensione colloidale risulta stabile se il suo potenziale zeta è maggiore, in valore assoluto, di 30-40 mV.

1.5.4 Fattori da cui dipende il potenziale

Dal momento che la particella si muove insieme con la sfera di ioni strettamente interagenti con essa, il potenziale zeta dipende dalla carica superficiale e dall'effetto di schermo generato dagli ioni limitrofi. Per questi motivi il potenziale zeta di particelle di un solido disperse in un mezzo acquoso dipende:

- dall'aggiunta di determinati ioni, chimicamente interagenti con la superficie, ovvero dalla concentrazione di ioni che possono far parte della superficie stessa o aver reagito chimicamente con essa (ad esempio polielettroliti, specie organiche assorbite dagli ioni di ossidi), specie specificatamente adsorbite;
- dalla variazione di pH nella sospensione: in base alla presenza di ioni H^+ o ioni OH^- in soluzione;

- dalla forza ionica della soluzione, che influenza lo spessore del doppio strato elettrico: una diminuzione della concentrazione di elettrolita porta ad una diminuzione del doppio strato con una conseguente variazione del potenziale. Tanto più è elevata la concentrazione degli ioni in soluzione, tanto più compresso risulta il doppio strato elettrico, tanto più basso risulta il potenziale. Le dispersioni organiche possiedono un doppio strato elettrico più spesso, con un maggior valore di potenziale.

1.5.5 Misurazione

Il potenziale ζ viene anche definito potenziale elettrocinetico perché si ricava misurando gli effetti elettrocinetici generati dal movimento indotto di particelle cariche in sospensione. Tali effetti si differenziano per il modo in cui viene generato tale moto e sono comunque correlati alla mobilità delle particelle a cui è correlato il potenziale zeta.

Per più di cent'anni, il potenziale zeta è stato misurato tramite l'uso dell'elettroforesi; nelle misure elettroforetiche si utilizza un dispositivo consistente in una cella cilindrica contenente il campione, all'estremità della quale sono ubicati i due elettrodi. Fra tali elettrodi viene mantenuta una differenza di potenziale. Le particelle cariche si muovono verso l'elettrodo appropriato, e la loro velocità, misurata ed espressa per intensità di campo (V/E), rappresenta la mobilità delle particelle. Tale tecnica presenta problemi di riproducibilità ed è applicabile solo a sospensioni relativamente diluite, con contenuto di solido inferiore allo 0,01 % vol.

Per le misure di mobilità in sospensioni molto concentrate è utilizzata una tecnica gravimetrica: la sospensione da esaminare viene collocata in una cella costituita da due compartimenti con un orifizio fra l'uno e l'altro. La cella è fatta in modo da consentire la rimozione di una porzione per la pesatura. Dopo che si è provveduto alla pesatura della sospensione nella parte in esame, prima della prova, la cella viene assemblata e una corrente fatta passare attraverso di essa. L'effetto che si ottiene è il passaggio attraverso l'orifizio delle particelle che presentano una certa mobilità elettroforetica. È così possibile determinare la massa di materiale passata attraverso l'orifizio e calcolare la mobilità elettroforetica.

La tecnica elettroacustica, invece, sfrutta la misurazione di uno degli effetti elettrocinetici, ovvero la generazione di un'onda acustica da parte del movimento di particelle cariche sottoposte ad un campo elettrico. L'ampiezza dell'onda dipende dall'entità delle cariche sulla superficie delle particelle, dalla concentrazione delle particelle e dall'ampiezza del campo elettrico.

1.5.6 La spettroscopia elettroacustica

La spettroscopia elettroacustica è basata sull'interazione di onde ultrasoniche e campi elettrici con particelle colloidali cariche.

Con la misura elettroacustica, applicando un campo elettrico ad una sospensione, è possibile misurare la risultante risposta acustica ESA, (electronic sonic amplitude), mentre applicando un campo ultrasonico è possibile misurare la risultante risposta elettrica CVP, (colloid vibration potential); entrambi gli effetti sono rilevabili se il sistema è costituito da particelle cariche con densità diversa da quella del mezzo disperdente; tali risposte sono poi correlate al potenziale zeta tramite modelli matematici.

Il vantaggio principale della tecnica elettroacustica rispetto alle tecniche elettrocinetiche convenzionali è che consente di esaminare le proprietà colloidali di sospensioni acquose e organiche o anche per sistemi dispersi concentrati opachi, per i quali non sono utilizzabili le convenzionali tecniche ottiche. I segnali ESA sono rivelabili in sospensione con un contenuto in solido fino al 20 vol. % e sono altamente riproducibili a parità di concentrazione, temperatura e condizioni di dispersione.

1.5.7 Controllo della stabilità della sospensione

Le particelle disperse in soluzione esercitano sempre fra loro un'attrazione dovuta alle forze di Van der Waals, tuttavia risultano stabilmente disperse solo se si respingono con una forza repulsiva maggiore di quella di Van der Waals. È possibile modificare la carica superficiale delle particelle rendendo la sospensione

più o meno stabile agendo sulle forze repulsive che possono essere di tipo elettrostatico o di tipo sterico.

Le superfici e quindi le forze superficiali sono modificabili tramite l'impiego di tensioattivi. È possibile avere diversi tipi di stabilizzazione:

- 1) stabilizzazione elettrostatica. All'interfase solido/liquido si ha una ridistribuzione di carica che può avvenire attraverso diversi meccanismi (Fig. 1.24):
- 2) adsorbimento selettivo alla superficie solida di uno degli ioni presenti nella soluzione o, in generale, adsorbimento di ioni di carica opposta;
- 3) differente dissoluzione di ioni di carica opposta di un reticolo cristallino;
- 4) dissociazione superficiale di gruppi ionici;
- 5) reazione della superficie con il solvente (per esempio la reazione di idrolisi)

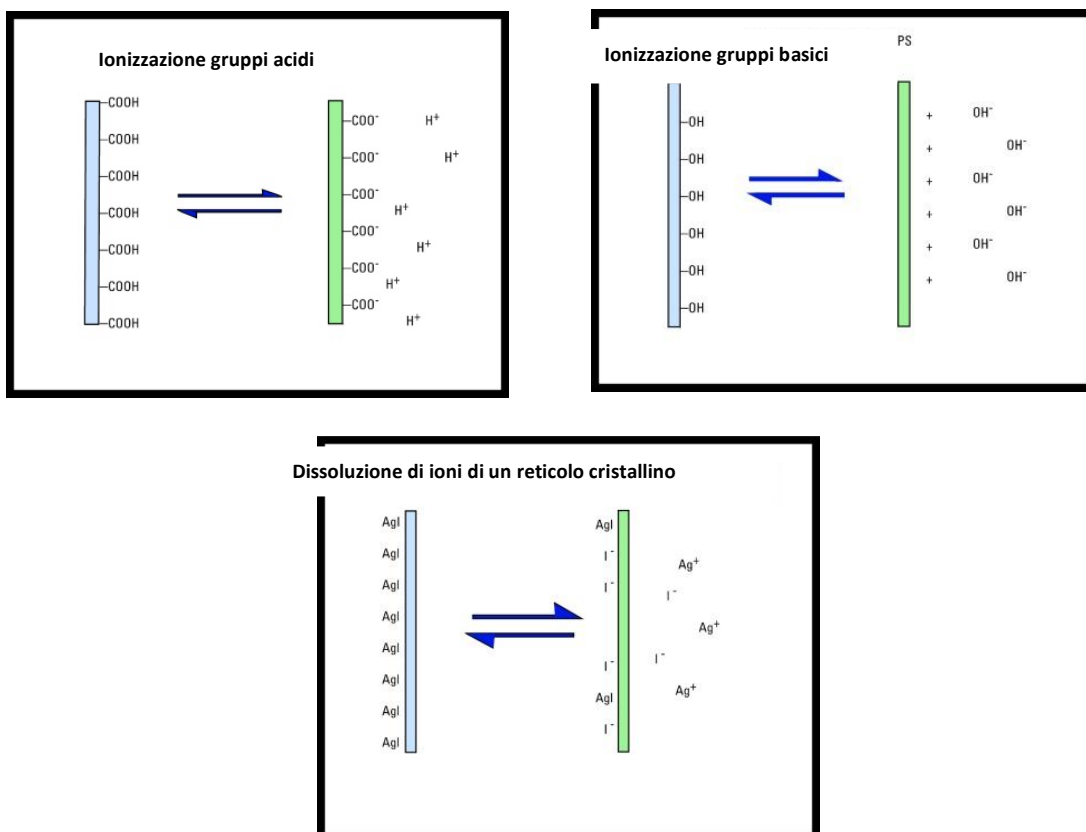


Fig. 1.24 Esempio di alcuni casi di stabilizzazione elettrostatica all'interfaccia solido/liquido

- 6) stabilizzazione sterica. Si parla di repulsione sterica quando le particelle si respingono in quanto sono state ricoperte per adsorbimento o per via chimica, da molecole in genere a lunga catena idrocarburica, che si ancorano alla superficie della particella ed estendono parte della catena nel mezzo disperdente in cui la catena stessa è solubile;
- 7) stabilizzazione elettrosterica. Le suddette particelle sono stabilizzate da polielettroliti, attraverso l'azione combinata di fenomeni elettrostatici e sterici. L'adsorbimento di molecole cariche sulla superficie delle particelle ceramiche ne modifica la carica superficiale e conseguentemente il potenziale zeta e crea un ingombro sterico che ne ostacola l'aggregazione. Nell'industria ceramica vengono per lo più utilizzati come stabilizzanti i polielettroliti grazie alla loro maggiore efficacia nel prevenire la flocculazione (Figura 1.25).

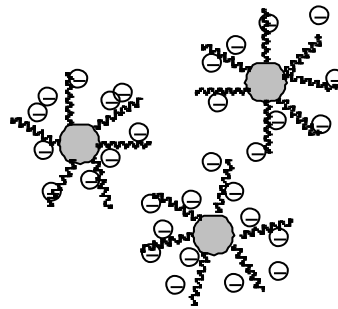


Fig. 1.25 *Repulsioni steriche/elettrostatiche di un disperdente poliacrilato*

Capitolo 2. Scopo e parte sperimentale

2.1. Scopo

Il lavoro oggetto di questa tesi è rivolto alla sintesi e alla caratterizzazione di strutture composite costituite da un dominio di biossido di titanio ed uno di ossido di ferro con un interlayer di ossido di silicio da utilizzare come fotocatalizzatori per la depurazione di acque. Tale sistema composito consente di coniugare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio con le proprietà magnetiche degli ossidi di ferro e 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.

Alcuni potenziali vantaggi di sistemi ibridi $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ possono essere individuati, per esempio, nella possibilità di: (a) realizzare catalizzatori bi-funzionali; (b) recuperare (per poter, quindi, agevolmente riciclare), tramite applicazione di un campo magnetico esterno, il TiO_2 utilizzato in attività fotodegradative di interesse ambientale e/o sintetico; (c) modulare le proprietà magnetiche tramite l'eterogiunzione con TiO_2 ; (d) sfruttare simultaneamente la specifica chimica superficiale dei due materiali per preparare nanoparticelle con una distribuzione asimmetrica di gruppi funzionali (per es. per coniugare biomolecole e/o facilitare la deposizione selettiva di altri materiali).

Lavori recenti hanno dimostrato l'utilità dei fotocatalizzatori magnetici; ad esempio strutture core-shell $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, di dimensioni intorno ai 50 nm, sintetizzate in ambiente acquoso sono state utilizzate per scopi prettamente analitici come la separazione di alcuni fosfopeptidi derivanti dalla digestione di proteine. Nanoeterostrutture mesoporose di ossido di ferro e ossido di titanio, (intorno ai 100 nm) preparate per via sonochimica, sono state testate come catalizzatori per

l'ossidazione del cicloesano in condizioni blande, dando rese maggiori rispetto a quelle ottenute con solo ossido di titanio.

Lo strato di SiO_2 intermedio tra il TiO_2 e il Fe_2O_3 , si rende necessario per il mantenimento dell'attività fotocatalitica del TiO_2 : l'ossido di titanio grazie alla creazione di una lacuna elettronica dopo l'irraggiamento con luce d'opportuna energia, è in grado di generare, in presenza di ossigeno e acqua, dei radicali $\text{OH}\cdot$ e degli anioni superossidi come O_2^- ; la magnetite messa a diretto contatto con la titania cederebbe i propri elettroni a questa interrompendo così il processo che porta alla formazione delle specie ossidanti e riducenti responsabili della disgregazione delle specie organiche in soluzione.

Per ottenere un materiale composito efficace nella catalisi è necessario che siano rispettate le seguenti condizioni : (a) buona aderenza tra catalizzatore e supporto; (b) attività del catalizzatore invariata in seguito al processo di deposizione.

La prima è fondamentale, se si vuole evitare il distacco del catalizzatore nel corso del processo fotocatalitico, dovuto a possibili interazioni meccaniche o chimiche tra le particelle del catalizzatore e la soluzione all'interno del reattore; la seconda richiede che il processo di rivestimento del supporto con il catalizzatore non causi [59].

- variazioni dell'energia delle bande nella struttura elettronica del TiO_2 a causa dei legami che si instaurano con il supporto o tra le particelle di piccole dimensioni;
- alterazione della struttura cristallina del catalizzatore a seguito del trattamento termico effettuato per fissarlo sul supporto;
- diminuzione dell'attività catalitica sull'area superficiale del catalizzatore dovuta all'agglomerazione tra le particelle dello stesso;
- diminuzione dell'attività catalitica a causa di particelle di catalizzatore intrappolate all'interno dei micropori del supporto.

In letteratura, sono riportate diverse tecniche di sintesi che prevedono anche la possibilità di controllare le dimensioni delle etero strutture. Le tecniche più usate sono:

- **Sol-gel**
- **Langmuir-Blodgett**

Nella tecnica sol-gel un *sol*, una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido evolve, attraverso un processo di idrolisi e polimerizzazione, fino a formare un *gel*, cioè una macromolecola che si estende attraverso tutta la soluzione. Processi di essiccamento e trattamenti termici trasformano successivamente il *gel* in un ossido ceramico.

Gli step principali di questa sintesi sono:

1. Preparazione del *sol* mediante idrolisi controllata di un precursore del titanio. In genere si utilizzano degli alcossidi di titanio, molto reattivi per la presenza dei gruppi OR, che fungono da elettrondonatori stabilizzando il metallo nel suo stato di ossidazione più alto, ed essendo molto elettronegativi, lo rendono disponibile ad un attacco nucleofilo;
2. Condensazione di molecole parzialmente o totalmente idrolizzate. La condensazione, così come la fase di idrolisi, possono essere catalizzate da sostanze acide o basiche. La catalisi acida consente la protonazione dei gruppi OH terminali, conferendo loro una carica positiva che li trasforma in buoni gruppi uscenti. Questa catalisi, porta principalmente alla formazione di strutture più lunghe e meno ramificate. La catalisi basica, invece, favorisce la deprotonazione del gruppo ossidrilico con la creazione del gruppo Ti-O- fortemente nucleofilo, dando origine preferibilmente a catene corte e molto ramificate;
3. Policondensazione con formazione di particelle colloidali di grosse dimensioni, che danno la formazione di un polimero Ti-O-Ti. Le dimensioni delle particelle dipendono dal pH e dal rapporto [acqua]/[alcossido];

4. Gelificazione con formazione di una struttura tridimensionale, con legami e proprietà determinate dalle dimensioni delle particelle, proprietà che si estendono ai legami presenti all'interno del gel. Il *gel* a differenza del *sol* reagisce elasticamente ad una sollecitazione di tipo meccanico;
5. Deposizione del gel su un particolare supporto, che può avvenire secondo due metodologie diverse:
 - *Dip coating*: in cui un substrato mobile viene immerso in una soluzione liquida in condizioni di temperatura e pressione estremamente controllate, e poi estratto con una velocità ben definita.
 - *Spin coating*: in cui si fa gocciolare la soluzione sul substrato, tenuto in rotazione ad una velocità controllata e costante.
6. Trattamento termico finale, che permette l'evaporazione del solvente e la perfetta adesione del film sul supporto. La temperatura utilizzata nel trattamento termico, condiziona la fase cristallina in cui il catalizzatore si conforma.

La microstruttura ottenuta sia mediante metodo *Dip Coating* che *Spin Coating*, dipende dalle dimensioni e dal grado di reticolazione delle specie presenti in soluzione prima della deposizione e dalle relative velocità delle reazioni di condensazione ed evaporazione durante la deposizione stessa. Altri parametri che influenzano la morfologia e le caratteristiche del materiale finale sono legati al tipo di catalisi utilizzato e al rapporto [acqua]/[alossido].

Nella tecnica **Langmuir-Blodgett**, (LB) si ha inizialmente l'idrolisi di un opportuno precursore, e successiva crescita delle particelle TiO₂ colloidale in una soluzione organica. E' necessario un accurato controllo di alcune condizioni sperimentali quali la quantità di acqua, la temperatura e la presenza di un agente di capping per l'ottenimento di TiO₂ colloidale di dimensioni nanometriche. In seguito, il trasferimento di tali particelle sulla superficie del supporto viene condotta mediante il meccanismo dell'auto-organizzazione strato su strato tipico della tecnica. Tale deposizione avviene nelle condizioni di massima tensione

superficiale sostenibile dallo strato delle micelle che si ottiene diminuendo quanto più possibile l'area a disposizione per ogni molecola, evitando però il collasso dello stesso strato. Il rivestimento del supporto si ottiene per semplice adesione di vari strati del film gli uni sugli altri. Il film di catalizzatore così depositato viene sottoposto ad un trattamento termico a 300°C sotto flusso continuo di ossigeno, allo scopo di ottenere la completa degradazione del materiale organico, eventualmente presente, di modo da lasciare soltanto lo strato di TiO₂ nanostrutturato.

Oltre che dalle dimensioni, le proprietà delle nanoparticelle dipendono dalla loro forma (es. sfere, rods, tetrapodi, prismi, cubi, stelle, Figura 2.1), pertanto risulta importante esaminare i parametri sperimentali che la influenzano come la diversa energia tra le facce cristallografiche, l'adsorbimento selettivo di tensioattivi, il bilancio tra un regime di crescita controllato cineticamente o termodinamicamente.

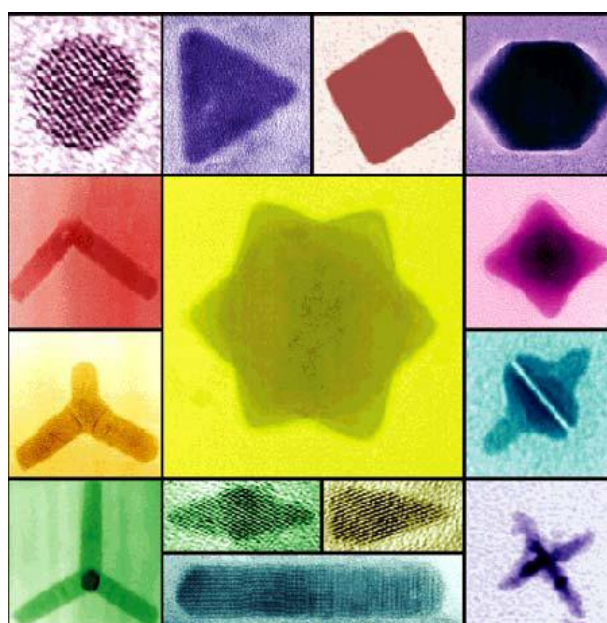


Figura 2.1 Galleria di immagini TEM di nanoparticelle inorganiche di varie forme sintetizzate chimicamente

Le difficoltà che si presentano nella sintesi di un materiale nano strutturato composito, per via chimica, quali:

- le condizioni operative (temperatura, pressione, agitazione del sistema, concertazione dei reagenti e loro purezze, atmosfera inerte, tempi di reazione);
- i parametri chimici fisici (intese come energie superficiali, energie di sistema ecc.) da gestire;
- lo “scale up” a livello industriale, inteso sia in termini di rese che in termini di pericolosità visto l’impegno di sostanze tossiche o infiammabili.

ci hanno portato a provare un approccio di sintesi che prevede l’impiego di sospensioni colloidali “nano” già presenti sul mercato (eccezion fatta per la magnetite) e la formazione di diversi layer sfruttando l’attrazione elettrostatica tra materiali con carica superficiale opposta; è possibile quindi parlare di approccio colloidale.

2.2 Le materie prime.

La magnetite è stata acquistata direttamente in fase solida dalla Sigma Aldrich con queste caratteristiche:

Purezza	> 98% con tracce di metalli basici
Forma	Nanopolvere sferica
Diametro	< 50nm al 95%
Area superficiale	> 60 m ² /g
Temperatura di fusione	1538 °C
Densità	4,8-5,1 g/ml
Colore	Nero

Tab 2.1 *Proprietà magnetite*

L'ossido di silicio è stato acquistato direttamente in sospensione nanometrica colloidale dalla Grace Division con, con il nome commerciale di Ludox HS-40[®] con queste caratteristiche:

Forma	Colloidale
Diametro	~ 50nm
Concentrazione	40% wt
Area superficiale	~ 220 m ² /g
pH	9,8
Densità	1,3 g/ml
Colore	Bianco

Tab 2.2 *Proprietà silice*

Mentre l'ossido di titanio è stato acquistato direttamente in sospensione nanometrica colloidale dalla Colorobbia con le seguenti caratteristiche:

Forma	Colloidale
Diametro	~ 50nm
Concentrazione	6% wt
pH	< 2
Viscosità	1,6*10 ⁻³ g/s·cm
Colore	Bianco

Tab 2.3 *Proprietà titania batch acido*

Forma	Colloidale
Diametro	~ 50nm
Concentrazione	6% wt
pH	~ 6
Viscosità	$1,6 \cdot 10^{-3}$ g/s·cm
Colore	Bianco

Tab 2.4 *Proprietà titania batch definito neutro*

Poiché di questi materiali non venivano fornite molte informazioni, è stato necessario effettuare delle caratterizzazioni, soprattutto per quanto riguarda le caratteristiche di carica superficiale e del punto isoelettrico delle soluzioni.

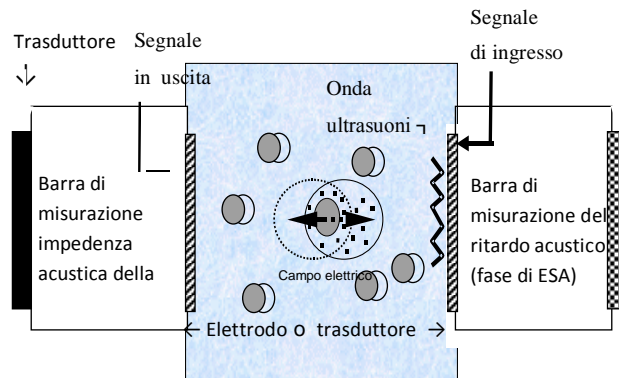
2.3 strumentazioni

2.3.1 L'Acoustosizer

Acoustosizer I

L'Acoustosizer è lo strumento che, sfruttando la teoria elettroacustica, consente di stimare la carica di particelle colloidali disperse in mezzo continuo, in un intervallo di dimensioni compreso tra 0.1 e 10 μm con concentrazioni volumetriche da 1 a 15/20 vol %. L'Acoustosizer applica un campo elettrico alternato di 13 frequenze diverse comprese tra 0.3 e 15 MHz e misura i risultanti segnali ESA (vedi paragrafo 1.5), rappresentati da un set di 13 numeri complessi, uno per ciascuna frequenza applicata, che costituiscono lo spettro ESA. La risposta ESA è generata dal movimento oscillante delle particelle sottoposte al campo elettrico. In particolare il periodico sfasamento tra il movimento delle particelle e quello della nuvola ionica che le circonda, dovuto alla differenza di densità tra particelle e il

mezzo disperdente, genera l'onda ultrasonica chiamata appunto ESA, la cui pressione sugli elettrodi è convertita da un trasduttore piezoelettrico in segnale elettrico (figura 2.2)



SEGNALE DI INGRESSO: CAMPO ELETTRICO ALTERNATO



GRANDEZZA SPERIMENTALE MISURATA: — SPETTRO MOBILITÀ'

DINAMICA (μd)



SPETTRO ESA



TEORIA DI O' BRIEN SULLA MOBILITÀ' DINAMICA



INFORMAZIONI SUL POTENZIALE ζ E LA
DISTRIBUZIONE DELLE DIMENSIONI DELLE PARTICELLE

Fig. 2.2 Schema di funzionamento dell'Acoustosizer.

È stato dimostrato che l'ampiezza del segnale piezoelettrico è proporzionale alla mobilità dinamica μ_d delle particelle, per una sospensione di qualsiasi concentrazione, secondo l'equazione riportata in seguito, dove ω , è la frequenza del campo applicato, $A(\omega)$, un fattore strumentale, Φ , la frazione volumetrica della particelle, $\Delta\rho$, la differenza di densità tra le particelle e il mezzo disperdente (densità $\rho_p - \rho$), Z_s e Z_g le impedenze acustiche della sospensione e del trasduttore e $\langle \mu_d \rangle$ la mobilità dinamica media.

$$ESA(\omega) = A(\omega) \Phi \Delta\rho/\rho \langle \mu_d \rangle Z_s / Z_g + Z_g$$

La mobilità dinamica è un numero complesso legato al movimento delle particelle che viene descritta dalla equazione:

$$\mu_d = V/E(2 \omega\pi\Delta t)$$

secondo un modulo (V/E) che corrisponde al rapporto tra velocità elettroforetica delle particelle e la forza del campo elettrico applicato e un argomento ($2 \omega\pi\Delta t$) che rappresenta lo sfasamento tra il campo elettrico applicato e la generazione del segnale dovuto all'inerzia al moto delle particelle (ritardo Δt).

Se si trascura lo sfasamento, la mobilità dinamica si riduce al rapporto V/E che è per definizione la mobilità elettroforetica μ_e . La formula che lega la mobilità elettroforetica al potenziale ζ è la formula di Smoluchowski ($\mu_e = \epsilon\zeta/\eta$) e il potenziale ricavato da misure elettroforetiche prende il nome di potenziale ζ di Smoluchowski; ϵ e η sono rispettivamente la costante dielettrica e la viscosità del mezzo disperdente.

La mobilità dinamica, invece, è relazionata al potenziale ζ e alle dimensioni delle particelle secondo l'equazione

$$\mu_d = 2\varepsilon \zeta / 3\eta G(\omega a^2 / \nu) [1 + f(\lambda, \varepsilon_p / \varepsilon, \omega)]$$

nel caso di un sistema diluito (conc < 5 % in volume) di particelle sferiche con un sottile doppio strato elettrico; ε e η sono rispettivamente la costante dielettrica e la viscosità del mezzo disperdente, a , il raggio delle particelle, ν ($= \eta/\rho$), la viscosità cinematica, G , una funzione complessa delle dimensioni delle particelle e della frequenza angolare ω , ε_p , la costante dielettrica della particella, f , una funzione complessa del fattore λ , del rapporto $\varepsilon_p / \varepsilon$ (dove ε_p è la costante dielettrica delle particelle ed ε quella del mezzo disperdente) e della frequenza angolare ω . Il fattore λ riflette la conducibilità all'interno del doppio strato, misurando il rapporto tra la conducibilità superficiale e quella del resto della soluzione.

Per la maggior parte dei colloidi inorganici, la costante dielettrica è piccola rispetto al mezzo disperdente ed il fattore λ trascurabile. In questi casi la funzione f si riduce a $1/2$ e l'equazione precedente si semplifica nel seguente modo:

$$\mu_d = \varepsilon \zeta / \eta G(\omega a^2 / \nu) = \mu_e G(\omega a^2 / \nu)$$

Dall'esame delle ultime due equazioni risulta chiaro che G è proprio il fattore correttivo della mobilità elettroforetica che tiene conto dell'inerzia delle particelle, G infatti riduce il modulo di μ_d e ne incrementa l'argomento al crescere della frequenza e delle dimensioni delle particelle. Ne consegue che dal valore della fase di μ_d si possono ricavare informazioni sul raggio delle particelle mentre dal modulo di μ_d un valore per il potenziale ζ . In particolare il software dell'Acoustosizer stabilisce una distribuzione logaritmica normale delle dimensioni delle particelle caratterizzata da un diametro medio d_{50} e da una deviazione standard σ . Una regressione matematica viene applicata per interpolare d_{50} , σ , il potenziale zeta, ed f in modo da avere la miglior corrispondenza tra lo spettro della

mobilità dinamica sperimentale e quello teorico sia per quanto ne riguarda il modulo che la fase.

Il parametro più attendibile che se ne ricava è sicuramente il potenziale zeta.

Se ci si sposta dalle condizioni di pseudo idealità, (sospensione stabilizzata, particelle sferiche, non interagenti tra loro) e ci si avvicina alla zona di pH in cui viene neutralizzata la carica superficiale delle particelle (intorno al punto isoelettrico), i presupposti su cui si basa l'ultima equazione non sono più validi per cui anche i valori dei parametri che, tramite tale equazione si possono ricavare, non sono più così attendibili. In questi casi si possono trascurare i valori relativi alle dimensioni delle particelle mentre si può stimare la carica ricavando il potenziale zeta dalla formula di Smoluchowski, utilizzando come valore di mobilità elettroforetica, il valore della mobilità dinamica calcolato dalla frequenza più bassa.

Dall'esame dello spettro ESA è pertanto possibile ricavare contemporaneamente informazioni sulla carica e sul diametro delle particelle in un intervallo tra 0.1 e 10 μm . Al di sotto di questo limite l'inerzia delle particelle risulta trascurabile per cui l'unico dato che si può ricavare è il potenziale zeta di Smoluchowski, al di sopra di questo limite il moto delle particelle è troppo piccolo per essere misurato.

Acoustosizer II

L'Acoustosizer II si basa sugli stessi principi dell'Acoustosizer, ma in più permette di effettuare misure anche su sistemi non polari, organici, caratterizzati da un doppio strato elettrico spesso.

Inoltre da quanto detto è facile capire che la stima della distribuzione granulometrica delle particelle risulta essere un punto necessario e delicato per la valutazione del potenziale zeta. Per questo motivo lo spettrometro elettroacustico di seconda generazione è stato dotato di un'altra tecnica, quella dell'attenuazione acustica, per determinare anche la distribuzione granulometrica. La tecnica affianca quella appena descritta basata sul segnale *ESA*. Si tratta di una tecnica acustica che misura l'attenuazione di un'onda di pressione che viene fatta passare

attraverso la sospensione. Dall'attenuazione di tale onda si determinano i parametri della distribuzione granulometrica che, anche in questo caso, viene assunta essere di tipo \log_{10} .

Il punto isoelettrico

Il punto isoelettrico, IEP (isoelectric point), rappresenta un importante parametro che caratterizza le sospensioni ovvero quel valore di pH o, per le sospensioni organiche, concentrazione di specie adsorbite, al quale il potenziale zeta si annulla. A tale valore di pH o di concentrazione non vi sono forze repulsive e le particelle tenderanno a flocculare. La regione di pH intorno al punto isoelettrico delimita, quindi, una zona in cui il potenziale zeta è a valori lontani dalla stabilità colloidale. Esso è un parametro caratteristico di ciascun ossido o sostanza organica.

L'IEP dipende dalla carica superficiale e dal contributo, sul potenziale zeta, che hanno le specie chimicamente adsorbite dalla sospensione.

A differenza del punto di carica zero (PZC) che è indipendente dalla concentrazione delle polveri, l'IEP può mostrare una dipendenza dalla concentrazione che è dovuta a fenomeni di adsorbimento superficiale.

2.3.2 Lo spray dryer

I campioni vengono sottoposti ad atomizzazione attraverso un processo di "spray drying". Il metodo prevede l'estrazione della polvere nanometrica attraverso un processo di essiccamento, costituito essenzialmente da quattro stadi consecutivi:

- I.* atomizzazione della soluzione acquosa allo stato di spray;
- II.* miscelazione dello spray e del mezzo essiccante (aria);
- III.* essiccamento dello spray;
- IV.* recupero del prodotto secco dall'aria umida.

Stadio I Atomizzazione della soluzione in spray

Lo stadio di atomizzazione deve creare uno spray che favorisca le condizioni di evaporazione ottimali al fine di ottenere un prodotto secco con le caratteristiche richieste. L'atomizzazione di un corpo liquido produce uno spray di gocce aventi un elevato rapporto superficie-massa. Dall'evaporazione dell'umidità dello spray si ricava il prodotto secco con una distribuzione dimensionale delle particelle controllata, se si fissano le variabili di atomizzazione. Lo spray ideale consiste di tante gocce di uguali dimensioni, in tal modo i trasferimenti di massa e di calore e il tempo di essiccamento sono gli stessi per ogni goccia dello spray, ed è quindi possibile ottenere un prodotto secco con caratteristiche uniformi. In campo ceramico lo scopo è quello di ottenere una polvere costituita da particelle di piccole dimensioni e il più possibile uniformi. A tale scopo è necessario ottenere uno spray costituito da gocce piccole, con una bassa velocità di uscita che consenta un maggior tempo di residenza nella camera di essiccamento.

Stadio II Miscelazione dello spray e del mezzo essiccante

Il modo con cui i flussi dello spray atomizzato e dell'atmosfera essiccante entrano in contatto, determina il grado di evaporazione dello spray, il tempo di permanenza delle gocce in aria calda e l'estensione delle perdite di prodotto per impaccamento alle pareti della camera. Per il processo di spray drying è quindi molto importante un controllo del moto della miscela spray-aria all'interno della camera al fine di prevedere la morfologia del prodotto secco. Il modo con cui lo spray entra in contatto con l'aria essiccante è determinato dalla posizione dell'atomizzatore rispetto all'entrata dell'aria. Sono possibili tre diverse configurazioni, come mostrato in figura 2.3:

1. i flussi dell'alimentazione e dell'aria passano attraverso la camera nella stessa direzione;
2. lo spray può entrare in contatto con l'aria con un flusso controcorrente dove l'aria e l'alimentazione entrano da parti opposte. Quest'ultima disposizione

permette le migliori prestazioni in termini di essiccamento e di utilizzo del calore, sottoponendo le particelle ad elevate temperature.

3. flusso misto (o a fontana) che incorpora entrambe le configurazioni, sia in equicorrente che in controcorrente.

In tutti i tre casi il moto dell'aria determina il grado di evaporazione influenzando il passaggio dello spray all'interno della zona essiccante, la concentrazione del prodotto e la frazione di particelle non completamente essiccate che possono rientrare nell'aria calda attorno all'aria dispersa.

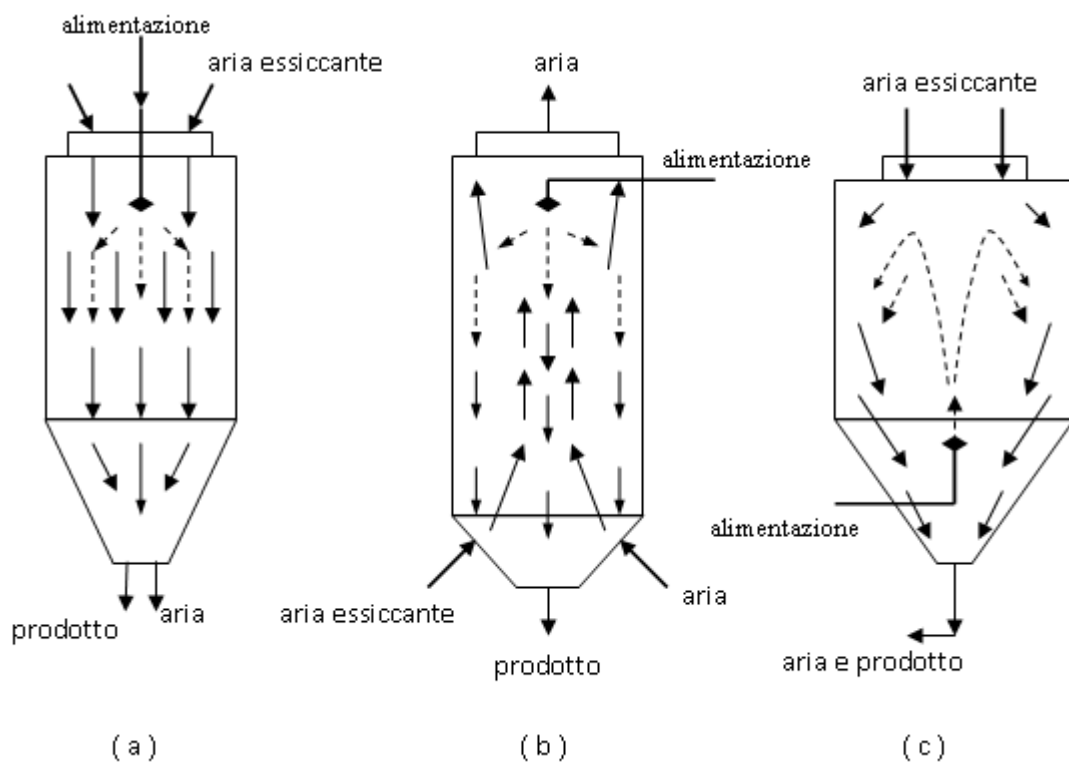


Fig 2.3 Disposizione dell'atomizzatore rispetto all'ingresso dell'aria nelle configurazioni: (a) equicorrente, (b) controcorrente e (c) flusso misto

Stadio III Essiccamento dello spray

Per essiccamento si intende il processo fisico che porta alla rimozione di acqua da una alimentazione fluida con il raggiungimento di uno stato completamente libero, o quasi, da vapore acqueo. La natura del solido disperso e il tipo di umidità presente determinano le caratteristiche dell'essiccamento. L'evaporazione del

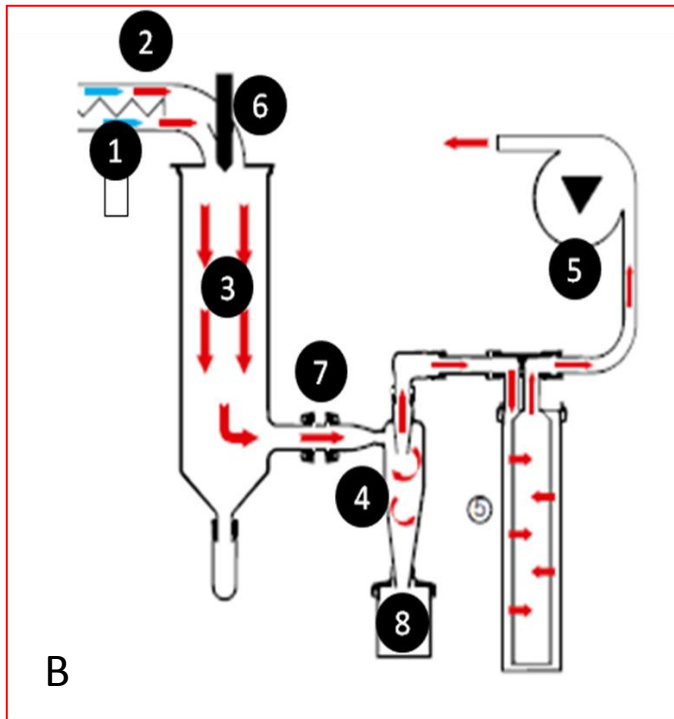
solvente dallo spray prevede il trasferimento simultaneo di massa e di calore. Le quantità di calore e di massa trasferiti dipendono da temperatura, umidità e proprietà di trasporto dell'aria che circonda ogni goccia, inoltre dipendono dal diametro della goccia e dalla velocità relativa tra spray e aria.

Stadio IV Recupero del prodotto secco dall'aria umida

Il quarto e ultimo stadio del processo di spray drying è la separazione del prodotto secco dall'aria. La separazione consiste nella rimozione del prodotto dal mezzo essiccante e deve essere economicamente vantaggiosa e portare ad un completo recupero del solido, anche delle particelle più volatili.

Lo spray-drying è stato realizzato nell'atomizzatore LAB PLANT SD-05 (bench scale, figura 2.4 a). Il sistema prevede l'applicazione di un ugello ad atomizzazione pneumatica a due fluidi configurabile sia in equicorrente (figura 2.4b) che in flusso misto.





- 1 Ingresso gas secco;
- 2 Resistenza termica riscaldante;
- 3 Flusso spray gas;
- 4 Ciclone;
- 5 Aspiratore;
- 6 Sensore temperatura, ingresso aria;
- 7 Sensore temperatura, uscita aria;
- 8 Raccoglitore prodotto finito.

Fig. 2.4 A) *Spray Dryer - SD Basic, Lab Plant, UK* B) *Spray dryer in equicorrente con atomizzatore pneumatico a due fluidi*

2.3.3 SEM

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo SEM dall'inglese *Scanning Electron Microscope*, è un tipo di microscopio elettronico che non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emessi anche gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio non è fisso ma viene fatto *scandire*: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere. L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), e deve essere

conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione dei secondari. La raccolta delle immagine SEM è fatta con strumentazione Leica, Cambridge Stereoscan 360, UK, coupled con un energy-dispersive X-ray spectrometer, EDX. I profili di distribuzione dei diametri medi delle particelle, sono stati ottenuti con l'ausilio di due programmi informatici quali: *Image J* dalla Research Services Branch (RSB) del National Institute of Mental Health (NIMH) , USA. e *Statistica* della CambridgeSoft Corporation.

2.3.4 TEM

Il microscopio elettronico a trasmissione, comunemente indicato con l'acronimo TEM dall'inglese transmission electron microscope, è un tipo di microscopio elettronico dove, gli elettroni che costituiscono il fascio, attraversano una sezione dove è stato creato precedentemente il *vuoto*, per poi passare completamente attraverso il campione. Questo tipo di microscopio è fornito, lungo l'asse elettroottico, di complessi sistemi che utilizzando la modificazione di campi elettrici e magnetici, sono in grado di pilotare gli elettroni attraverso "lenti" magnetiche necessarie ad allargare considerevolmente il fascio di elettroni già passati attraverso il campione per far sì che l'immagine risulti ingrandita. Il campione consiste in sezioni, come si è detto, molto sottili, appoggiate su di un piccolo dischetto in rame o nichel (del diametro di pochi millimetri) fenestrato di solito a rete ("retino") in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie senza interposizione di vetro (a differenza di quello che avviene nel microscopio ottico) che non sarebbe attraversato dagli elettroni. Questi ultimi infatti non possono attraversare materiali spessi.

Il fascio di elettroni colpisce uno schermo fluorescente (sensibile agli stessi) proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione di campione precedentemente attraversata. Questo microscopio fornisce le immagini in bianco e nero, però molte volte si osservano immagini colorate ottenute dopo elaborazione digitale successiva.

Le immagini TEM sono state ottenute con un microscopio elettronico a trasmissione Philips EM 208 operante a 100 KeV. I campioni per le misure, sono stati preparati depositando una goccia della sospensione delle particelle in acqua

o etanolo su una griglia di rame, rivestita di grafite (200 mesh) ed essicando poi il sistema sotto pompa da vuoto per due ore. Le fotografie TEM sono state elaborate con il software di analisi ed elaborazione delle immagini Image J.

2.3.5 Raman

Le analisi sono state condotte direttamente sulle polveri di magnetite e MST utilizzando uno spettrometro Raman Renishaw RM1000 accessorizzato con laser ad Ar+ (514.5nm) e laser a diodo (780.0 nm), microscopio LEICA DMLM, filtri edge per abbattere la radiazione Rayleigh, monocromatore 1200 lines/mm, detector CCD.

2.3.6 VSM

Il VSM è uno strumento, inventato nel 1959 da Simon Foner presso il Lincoln Laboratory del MIT (Figura 2.5) che permette di misurare il momento magnetico di un campione, in funzione di un campo magnetico esterno e della temperatura. Il campione viene magnetizzato da un campo magnetico esterno e quindi fatto vibrare grazie a una testa vibrante che sfrutta un dispositivo piezoelettrico. La vibrazione del campione genera una variazione nella tensione indotta nella bobina di rilevamento (pick up), tensione che è proporzionale al momento magnetico del campione, ma non dipende dalla forza del campo magnetico applicato. Un'opportuna configurazione delle bobine di rivelamento consente di eliminare i segnali non dovuti al momento del campione.

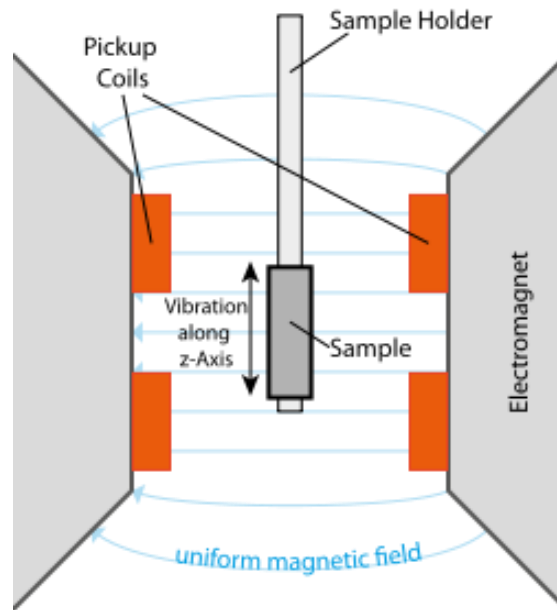


Fig. 2.5 Schema VSM

2.3.7 BET

L'analisi BET, l'acronimo derivato dagli inventori Brunauer, Emmett e Teller, permette di determinare un parametro di grande importanza per campioni solidi, soprattutto nel caso di catalizzatori, ovvero l'area superficiale specifica (SS). Tale parametro esprime il rapporto tra la superficie complessiva del catalizzatore e il peso dello stesso e viene solitamente espresso in m^2 / g (metri quadri di superficie su grammo di catalizzatore). La tecnica BET utilizza il principio dell'adsorbimento fisico di gas inerte (azoto) al variare del rapporto tra la pressione parziale dell'azoto e la sua tensione di vapore alla temperatura dell'azoto liquido. La tecnica può essere condotta in modo statico o dinamico. Opportune procedure di calcolo permettono anche di determinare la distribuzione dei pori nel campo della mesoporosità.

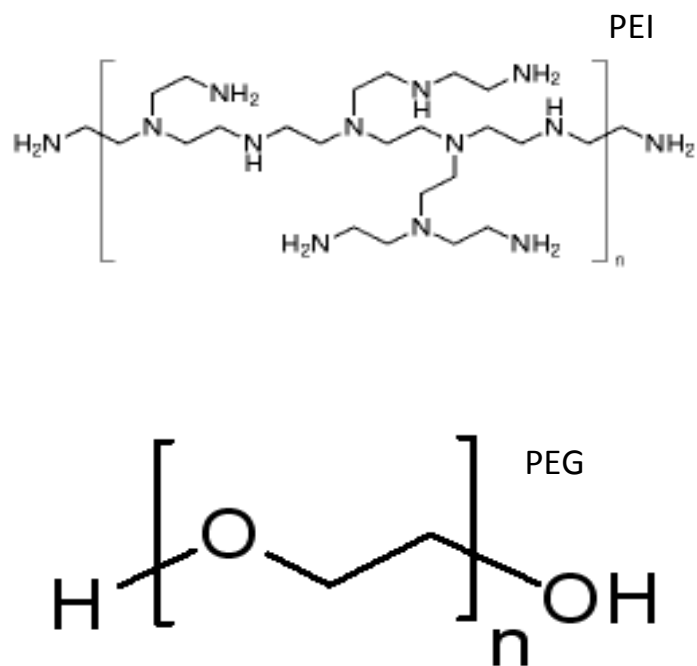
Lo strumento utilizzato per effettuare le misure di superficie specifica è il sorpty 1750 di Carlo Erba strumentazione, i gas utilizzati sono He e N_2 usati rispettivamente per la misura del bianco e per la misura stessa, svolte sotto vuoto a temperatura di -196°C e pressioni di 795 e 135 torr.

2.3.8 XRF

La spettrofotometria XRF (*X-ray fluorescence spectroscopy* o *X-ray fluorescence*) è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X. Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito a eccitazione (che può dare anche effetto fotoelettrico), che si ottiene tipicamente irraggiando il campione con raggi X e gamma ad alta energia. Esistono due principali tipologie di XRF: quello a dispersione di energia (EDXRF) e quello a dispersione di lunghezza d'onda (WDXRF); le misurazioni effettuate con strumentazione Axios Advacend della Panalytical con sorgente a raggi X ad anello di rodio a 4 kV utilizza questa seconda tipologia di dispersione per ottenere lo spettro. Con l'XRF l'analisi qualitativa è possibile mediante l'identificazione delle righe X caratteristiche di emissione di ogni elemento chimico, mentre l'analisi quantitativa richiede una opportuna elaborazione dei dati di intensità delle diverse righe X emesse correlati con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare.

2.4 Preparazione sospensione magnetite

Per preparare la sospensione colloidale di magnetite, si sono utilizzati due agenti disperdenti diversi: il PEG 600 (polietilenglicole, Fulka) e il PEI (polietilenimina Sigma Aldrich 50% w/v in H₂O) (schema 1). Il primo agisce come disperdente sterico e grazie alle sue lunghe catene lineari riesce a creare nell'intorno della nanoparticella un "ingombro" così da non farla aggregare alle altre; il secondo come disperdente cationico: la presenza di gruppi terminali NH₂ gli permette di strappare uno ione H⁺ all'acqua, dando origine a gruppi terminali NH₃⁺ che, sfruttando i doppietti elettronici disponibili della magnetite, si legano alle nanoparticelle creando una carica superficiale positiva su di esse ed evitando così l'aggregazione per repulsione elettrostatica (figura 2.5).



Schema 1. *Struttura del PEI e del PEG*

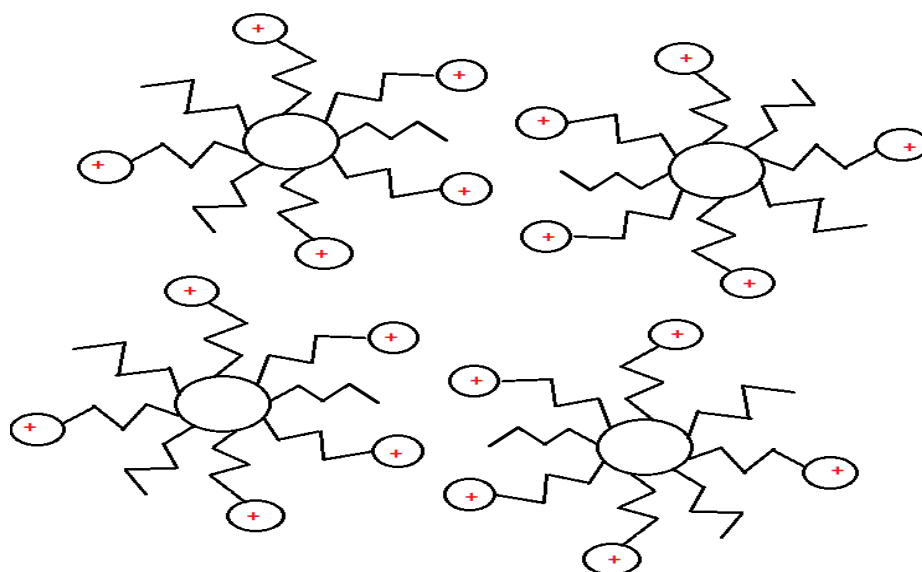


Fig 2.5 *Sistema colloidale magnetite/dispersanti*

Per studiare la stabilizzazione della magnetite in sospensione acquosa e valutare la quantità di PEI da aggiungere per rendere stabile il sistema, si sono eseguite delle titolazioni all'acoustosizer (batch da 100 ml, agitatore a 150 rpm), usando come titolante una soluzione acquosa di PEI al 2,5% w/w e osservando la

variazione del potenziale Z al variare delle aggiunte di PEI o del pH della sospensione (Figure 2.6 - 2.8) .

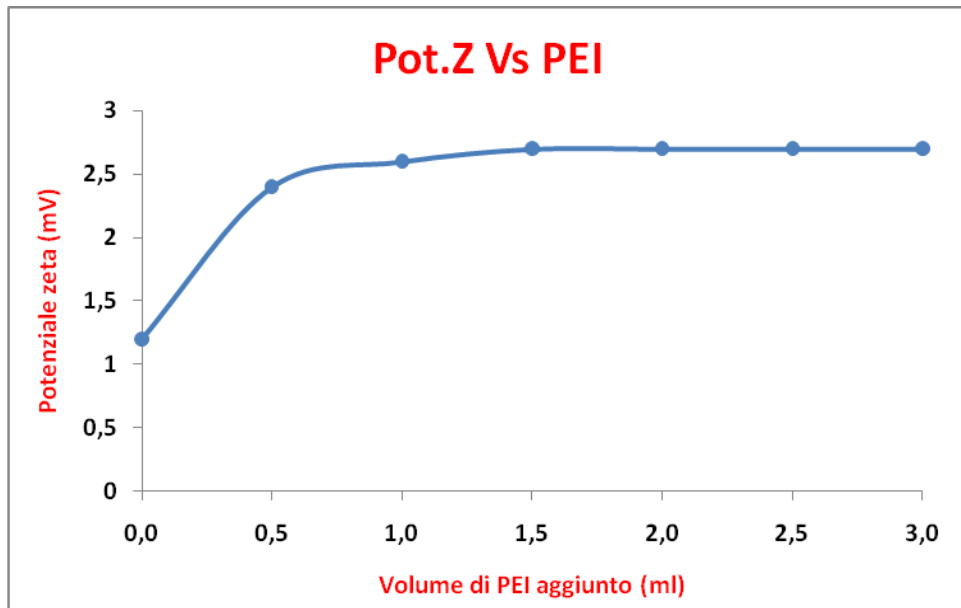


Fig.2.6 Grafico Pot.Z Vs Volume PEI aggiunto alla sospensione acquosa di magnetite

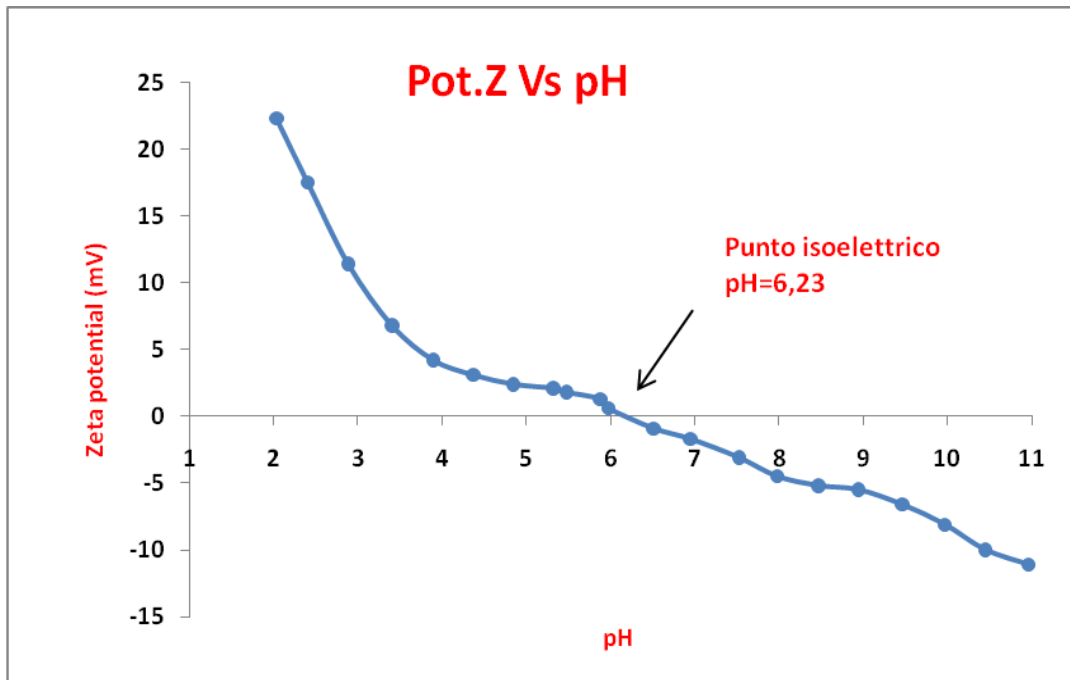


Fig. 2.7 Grafico Pot.Z Vs pH sospensione acquosa magnetite

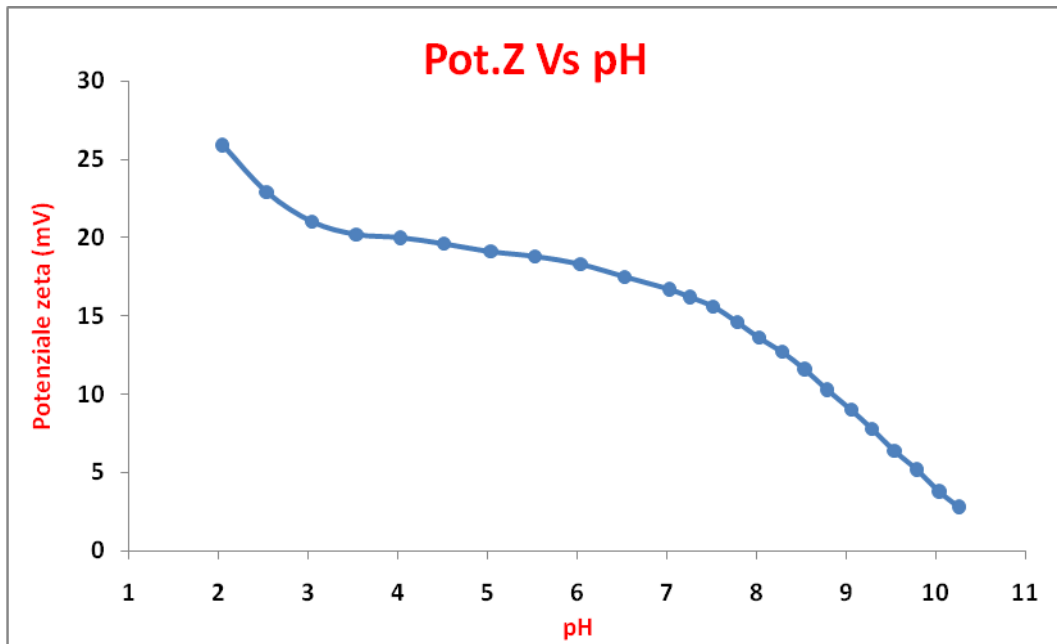


Fig. 2.8 Grafico Pot.Z Vs pH della sospensione acquosa magnetite + 2ml PEI

Come si osserva in Fig. 2.6, il potenziale zeta massimo della sospensione di magnetite investigata, (Z circa 2,5 mV) si raggiunge con l'aggiunta di 1,5÷2 ml di PEI mentre un'ulteriore aggiunta di PEI non porta a significative variazioni. Pertanto si è deciso che il volume ottimale di PEI (soluzione al 2,5% w/w) da aggiungere per la preparazione della sospensione all'1% w/w di magnetite in tutte le preparazioni successive è di 2ml.

Confrontando i grafici riportati in Fig. 2.7 e 2.8 relativi alla variazione del potenziale Z in funzione del pH in assenza o presenza del PEI, si nota come l'aggiunta di quest'ultimo provochi uno spostamento del punto isoelettrico (e quindi del pH di stabilità) da pH = 6,23 a pH > 10. Questo comporta che il sistema magnetite in acqua presenti una "maggiore" carica positiva superficiale in un intervallo di pH più ampio, parametro importante per la successiva deposizione del primo strato di silice.

Al contrario, le analisi condotte con il disperdente anionico Acumer 9420® della Dow in sospensione acquosa al 5% w/w, ha portato a scarsi risultati e pertanto si è deciso di non impiegarlo nelle preparazioni successive.

Per valutare quanto PEG aggiungere alla sospensione di magnetite si sono condotti esperimenti simili al precedente, utilizzando una sospensione acquosa di magnetite all'1% ed una soluzione acquosa di PEG600 all'1% w/w (Fig 2.9 e 2.10)

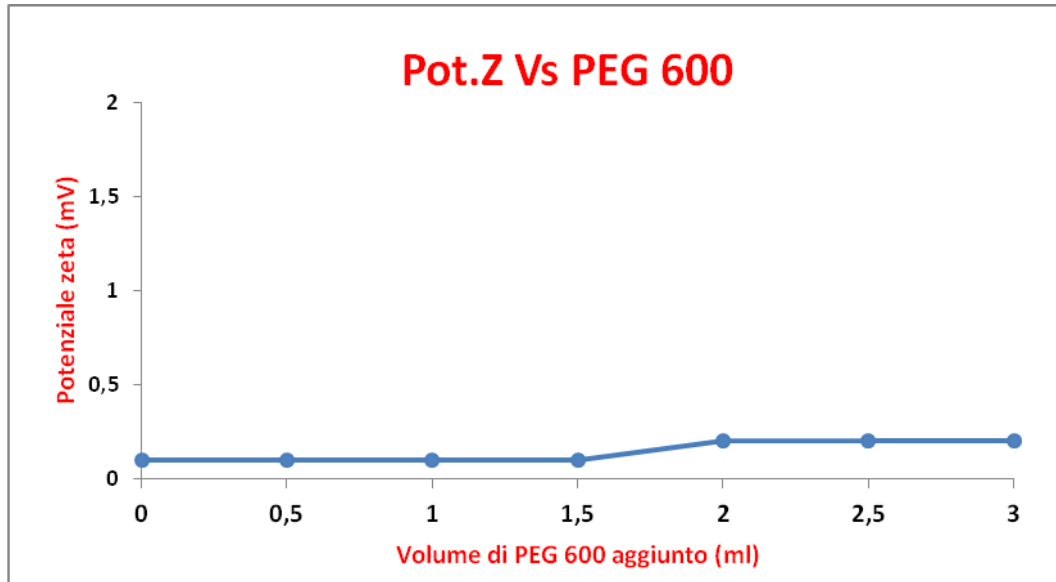


Fig.2.9 Grafico Pot.Z Vs Volume PEG600 aggiunto alla sospensione acquosa di magnetite

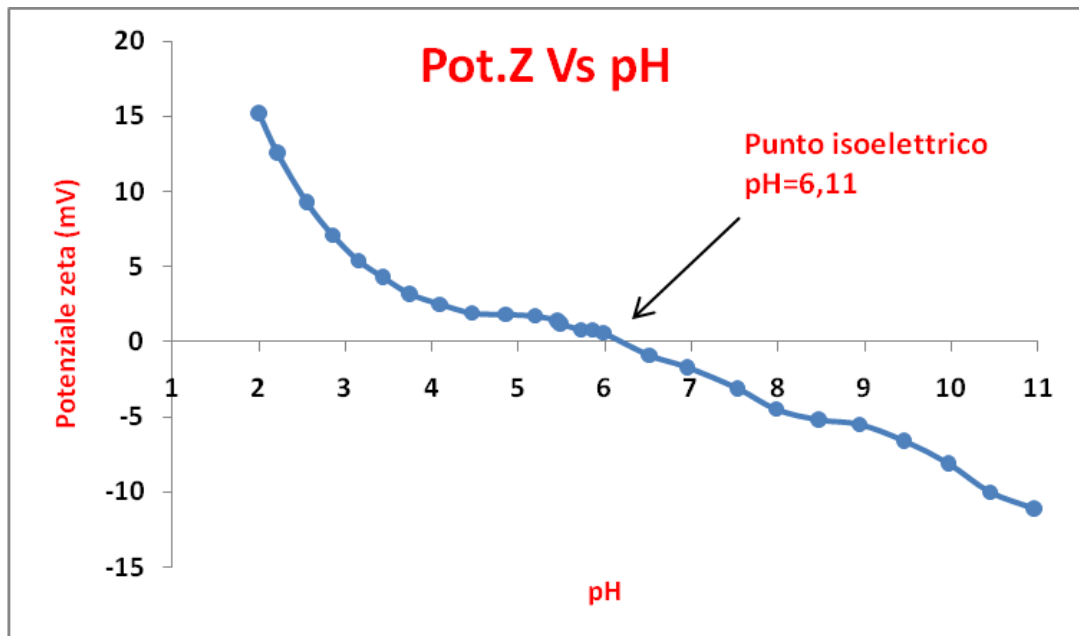


Fig. 2.10 Grafico Pot.Z Vs pH della sospensione acquosa magnetite + 2ml PEG

L'analisi delle Fig. 2.9 e 2.10, conferma come l'aggiunta del PEG (tensioattivo non ionico), non porti nessuna variazione del potenziale zeta così come del punto isoelettrico della sospensione. Il PEG infatti, agisce come disperdente sterico. Il suo effetto è stato dunque valutato in modo qualitativo, lasciando la sospensione di magnetite e 2 ml di PEG al 1% w/w a riposo per un paio di giorni senza sistema di agitazione. La sospensione è rimasta di colore bruno, con pochissimo corpo di fondo, a dimostrazione del fatto che le nanoparticelle di magnetite raggiungono con PEG un buon grado di stabilizzazione, senza evidenti fenomeni di aggregazione e sedimentazione.

Alla luce dei risultati ottenuti, la sospensione di magnetite all'1% w/w è stata preparata nel seguente modo: ad 1 g di magnetite si aggiungono 2ml di PEI al 2,5% w/w e 2 ml di PEG 600 all'1% w/w, si lascia il tutto in agitazione al ball milling con 10 sfere di zirconia del diametro di 5 cm per 30 minuti, dopo di che si aggiunge acqua ultrapura sino ad un peso finale di 100 g e si lascia in agitazione al ball milling per 3 ore e mezza. Il punto isoelettrico di tale sospensione è a pH = 10.24, come riportato in figura 2.11.

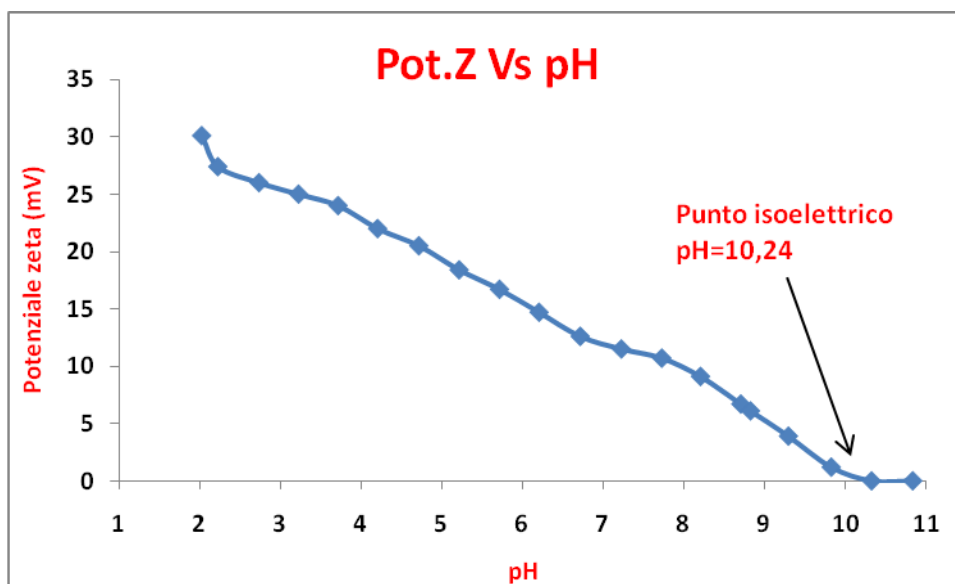


Fig 2.11 Grafico Pot.Z Vs pH della sospensione acquosa magnetite + 2ml PEG 600 + 2ml PEI

Impiegando l'acoustosizer si è fatta una prima stima del diametro delle nanoparticelle di magnetite che, come visibile dalla figura 2.12, risulta compreso tra i 50 ed i 60 nm

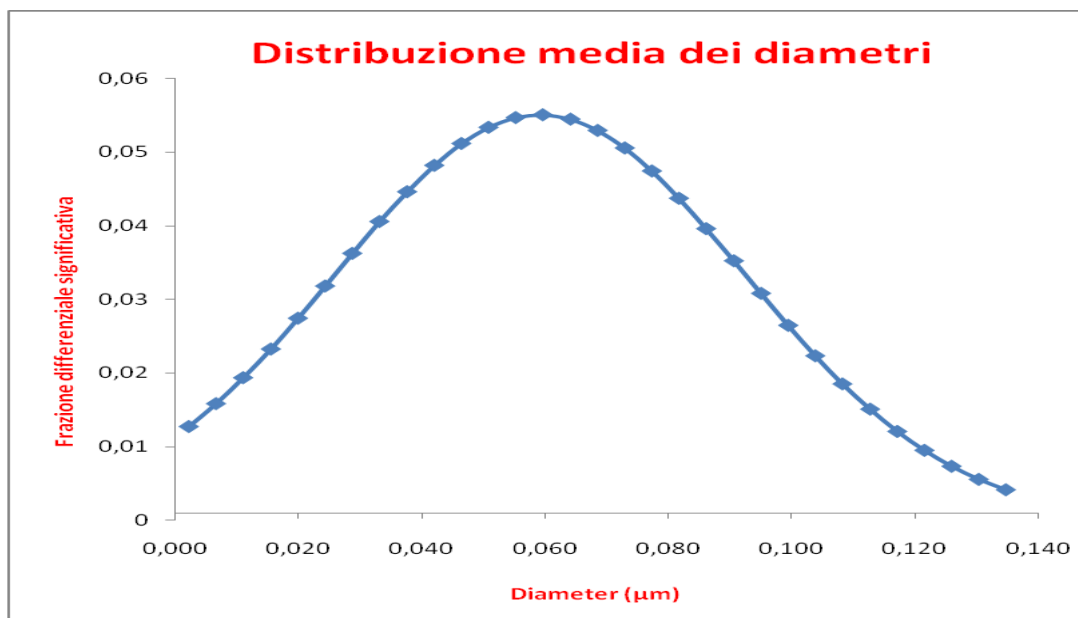


Fig 2.12 Distribuzione media dei diametri in scala logaritmica da acoustosizer

2.5 Scelta sospensione titania

Come descritto nel paragrafo 2.2 le sospensioni nanometriche di ossido di titanio utilizzate sono di due tipi e si differenziano per il pH: una acida (pH<2 denominata NAMA07_HCl_P904) e l'altra neutralizzata (pH ~ 6 denominata NAMA07N_HCl_1101). Per valutare quale fosse la più adatta ai nostri fini, si è eseguito un test di "attività" fotocatalitica su quattro campioni: acido, neutro, acido filtrato, neutro filtrato; la micro-filtrazione, eseguita con filtri da 250 dalton e tre lavaggi con 200 ml di acqua ultrapure, ciascuno sotto agitazione e flusso d'azoto, serve a eliminare eventuali residui di sintesi (tensioattivi, disperdenti, reagenti in eccesso). I campioni sono stati essiccati con la tecnica dello spray-drying successivamente impiegata anche per la preparazione delle strutture composite a partire dalle sospensioni precedentemente ottimizzate. Le sospensioni sono state

atomizzate in equicorrente, scegliendo opportuni valori per le variabili operative (tab. 2.5) all'interno di un intervallo di prova definito, e rimarranno invariati per tutte le prove successive.

Variabile operativa		Valore fissato
Portata alimentazione	(ml/h)	480
Portata fluido essiccante	(m ³ /h)	50
Pressione fluido atomizzante	(bar)	1,8
Temperatura fluido essiccante	(°C)	200
Diametro ugello	(mm)	0,5

Tab. 2.5 *Parametri operativi spray dry.*

2.5.1 Test fotocatalitici

L'efficacia della fotodegradazione di inquinanti organici in matrici acquose, è stata monitorata tramite spettroscopia di assorbimento UV-Vis. Sfruttando il massimo di assorbimento di una specie organica scelta opportunamente come target e la correlazione lineare tra l'intensità dell'assorbimento e la concentrazione della sostanza a cui l'assorbimento è attribuibile grazie alla legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon * b * c$$

dove c sta per concentrazione in mol/L, b in cm è la lunghezza del cammino ottico percorso dal raggio incidente all'interno del campione e ε coefficiente di estinzione molare in $\frac{L}{mol \cdot cm}$ proprietà caratteristica di ogni sostanza.

Come molecola target, è stato scelto il Rosso Metile (acido 2-[4-(dimetilammino)fenil-azo]benzoico Fig 2.13), un colorante organico appartenente alla famiglia degli azo-composti. La molecola è costituita da due anelli benzenici uniti da un ponte azoico e funzionalizzati rispettivamente con un gruppo carbossilico in 2 e con un gruppo dimetilamminico in 4'.

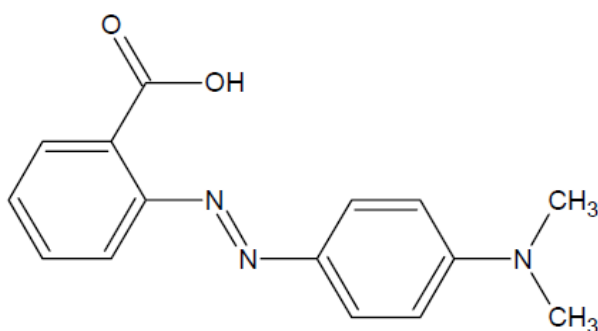


Fig 2.13 *Struttura Rosso Metile*

Il Rosso Metile è sovente usato come indicatore di pH: a pH più acidi di 4,2 la soluzione del colorante si presenta di colore rosso intenso quasi viola, mentre quando il pH passa a valori più basici di 6,2 vira al colore giallo. Quindi il Rosso Metile presenterà uno spettro di assorbimento (Fig 2.14) che dipende dal pH della soluzione in cui si trova disciolto. A pH acido lo spettro si presenta con il massimo di assorbimento a 526 nm attribuibile alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del gruppo dimetilamminico elettrondatore, ed un altro picco molto meno intenso a 294 nm relativo alle transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ dell'anello aromatico. A pH basico lo spettro varia, con entrambi i picchi che si spostano a lunghezze d'onda inferiori e con il picco più intenso molto più livellato rispetto allo spettro a pH acido.

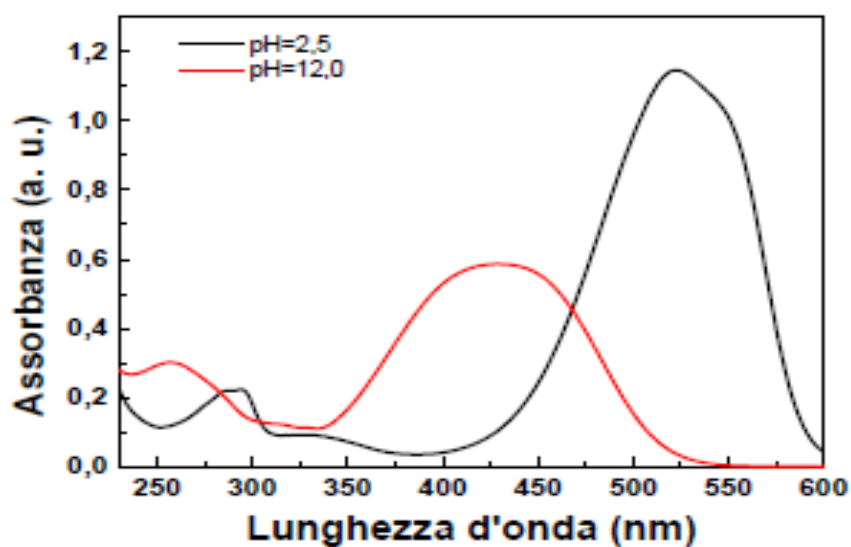


Fig. 2.14 *Spettro di assorbimento Rosso Metile*

Analisi HPLC-MS riportate in letteratura^[62], effettuate su soluzioni di Rosso Metile degradate con nano particelle colloidali di TiO_2 a pH acido hanno evidenziato la presenza di una serie di prodotti di degradazione:

prodotto	formula di struttura
1	
2	
3	
4	
5	
6	

Tab 2.6 *Strutture chimiche proposte di sottoprodotti identificati durante la degradazione del colorante Rosso Metile*

Le strutture di tali prodotti, mostrate in Tabella 2.6 suggeriscono due possibili meccanismi di degradazione. Il primo, prevede la rottura omolitica del legame tra l'azoto amminico e i gruppi metilici attraverso una fotolisi diretta di uno o entrambi i legami con la formazione dei prodotti 1 e 2 della tabella 2.6. Il secondo meccanismo invece, prevede l'azione diretta dei radicali ossidrilici generati nei vari processi, che vanno ad attaccare l'anello benzenico del Rosso Metile, portando alla formazione di sottoprodotti mono o poli-ossidrilati (3, 4, 5 e 6). L'attacco dei radicali ossidrilici porta alla fine all'apertura dell'anello con la conseguente completa mineralizzazione del colorante.

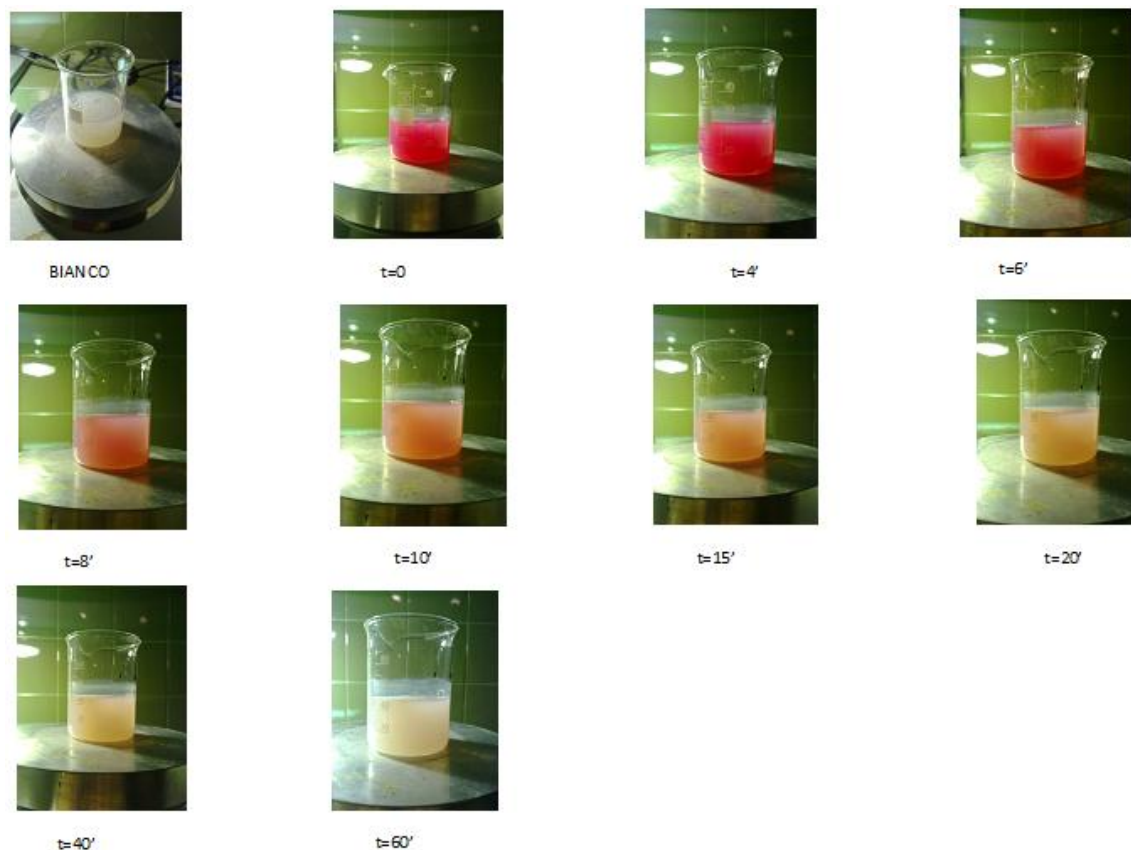
Il Rosso Metile è molto più solubile in etanolo piuttosto che in acqua, pertanto si è preparata inizialmente una soluzione madre il Rosso Metile in etanolo con concentrazione di 1000 pm, da cui, per diluzione con acqua 1:10 viene preparata

una soluzione idroalcolica a 100 pm dalla quale si preleverà direttamente il volume fisso da impiegare nelle diverse prove (batch).

Il test catalitico consiste nella preparazione di un batch da 50 ml, nel quale vengono introdotti 4 ml di rosso metile (concentrazione finale di 8 ppm), ossido di titanio allo 0,025% w/w (0,0125 g) e 46 ml di acqua ultrapura; il tutto viene irradiato sotto lampada UV (Omsra da 300 W) per una ora con campionamenti a tempi diversi (schema 2.2). La degradazione del rosso metile e quindi la scomparsa di colore del batch, viene seguita misurando a tempi prefissati l'assorbanza con uno spettrofotometro da banco monoraggio 300÷800 nm modello S-22 della Boeco (Fig 2.15). Le diverse λ di analisi sono state scelte opportunamente in funzione del pH dei campioni analizzati: la titania acida ha un colore di batch rosso magenta con $\lambda_{\max} = 526$ nm; quella neutra ha un colore arancio con $\lambda_{\max} = 434$ nm.



Fig 2.15 *Attrezzatura per test catalitici*



Schema 2.2 Fotografie del batch a diversi tempi di esposizione a lampada UV

Poiché si lavora in catalisi eterogenea, si viene a creare un problema di scattering durante la misura di assorbanza: la titania atomizzata, interferisce sul passaggio dell'onda monocromatica che viene deflessa (ovvero cambia traiettoria) a causa della collisione con le particelle presenti nel batch, andando così ad inficiare sul valore di assorbanza. In letteratura esistono molte equazioni quantistiche (Rayleigh, Mie, Thomson, Coulomb) che permettono di valutare e definire questo fenomeno; tuttavia questo non era uno degli obiettivi di questa tesi pertanto il problema è stato in parte risolto utilizzando un bianco creato opportunamente con acqua ultrapura e titania, nella medesima concentrazione, ed effettuando con questo l'azzeramento strumentale: così da sottrarre al valore di assorbanza del composto organico quello dovuto allo scattering della presenza della titania in sospensione.

I profili di concentrazione e di efficienza d'abbattimento determinati con la seguente equazione (vedi Figura 2.16 e 2.17):

$$\eta = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100$$

permettono di individuare quale titania è la più efficace a degradare il rosso metile presente in soluzione, in un intervallo temporale di un ora; è stato fatta anche una prova in “bianco” preparando una soluzione di rosso di metile alla stessa concentrazione, in assenza di titania.

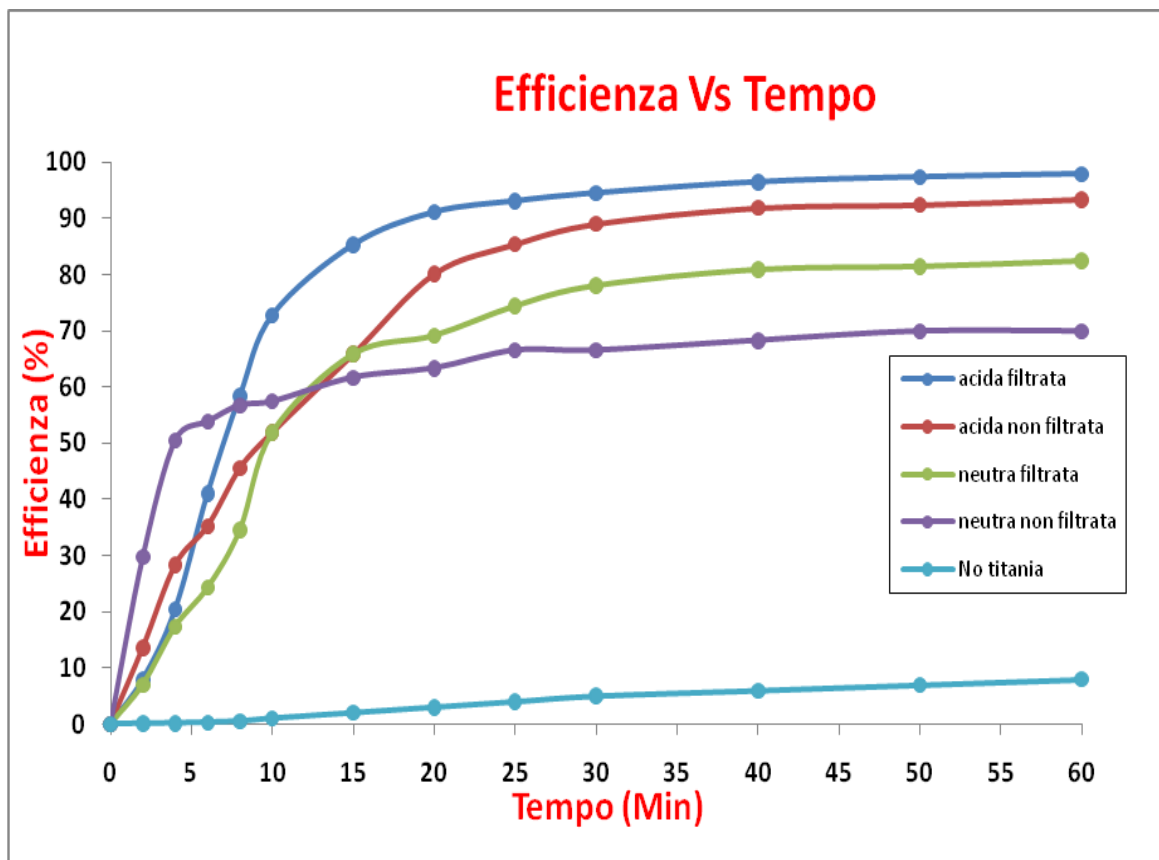


Fig 2.16 Grafico efficienza Vs tempo

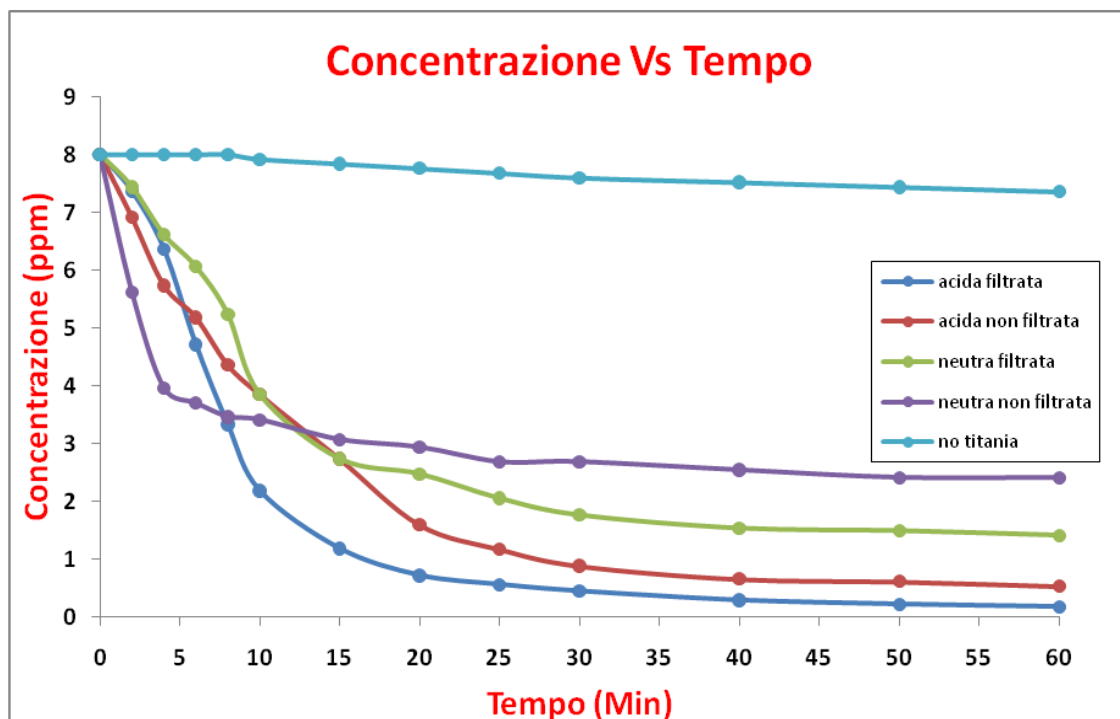


Fig 2.17 Grafico concentrazione residua Vs tempo

Come visibile dai grafici la titania più efficiente è quella acida, sia filtrata che non filtrata, che al termine dell'ora di esposizione riesce a degradare quasi completamente (circa 95 e 99%) gli 8 ppm di rosso di metile presente in soluzione. La titania neutra presenta un rush iniziale molto promettente entro i dieci minuti di esposizione: la neutra non filtrata raggiunge subito il 50% di abbattimento, valore però che poi raggiunge un plateau nell'intorno del 60% per tutto il restante tempo di esposizione. Il batch senza l'aggiunta di titania, presenta un 8% di abbattimento attribuibile probabilmente al riscaldamento causa irraggiamento UV.

Alla luce dei risultati ottenuti dai test di attività catalitica si è scelto di utilizzare la titania acida non filtrata, che anche se non è la più efficiente è quella che può essere utilizzata tal quale (senza operazioni di filtraggio e purificazione) facilitando così l'impiego e diminuendo il tempo necessario per la preparazione del composito MST.

2.6 Preparazione del composito MST (magnetite/silice/titania)

Le due sospensioni colloidali utilizzate: la ludox 40 e la titania acida NAMA07_HCl_P904, sono state investigate all'acoustosizer in termini di potenziale Z e punto isoelettrico, con le medesime condizioni descritte in precedenza per la magnetite (vedi Fig.2.18)

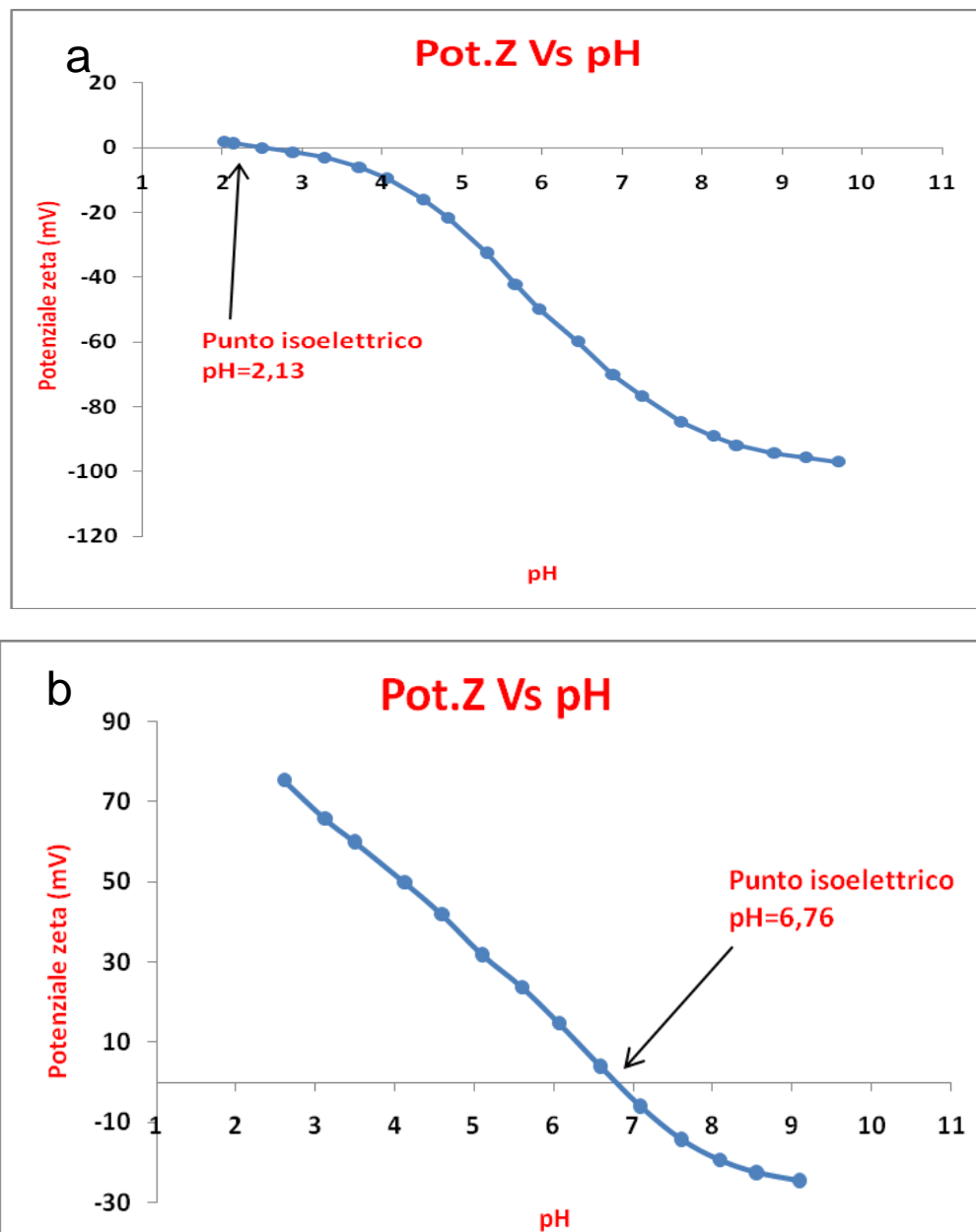


Fig. 2.18 a) Grafico Pot.Z Vs pH Ludox 40 3%w/w; b) Grafico Pot.Z Vs pH NAMA07_HCl_P904 3%w/w

Confrontando le curve Pot.Z Vs pH per le tre specie magnetite, titania e silice (Fig. 2.19) si osserva come esista un pH ottimale per la preparazione delle sospensioni: portandole a pH 4 si ottengono, infatti, i valori riportati in tabella 2.7.

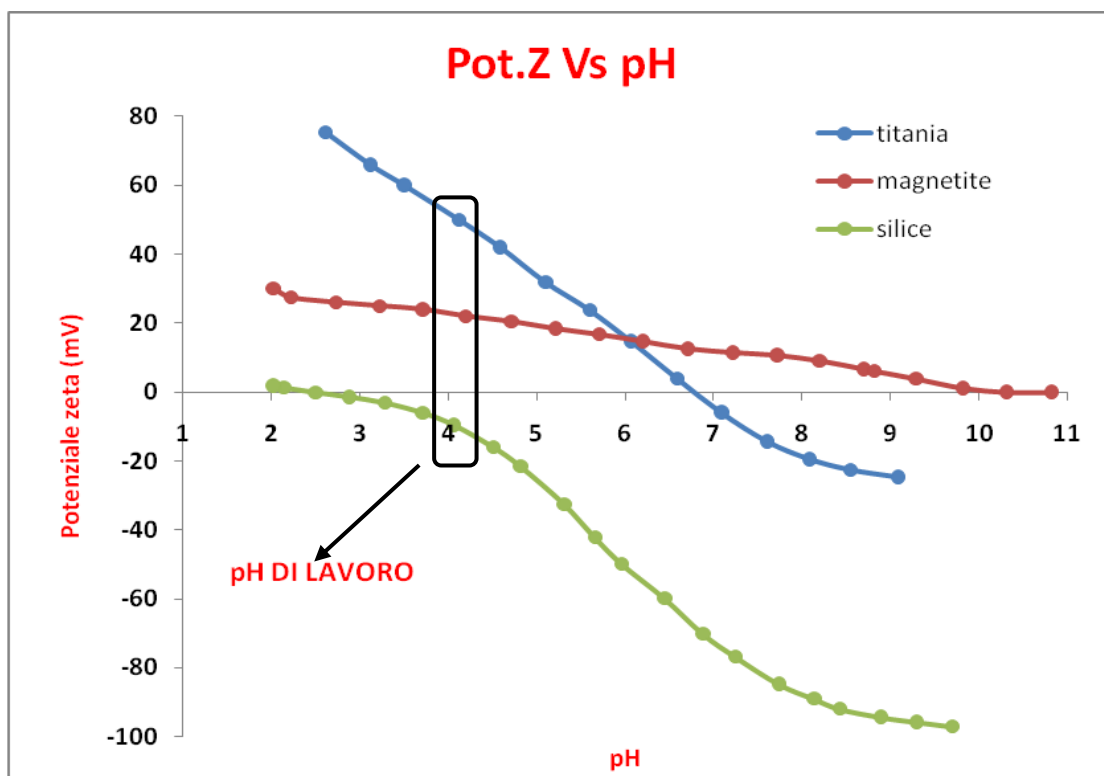


Fig. 2.19 Grafico Pot.Z Vs pH magnetite+PEI e PEG;silice e titania

pH=4	Fe_3O_4	SiO_2	TiO_2
Potenziale zeta (mV)	+ 22,5	- 5,2	+ 49,7

Tab 2.7 Potenziali Z delle sospensioni colloidali a pH=4

A questo pH, la magnetite risulta carica positivamente con un valore di potenziale abbastanza elevato che le permette di rimanere in sospensione in modo stabile, la silice invece ha un valore di potenziale di poco negativo che la fa essere instabile,

con la tendenza a precipitare, depositandosi per attrazione elettrostatica sulle particelle di magnetite; questa prima struttura denominata MS (magnetite/silice) avendo la silice nello strato più esterno, sarà carica negativa e quindi in grado di attirare la titania che a questo pH presenta un elevato valore positivo di potenziale zeta, andando così a completare la formazione del foto catalizzatore MST.

Poiché nessuno dei tre componenti si trova naturalmente a pH 4, è necessario aggiustare il pH al valore prescelto, prima di utilizzare le sospensioni, nel seguente modo:

- la sospensione di magnetite dopo l'aggiunta di PEI e PEG, presenta un pH di circa 8,5, va pertanto acidificata con alcune gocce di HCl 4M, il processo di acidificazione è monitorato in tempo reale con un pHmetro della Metrohm modello 827 pH lab / 230 V EU / con Unitrode fino al raggiungimento del pH richiesto;
- la Ludox 40 è già una sospensione colloidale, non si può pertanto cambiarne il pH con la semplice aggiunta di un acido o una base: ciò andrebbe ad influire negativamente sul sistema che gelificherebbe, diventando inutilizzabile. Pertanto la variazione di pH da 9,8 a 4,0 viene condotta effettuando uno scambio ionico su resina cationica (Dowex 50X8 della Sigma Aldrich), il processo di acidificazione è monitorato in tempo reale con un pHmetro;
- la NAMA07_HCl_P904 viene trattata anch'essa con resina a scambio anionico (Dowex 66 della Sigma Aldrich), portando il pH da <2,0 a 4,0.

Per la preparazione dell' MST si procede successivamente come segue:

- 1) Preparazione sospensione di magnetite con 1g di ossido di ferro, 2ml di PEI al 2,5%w/w, 2 ml di PEG 600 al 1% w/w il tutto portato ad un peso complessivo di 100g con acqua ultrapura; la miscela così preparata si lascia per quattro ore al ball milling con 10 sfere di zirconia dal diametro di 5 cm;

- 2) Al termine delle quattro ore alla miscela contenente la magnetite si aggiunge HCl per correggere il pH e 6,25 g di Ludox 40 al 40% w/w precedentemente portata a pH 4,0 con scambio su resina; la nuova miscela di MS viene lasciata al ball milling in agitazione per 12 ore;
- 3) A questo punto alla miscela di MS si aggiungono 81,25 g di NAMA07_HCl_P904 al 6%w/w, precedentemente portata a pH 4,0, la miscela, ora denominata MST, viene lasciata al ball milling in agitazione per 24 ore
- 4) L' MST si porta allo spray dryer per l'operazione di atomizzazione nelle condizioni operative elencate in tab 2.5 ottenendo così MST in polvere (Fig.2.20).

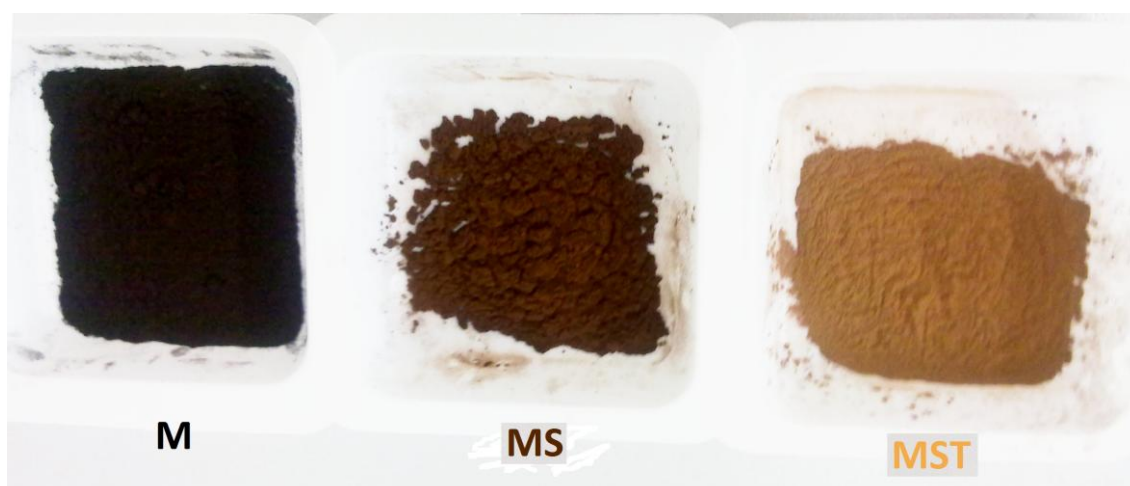


Fig 2.20 Magnetite, MS e MST dopo spray dry

Capitolo 3. Risultati

Preparato il foto catalizzatore, come illustrato nel capitolo 2, si procede alla sua caratterizzazione tramite tecniche d'analisi quali microscopie SEM e TEM, XRF, misure di porosità con la tecnica BET, misure magnetiche al VSM, test fotocatalitici e Raman.

3.1 Caratterizzazione SEM

L'indagine microscopica al SEM è stata finalizzata alla osservazione della morfologia delle particelle estratte dal nanosol e di verificare la consistenza e il grado di omogeneità del rivestimento.

I campioni (MS e MST) analizzati direttamente in polvere dopo lo spray drying, vengono depositati sul porta campione in alluminio con l'ausilio di un nastro adesivo di carbonio e vengono rivestiti con un sottile film di carbonio (sputtering) allo scopo di renderli conduttori .

Dalle immagini ottenute a diversi ingrandimenti (Fig. 3.1 relativa ai campioni MS e MST a X500), si può osservare come l'utilizzo della tecnica spray drying, permetta di ottenere delle particelle sferiche di diametro medio compreso tra i 5 e i 7 μm , caratterizzate da una alta superficie specifica (il valore reale determinato con analisi BET viene riportato in seguito). La superficie specifica è un parametro fondamentale quando si parla di catalizzatori: infatti maggiore è l'area superficiale del catalizzatore preparato, a parità di peso, maggiore sarà la sua azione catalitica.

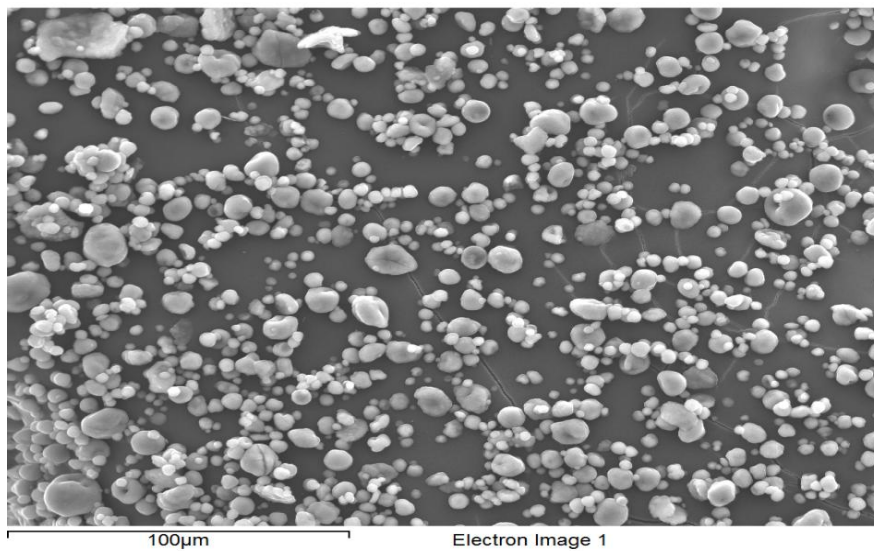
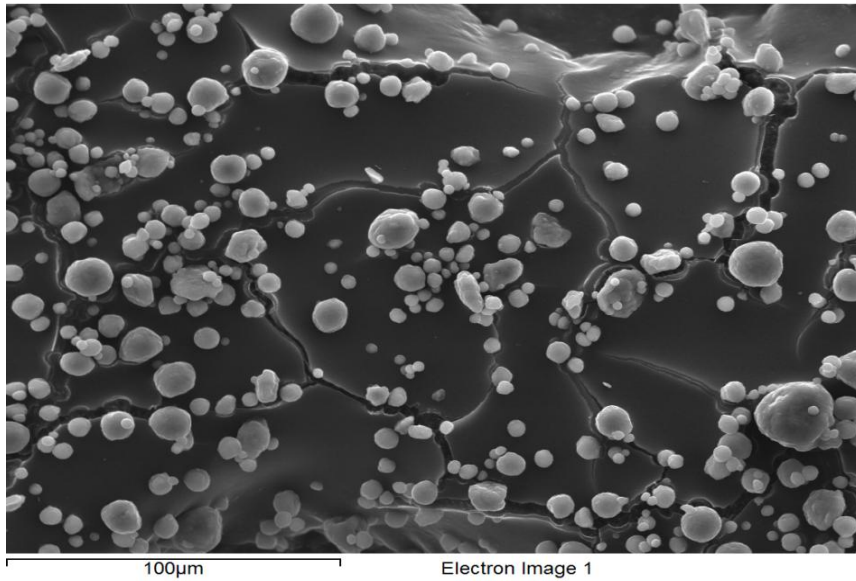


Fig 3.1 Immagini al SEM di: A) MS e B) MST x500

I profili di distribuzione dei diametri medi delle particelle, sono stati ottenuti con l'ausilio di due programmi informatici che permettono la rielaborazione digitale delle immagine, come riportato in figura 3.2

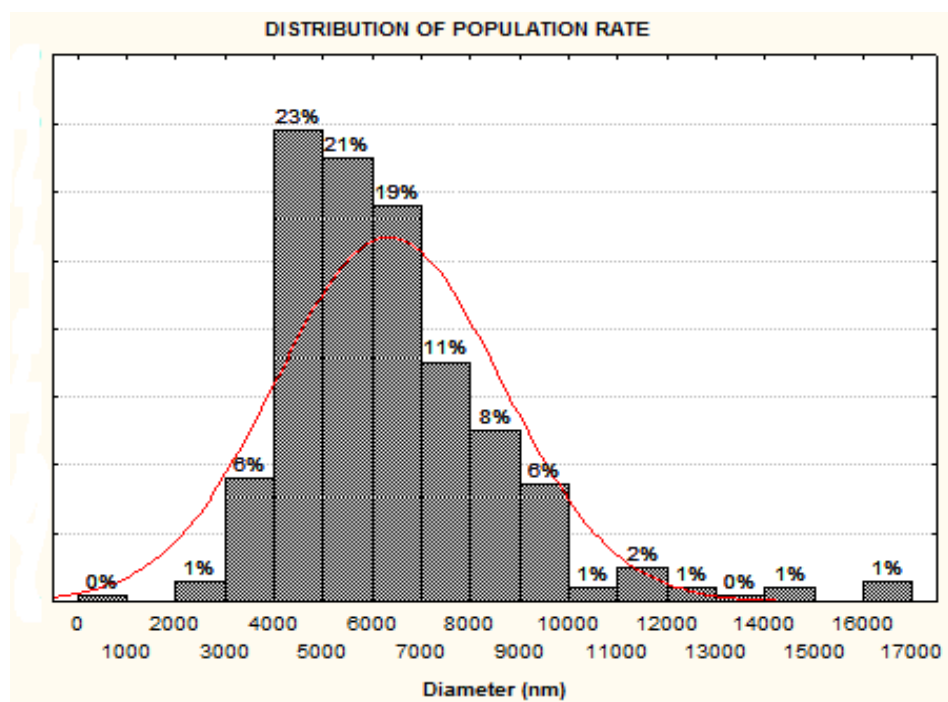
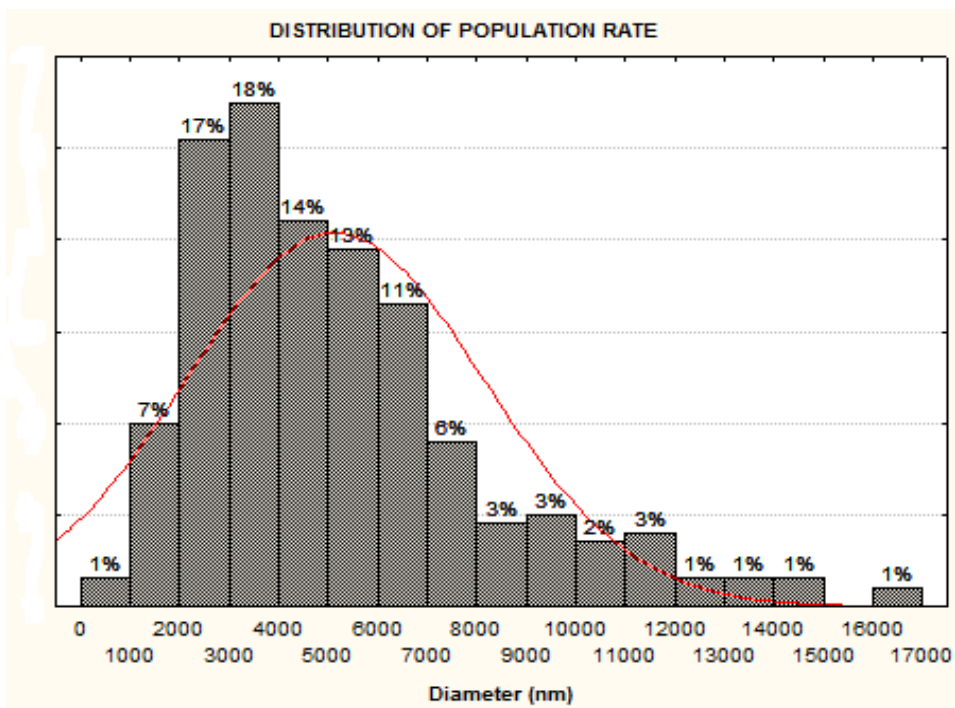
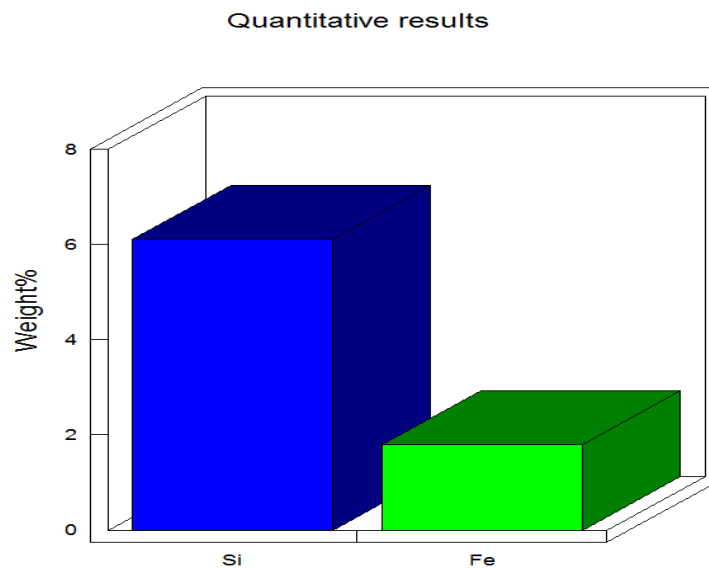


Fig 3.2 Distribuzione diametri per i campioni MS (sopra) e MST (sotto)

Dal confronto tra i grafici si osserva come passando dal sistema MS a quello MST si riscontra un aumento dei diametri medi (da 5 μm per MS ai quasi 7 μm per MST), segnale che un effettivo rivestimento del MS con titania è avvenuto. .

Utilizzando l'analisi EDX accoppiata al SEM, si può fare un'indagine semiquantitativa e una mappatura del Fe e del Si presenti nei campioni (fig 3.5 e 3.6) così da valutare l'effettiva creazione di una struttura layer by layer. Negli istogrammi di figura 3.3, sono riportate le percentuali in peso per il ferro, il silicio e eventualmente il titanio presenti nei campioni analizzati: i rapporti in peso Fe:Si:Ti 1:5:10 (precedentemente discussi nel capitolo 2) rimangono invariati, segnale che comunque nei vari processi di assemblaggio e di atomizzazione non c'è stata perdita di materiale.



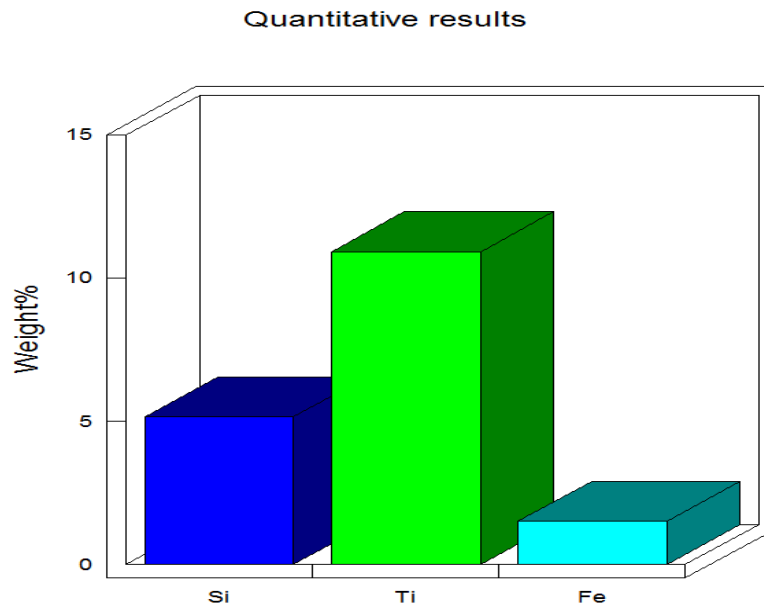


Fig. 3.3 *Istogramma relativo alla % in peso per: Fe e Si nel caso di MS (sopra) e per Fe, Si e Ti nel caso di MST (sotto)*

La mappatura riportata in figura 3.4 per il campione MS, evidenzia come sia presente della magnetite non perfettamente ricoperta dallo strato di Si (vedi confronto della zona evidenziata dal cerchietto rosso). La particella delimitata dal cerchietto, infatti, rileva una colorazione gialla indice della presenza di Fe, mentre scompare nell'ultima immagine relativa alla mappatura del Si. La maggior parte delle particelle, invece, mostra la presenza di Si che copre, presumibilmente, il Fe sottostante.

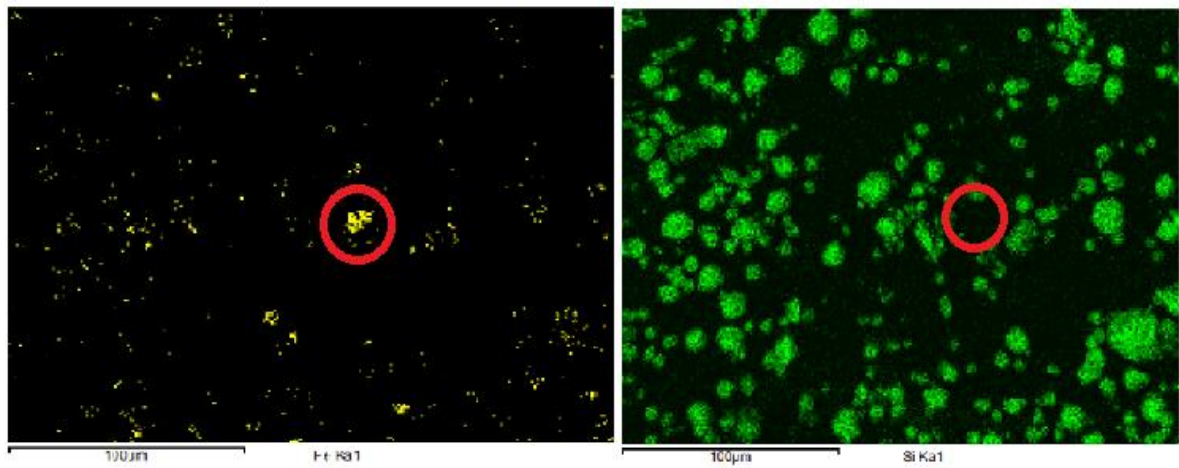
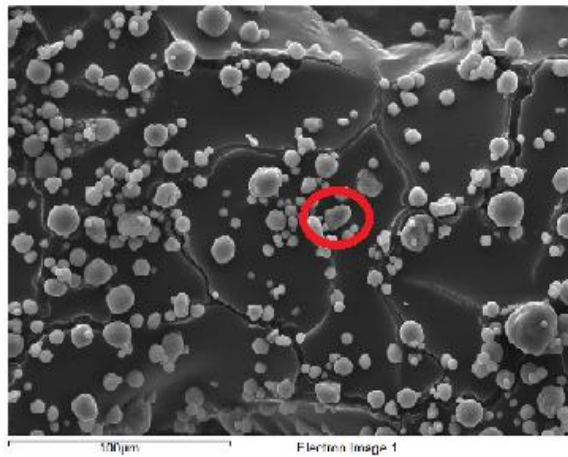


Fig 3.4 Immagine SEM e mappatura (in giallo il Fe in verde il Si) per MS

Analoghe riflessioni si possono fare per la mappatura di figura. 3.5, relativa al campione MST, dove si evidenzia la presenza di Fe non ricoperto nè da Si, nè da Ti (vedi cerchietto rosso) e delle zone in cui è presente il Si non ricoperto da Ti (vedi cerchietto giallo).

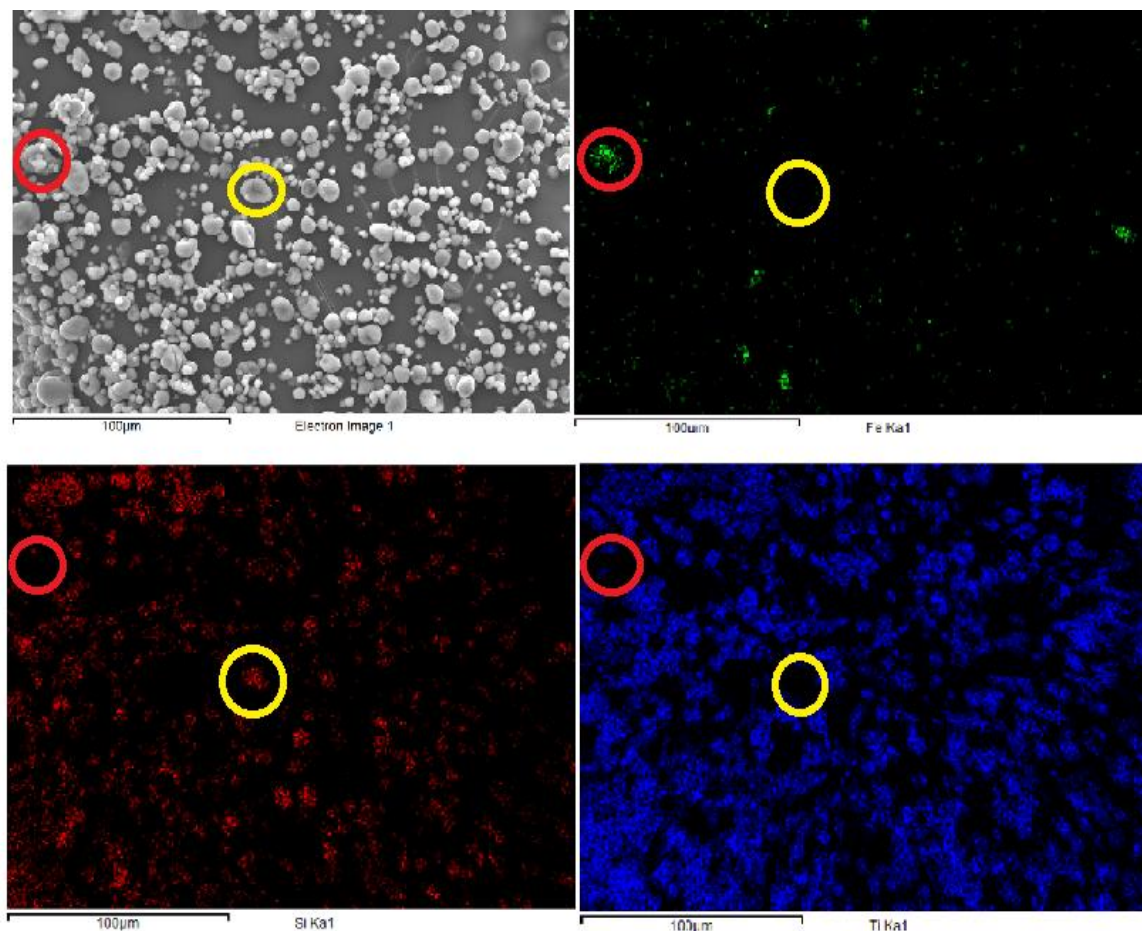


Fig 3.5 Mappatura MST (in verde il Fe, in rosso il Si ed in blu il Ti)

L'analisi del campione MST al SEM con ingrandimenti maggiori (X2000), ha permesso di evidenziare la presenza di una particella con una vistosa crepa longitudinale, che si estende per tutto il diametro, permettendo così di osservare la sezione della struttura. La mappatura relativa a Fe, Si e Ti lungo tale frattura, (vedi figura 3.6), ha permesso di evidenziare la presenza di Fe (in giallo) nella parte più interna (core), mentre nelle zone più esterne sono presenti il Si (mappa verde) e il Ti (mappa rossa). Questo risultato ci ha permesso di ipotizzare la presenza di un gradiente composizionale: core di magnetite e strati successivi di silice e titania che si riflette anche a livello della superficie esterna degli aggregati ottenuti per spray-drying. Quello che si ipotizza, infatti, è una nanostrutturazione del sistema, a livello delle singole particelle, secondo un sistema aggregato come

quello illustrato nello Schema 3.1, a corredo della Fig. 3.6. La spaccatura osservata al SEM è come se sezionasse il primo strato di particelle primarie che formano l'aggregato. Il gradiente composizionale presente a livello delle singole nanoparticelle, si riflette così lungo tutto l'asse della fessura (Schema 3.1, B), stante che il campo di indagine della sonda EDS è di poche decine di nanometri. Questi risultati rafforzano, quindi, della formazione di una macrostruttura dell'ordine dei micron, con sottostruttura di dimensioni nano, formata da dei domini core-shell di magnetite, silice e titania tutti aggregati tra loro (schema 3.1).

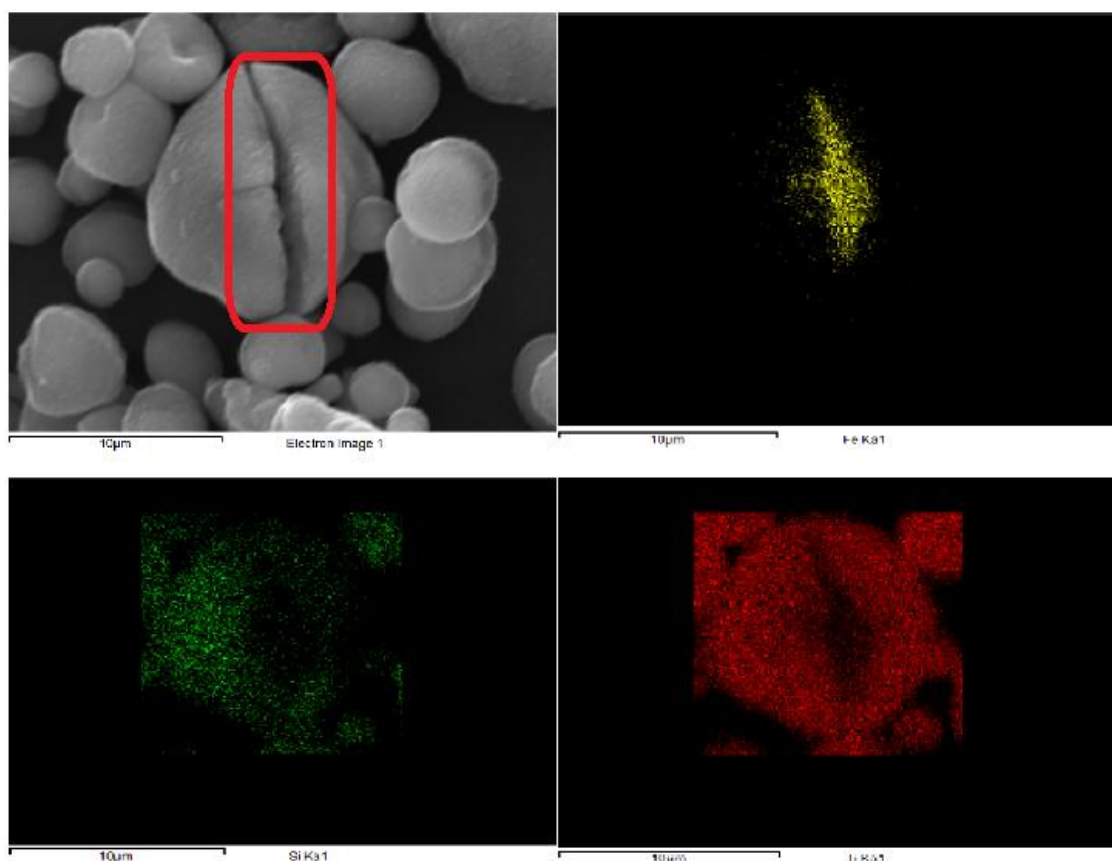
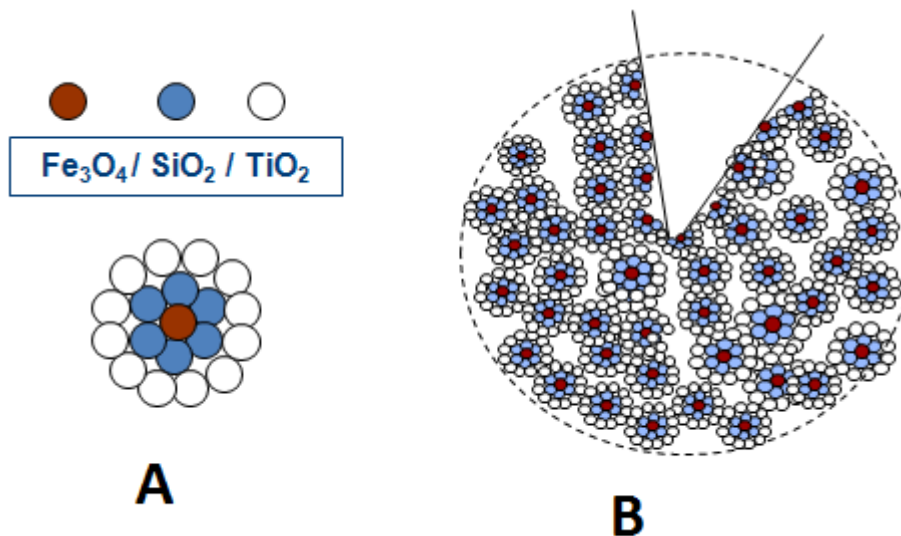


Fig 3.6 SEM e Mappatura della zona fratturata (in giallo il Fe, in verde il Si ed in rosso il Ti).



Schema 3.1 *Disegno della macrostruttura (B) e dell'unita fondamentale (A) MST*

3.2 Caratterizzazione TEM

Identificare al TEM (figura 3.7) le tre diverse componenti, titania, silice e magnetite, non è facile perché la colorazione nera tipica della magnetite può anche essere data dalla semplice sovrapposizione di due nanoparticelle, mentre la silice e la titania hanno entrambe una colorazione grigia che le rende difficilmente distinguibili. Le immagini acquisite, evidenziano come nel caso del campione MST sia presente una disposizione a grappolo delle nanoparticelle di magnetite (più scure), circondate da un guscio di colore grigio piuttosto esteso. di ogni componente, avvalorando così la teoria di una struttura “core/shell” delle particelle primarie che andranno a costituire l’agglomerato dell’ordine dei micron, ottenuto per spray-drying.

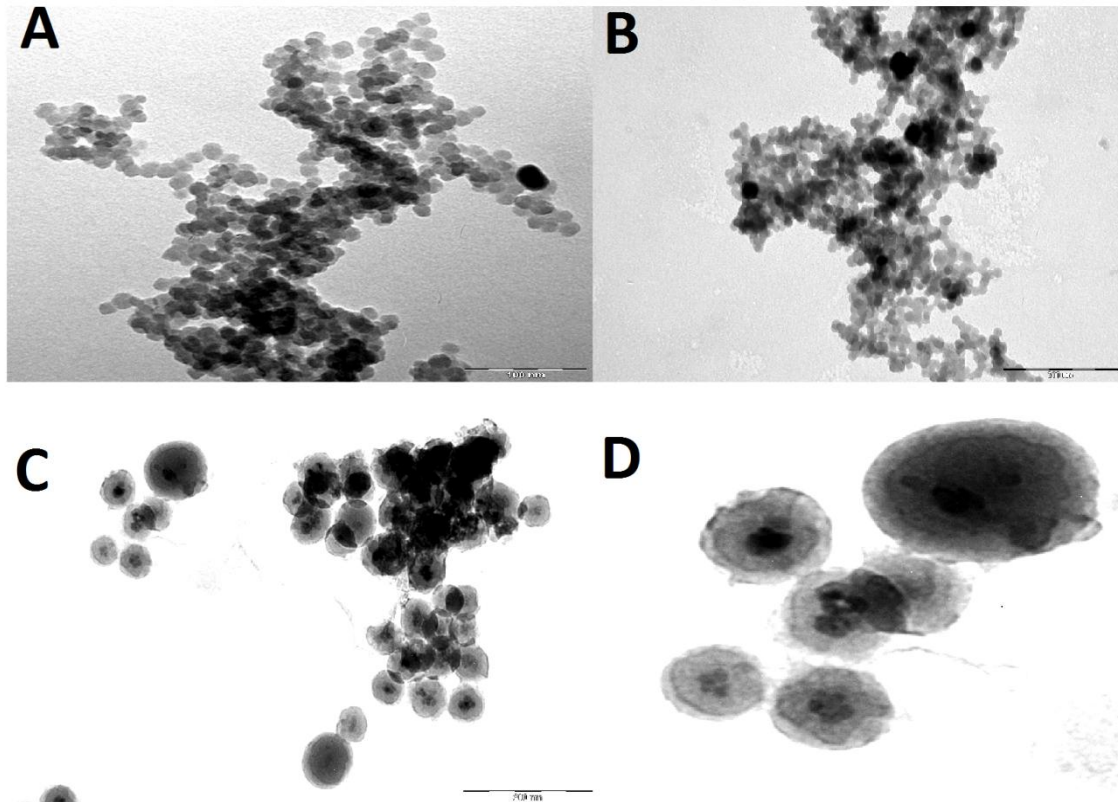


Fig 3.7 Immagini TEM (A e B sono relative al MS, mentre C e D sono relative al MST)

3.3 Analisi Raman

Sfruttando la possibilità di utilizzare il laser a potenze diverse (25%, 50%, 100%) e andando a irradiare localmente il campione si è seguito lo spettro relativo al cambiamento di fase della magnetite in funzione della potenza impiegata e della presenza o meno di altri strati esterni. Analizzando il grafico riportato in figura 3.8, relativo campione di sola magnetite, è possibile osservare come già al 50% di potenza ci sia la diminuzione dell'ampiezza dei picchi caratteristici della magnetite tra i 750 e i 650 cm^{-1} ed inizino ad essere molto più evidenti i picchi tra i 400 ed i 200 cm^{-1} caratteristici della ematite; questo sta a significare che il riscaldamento localizzato provoca un cambiamento di fase passando da Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La

cosa risulta ancora più evidente se si fa il confronto con lo spettro ottenuto utilizzando il 100% di potenza.

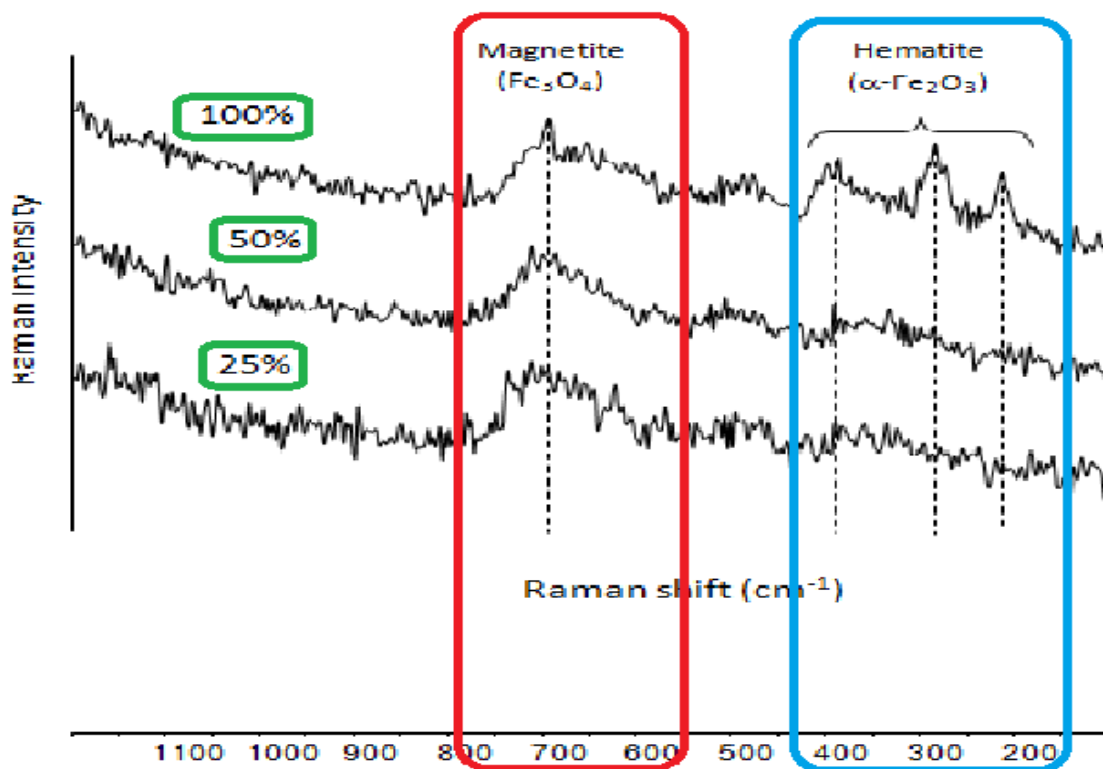


Fig 3.8 Spettro raman magnetite

Grazie all'ausilio del microscopio in dotazione con la strumentazione Raman è stato possibile osservare la differenza tra un campione irradiato con laser applicando potenze differenti.

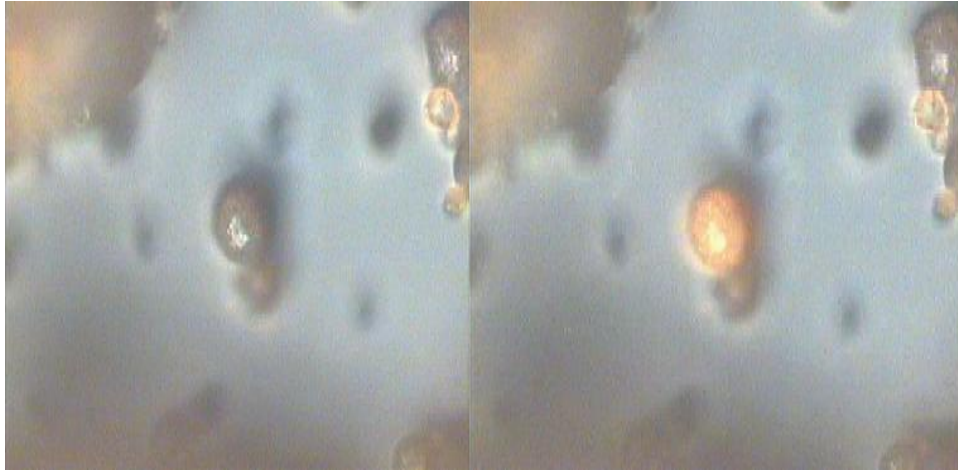


Fig 3.9 A sinistra magnetite colpita dal laser con potenza 25% (nero), a destra magnetite colpita con laser al 50 % di potenza (incandescente).

La trasformazione della magnetite (colore nero) in ematite (colore rosso) a seguito di irradiazione laser, è ben visibile se si confrontano le immagini riportate in figura 3.9. L'osservata termolabilità della magnetite si è ricercata anche nei campioni MST, andando ad irraggiare con potenze crescenti sempre la stessa particella e osservando i cambiamenti dello spettro Raman. Non si sono analizzati in questo modo i campioni MS, in quanto l'ossido di silicio è un forte Raman scattering: lo spettro non sarebbe quindi interpretabile.

Lo spettro Raman del MST, riportato in figura 3.10 evidenzia come, anche dopo aver utilizzato il 100 % di potenza del laser, i picchi caratteristici della magnetite tra i 750 ed i 650 cm^{-1} rimangono quasi invariati, e quelli della ematite, compresi tra i 400 ed i 200 cm^{-1} , non compaiono (il segnale a valori maggiori di 200 cm^{-1} è la banda caratteristica della titania), indice che la trasformazione di fase non è avvenuta. Questo comportamento, può essere attribuito ai rivestimenti di silice e titania presenti nei campioni MST. La titania e la silice smorzano di fatto l'azione del laser, preservando l'integrità del core di magnetite, questo comportamento, indirettamente dà conferma della presenza del rivestimento.

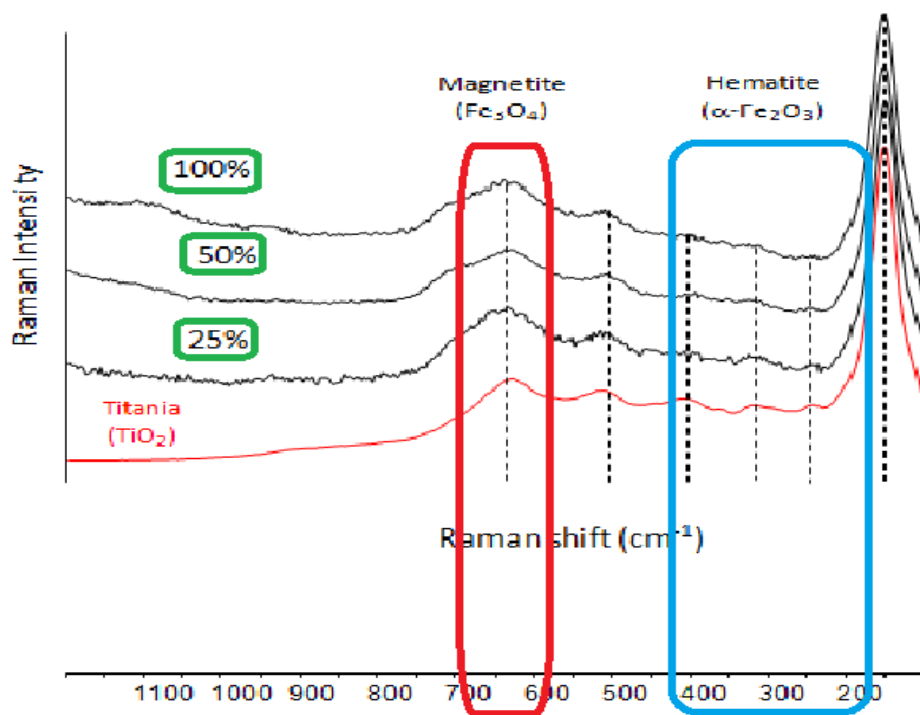


Fig 3.10 Spettro Raman per i campioni MST

In figura 3.11 si riportano le immagini ottenute al microscopio ottico, dove si vede come non ci siano punti incandescenti, indice del passaggio di fase della magnetite ad ematite. Le due foto prese prima e dopo irraggiamento sono molto simili, l'ingiallimento in entrambe le foto delle particelle è dovuto al naturale colore della titania.

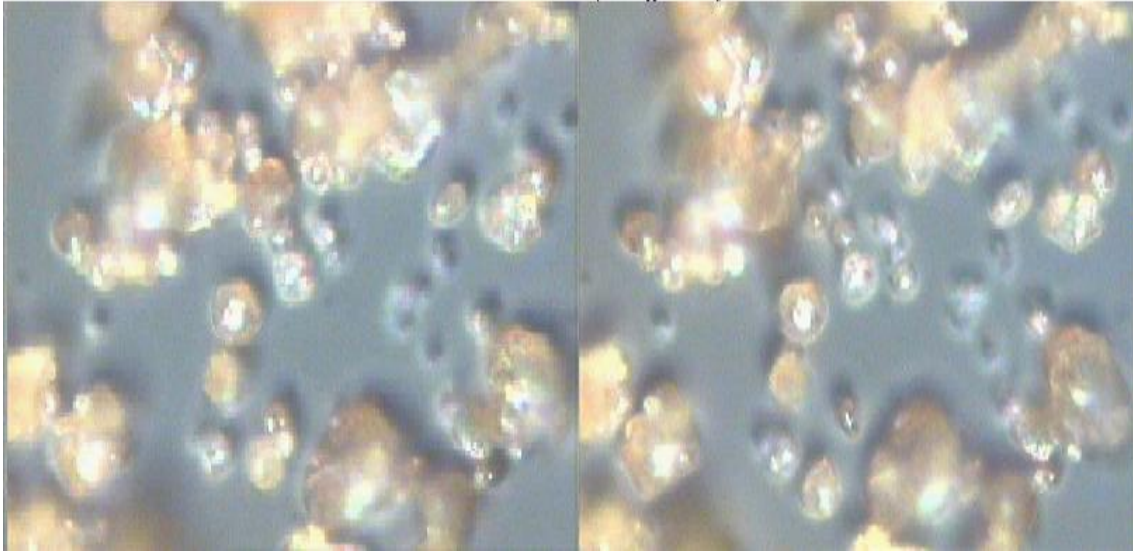


Fig 3.11 A sinistra campione di MST irradiato dal laser con potenza 25% , a destra MST irradiato con laser al 100 % di potenza.

3.4 Misure magnetiche

Per valutare le proprietà magnetiche della magnetite dopo la preparazione del sistema MST, si è effettuata l'analisi dei campioni solidi al vibrating sample magnetomer (VSM) inglobandoli in una resina (Crystalbond TM 509) che blocca il movimento delle polveri per effetto del campo. I campioni di magnetite, MS e MST sono stati pesati molto accuratamente: la misura infatti dà il momento magnetico in funzione del campo applicato; dal momento (m) si ricava la magnetizzazione con la formula:

$$M = \frac{m}{p}$$

dove p è il peso del materiale ferromagnetico; quindi per i campioni MS e MST si deve tenere a conto dei rapporti in peso usati durante la fase di preparazione (1:5:10 Fe:Si:Ti).

Per ogni campione si fa la misura di due cicli di isteresi: il primo (figura 3.13) fino al campo massimo dell'elettromagnete (18 kOe) che è sufficiente a saturare il campione, il secondo (figura 3.14) fino a 2 kOe per misurare con precisione il campo coercitivo.

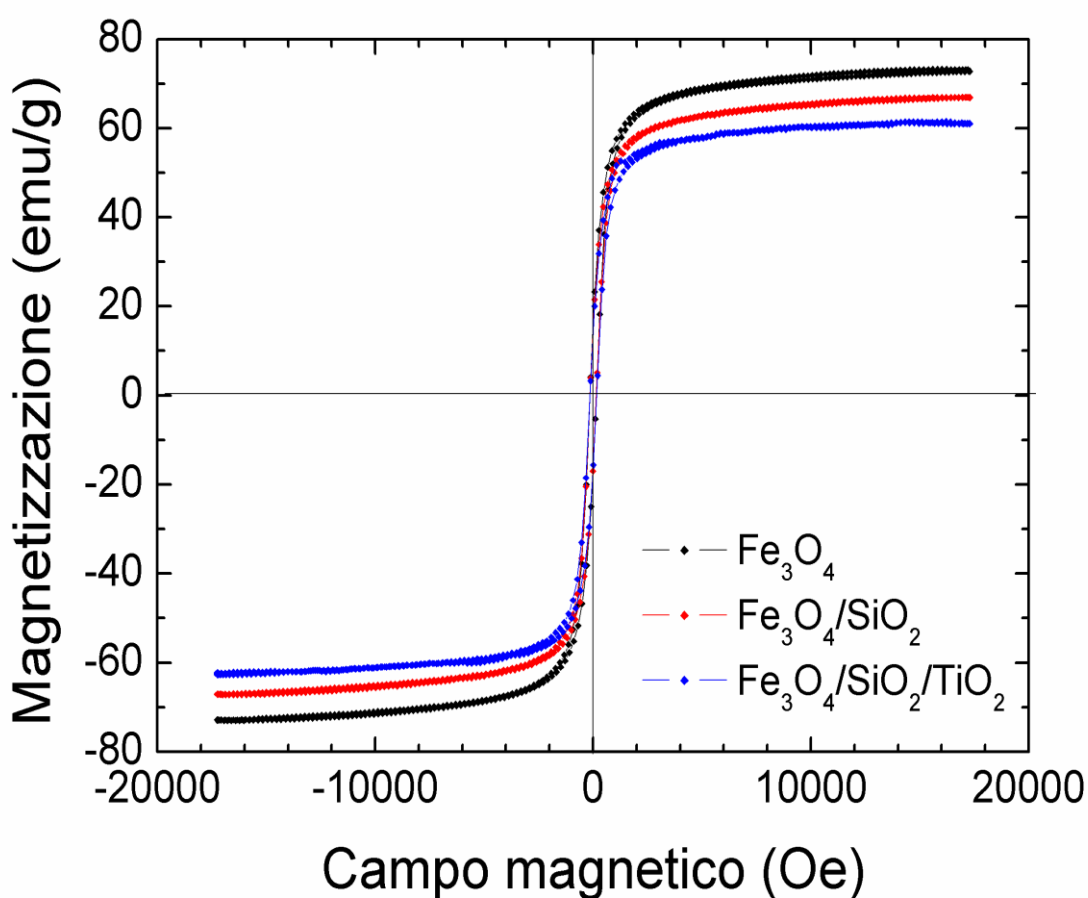


Fig 3.13 Curve di isteresi a 18 kOe

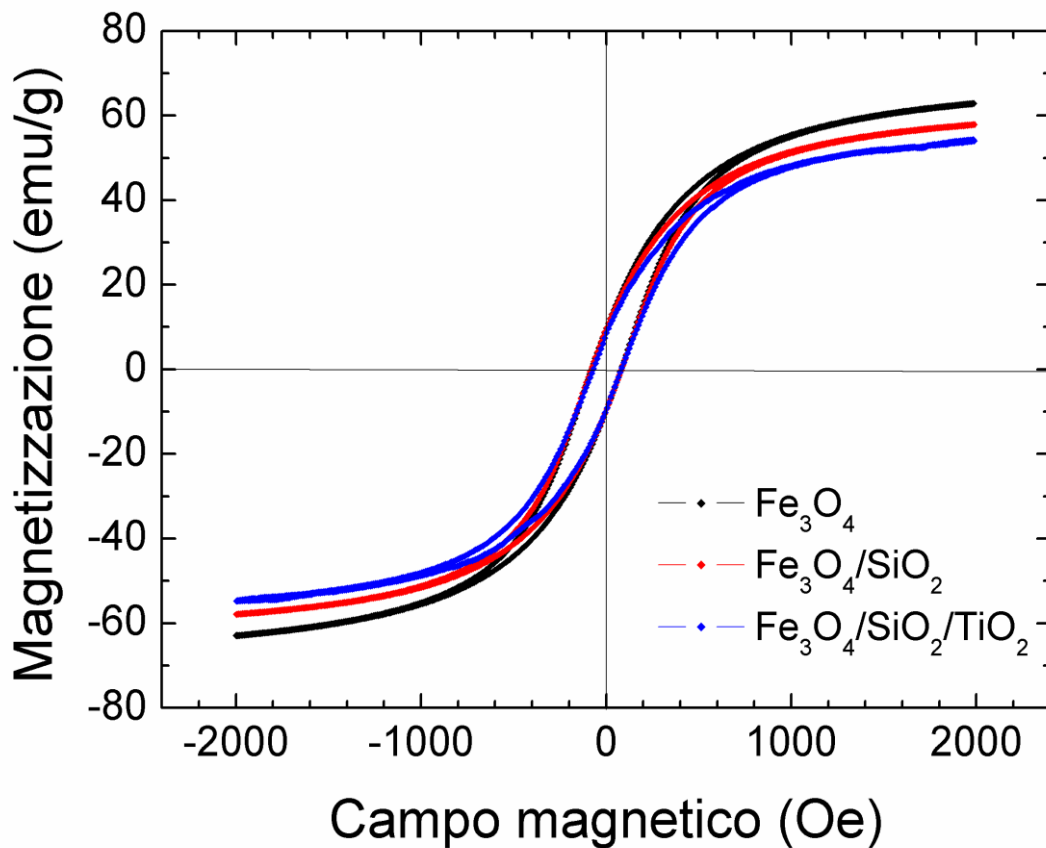


Fig 3.14 Curve di isteresi a 2 kOe

Dalle curve di isteresi si evince che tutti e tre i campioni risultano ferrimagnetici a temperatura ambiente e mostrano valori di magnetizzazione di saturazione (M_s) vicini al valore del bulk (84-92 emu/g), dato importante per le possibili applicazioni future (figura 3.15). Il fatto che le particelle siano ferromagnetiche si può evincere dalla presenza di una coercitività (H_C) diversa da zero (figura 3.14) che suggerisce anche un diametro di almeno 100 nm della magnetite, poiché al disotto di questo valore, come riportato in letteratura, la magnetite si presenta come superparamagnetica ovvero con H_C uguale a zero. I valori di H_C sono molto simili per i 3 campioni e risultano in accordo con i valori tipici della magnetite. Infine, il valore di m_s per M_S e M_{ST} diminuisce, anche se non pesantemente,

all'aumentare dello shell di ricoprimento, il che potrebbe essere spiegato tenendo conto di possibili effetti di superficie (vedi spiegazione riportata nel Capitolo 1).

	ms (emu/g)	HC (Oe)
Magnetite	73	80
MS	67	80
MST	62	75

Tab 3.1 Tabella riassuntiva valori magnetici.

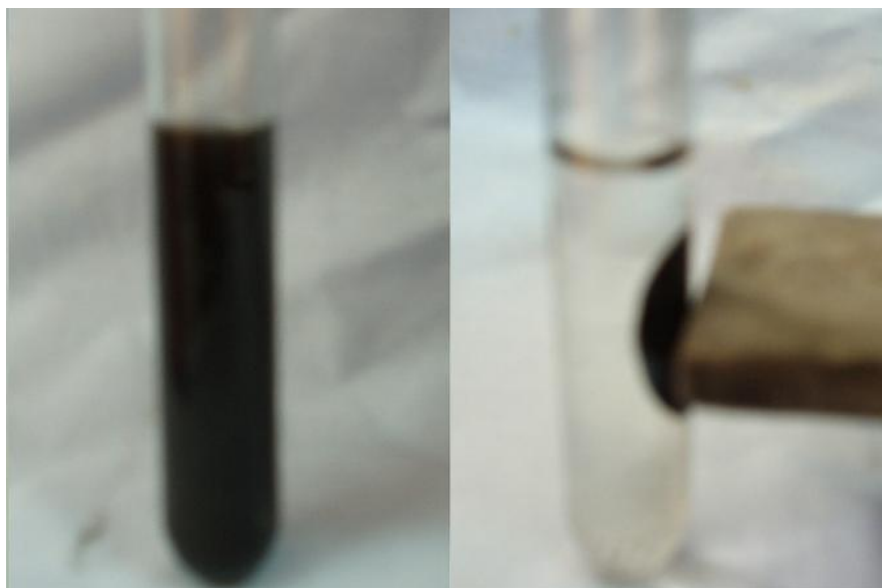


Fig. 3.15 Attazione di un magnete esterno sul sistema MST disperso in acqua

3.5 Analisi BET

I campioni di polvere sono stati analizzati dopo aver subito il processo di atomizzazione allo spray drying; i valori delle aree superficiali ottenuti per NAMA07_HCl_P904 (titania a pH<2) e MST sono riportati in tabella 3.2:

	Area superficiale (m ² /g)
NAMA07_HCl_P904	177.83
MST	141.10

Tab. 3.2 Valori di area superficiale

Da un'analisi delle superfici specifiche si deduce un primo dato estremamente importante: le particelle sprizzate risultano nanostrutturate, presentando una superficie specifica molto elevata, tipica dei nanomateriali. Il processo di spray-drying si può considerare un processo di agglomerazione controllato, ovvero nanoparticelle sospese in un mezzo liquido, si trasformano in agglomerati sferici di dimensioni micrometriche, Tuttavia l'agglomerazione forzata non deprime l'area superficiale delle particelle di partenza, ad indicazione del fatto che si formano agglomerati di nanoparticelle primarie con una struttura discreta, secondo quanto già evidenziato dalle immagini TEM. MST risulta essere quindi una polvere con una area superficiale a disposizione per l'attività fotocatalitica minore rispetto alla titania non trattata.

3.6 Stabilità post atomizzazione e analisi XRF

I campioni MST, dopo aver subito il processo di atomizzazione allo spray drying, sono stati sottoposti a un processo di lavaggio seguendo due metodiche diverse. In entrambi i casi si utilizzano 3 aliquote da 50 ml di acqua ultrapura ma viene applicato un differente stress meccanico. Il primo caso definito "lavaggio dolce" prevede solo la semplice agitazione meccanica seguita da centrifugazione a 2000 rpm per 5 minuti per separare MST dal surnatante acquoso; l'altra definita "lavaggio aggressivo" prevede l'agitazione su ball billing con sfere di zirconia con $\varphi = 5$ cm per 15 minuti sui rulli e una centrifuga a 4000 rpm per 10 min.

Con questo test si è cercato di verificare la stabilità del catalizzatore MST (in tutti i suoi strati) in ambiente acquoso, dove poi verrà impiegato anche a seguito di un'azione meccanica efficace.

Le immagini SEM riportate in figura 3.16 relative ai campioni MST stressato nei due diversi modi mostrano subito delle differenze: con il lavaggio dolce il materiale mantiene la propria geometria sferica mentre con il lavaggio aggressivo si osserva una geometria granulare derivante molto probabilmente dalla fatturazione del materiale stesso.

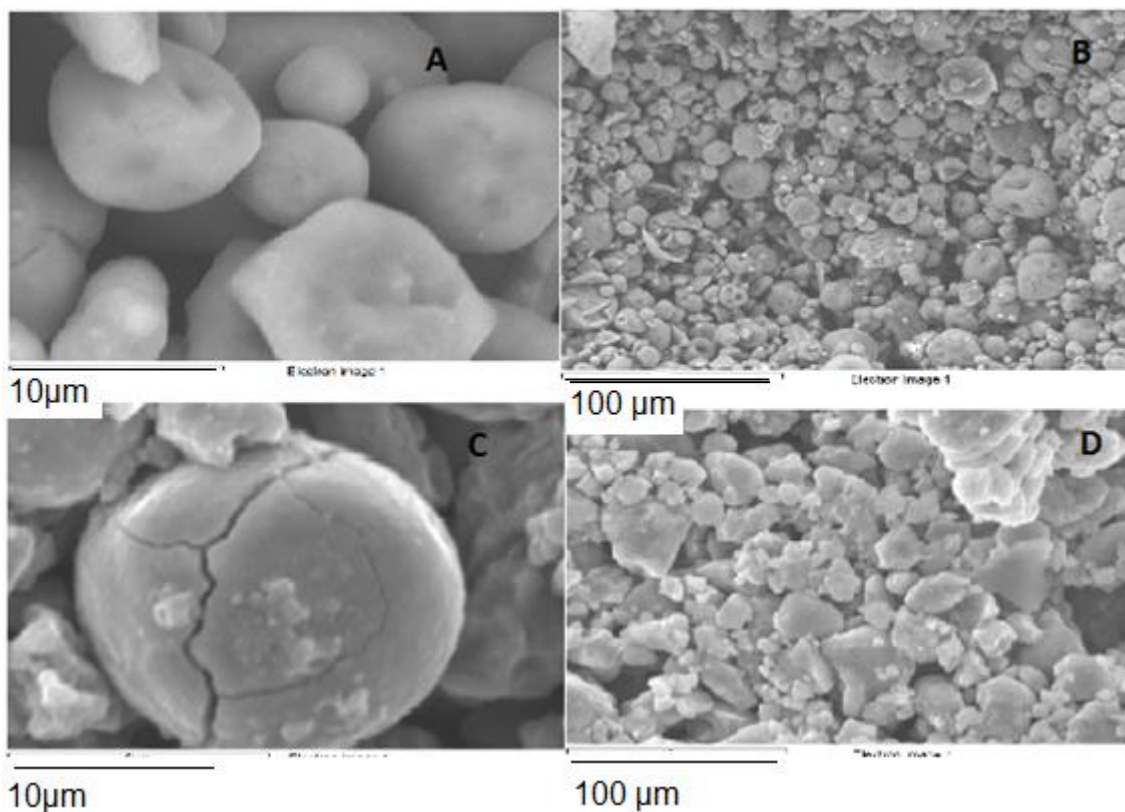


Fig 3.16 A e B) immagini MST dopo lavaggio dolce; C e D) MST dopo lavaggio aggressivo

Per verificare l'eventuale rilascio dei diversi layers del sistema MST, è stata invece condotta un'analisi XRF sulle acque surnatanti di lavaggio. I risultati ottenuti ovvero concentrazione del titanio nulla e concentrazione di silicio e ferro di circa 100 ppm, evidenziano come né il lavaggio dolce né quello aggressivo comportano un rilascio significativo.

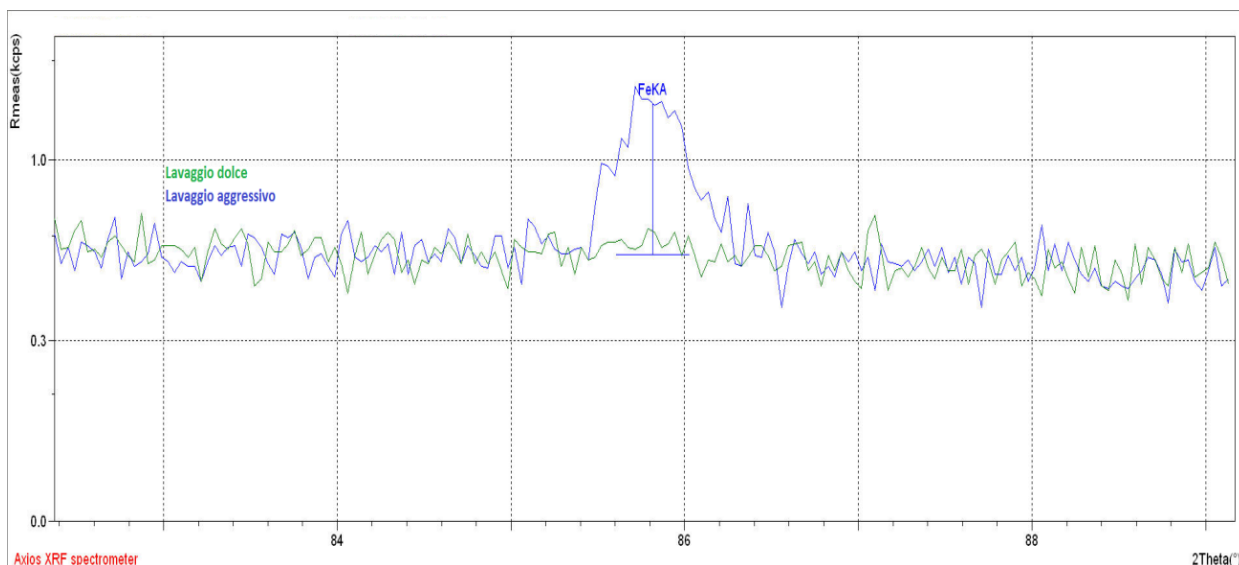


Fig 3.17 Spettro XRF per la determinazione del Fe

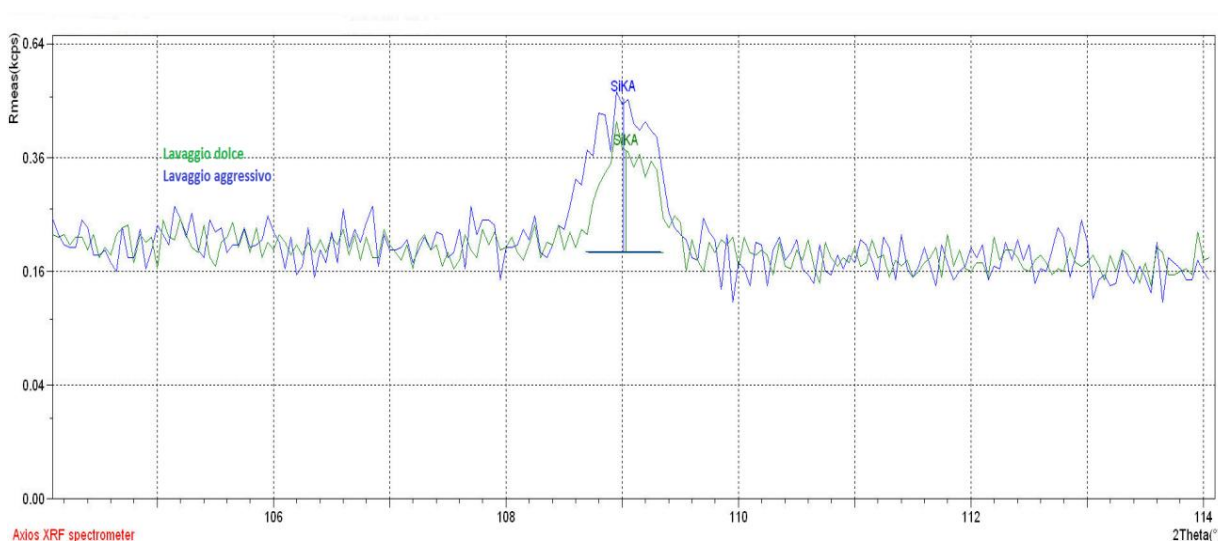


Fig 3.18 Spettro XRF per la determinazione del Si

L'analisi XRF è stata applicata anche allo scopo di verificare il corretto rapporto tra Fe, Si e Ti direttamente sulle polveri preparate preventivamente lavate ed essiccate a 75°C per 30 minuti in stufa; in tabella 3.3 si riportano i risultati ottenuti:

	Concertazione %
Fe	6.12
Si	23.16
Ti	54.19

Tab 3.3 Concentrazioni % Fe, Si, Ti

Come si vede, il rapporto Fe:Si:Ti risulta essere di 1:3,78:8,85, valori leggermente diversi ed inferiori da quelli utilizzati nella fase di preparazione del campione (1:5:10). Questo risultato fa presumere che durante la fase di modificazione della magnetite, sia con silice che con titania, si formino degli aggregati in sospensione che precipitando non risultano più disponibili per il processo di self assembling.

3.7 Test fotocatalitici

Il campione di titania supportato su MST è stato confrontato, relativamente all'efficienza catalitica con il campione NAMA07_HCl_P904 non modificato. Tale confronto permette di valutare se il processo di preparazione del fotocatalizzatore, o la presenza della silice e della magnetite, influiscano negativamente o positivamente sulle proprietà fotocatalitiche nella decomposizione di materiale organico in soluzioni acquose. Per poter rendere i test confrontabili (sospensione nanometrica di titania e MST) si deve operare nelle stesse condizioni sperimentali descritte precedentemente per i test della titania ovvero: batch da 50 ml con una concentrazione di rosso metile di 8ppm , una quantitaivo di titania presente di 0,025% w/w (corrispondante a 0,02 g di MST tenendo conto della presenza di silice e magnetite) e una λ di misura dell' assorbanza di 526 nm.

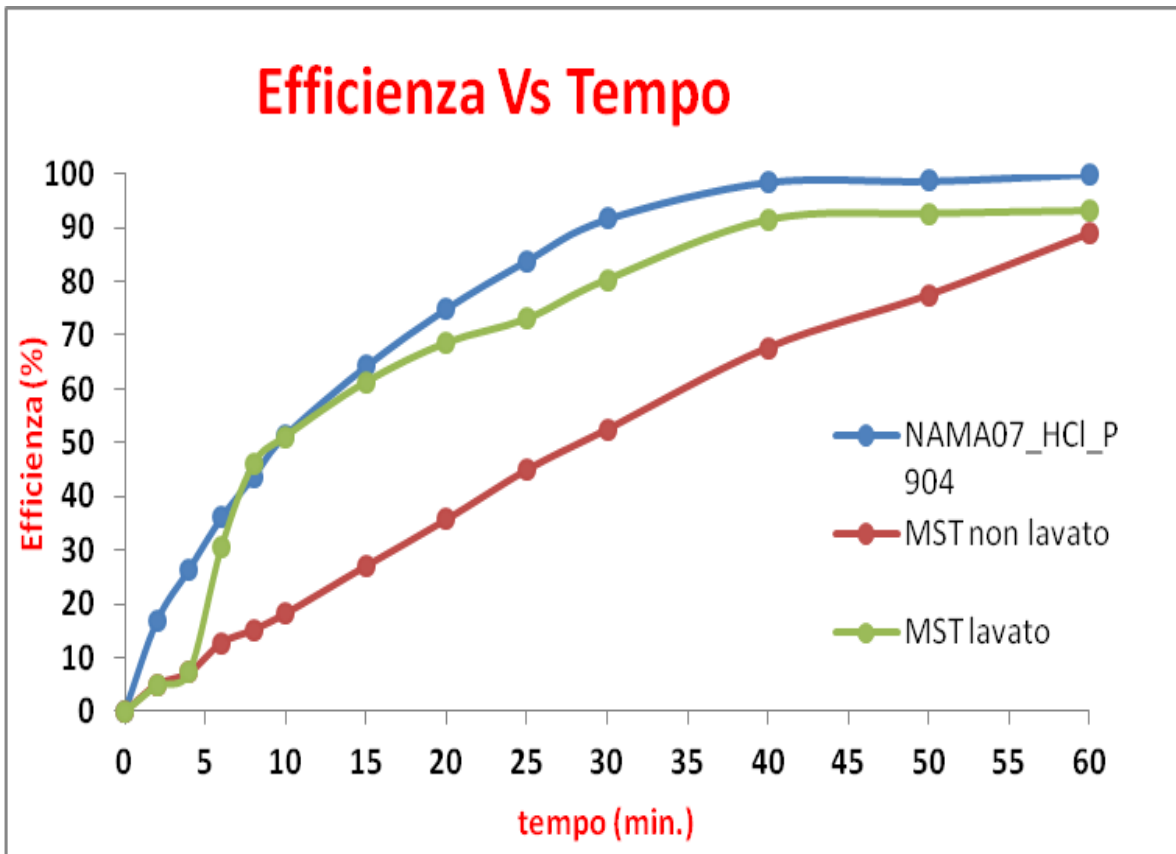


Fig. 3.19 Grafico efficienza Vs tempo NAMA07_HCl_P904, ed MST

Dal grafico efficienza % vs tempo, in figura 3.19, si evince come il fotocatalizzatore MST sia efficace per la distruzione fotocatalitica al 90%, ciò significa che un 10% di rosso metile (0,8 ppm) rimane comunque in soluzione dopo una ora di esposizione ai raggi UV. Al contrario la titania tal quale (NAMA07_HCl_P904) raggiungeva il 100% di efficienza di rimozione del colorante organico in appena 40 minuti. Questa perdita di efficienza può essere imputata a diversi fattori:

- La variazione di pH da un valore <2 a circa 4 ottenuta con scambio su resina influisce negativamente sull'attività catalitica dell'ossido di titanio come riportato in letteratura^[63] (la migliore efficienza catalitica si osserva a pH fortemente acidi)
- La presenza di uno strato di silice tra il core di magnetite e lo shell di titania non perfettamente omogeneo, può mettere a diretto contatto le due specie:

la magnetite può così cedere i propri elettroni alla lacuna elettronica della titania, responsabile della creazione dei radicali ossidrilici, sopprimendone così la formazione e diminuendo drasticamente l'attività fotocatalitica.

- La minore area superficiale osservata su MST rispetto alla titania non trattata può avere effetti sulla efficienza fotocatalitica.

Il confronto delle curve riportate in figura 3.19 permette inoltre di mettere in evidenza anche un diverso andamento per i campioni analizzati: mentre per NAMA07_HCl_P904 (curva azzurra), si osserva una curva che cresce nel tempo sino ad arrivare ad un plateau costante dopo 40 minuti di attività, per MST lavato (curva verde) si osserva un andamento discontinuo. Nei primi 5 minuti si vede una bassa efficienza (appena il 10%), che tende ad aumentare sino ad imitare il comportamento della titania non trattata nel tempo successivo, anche se comunque mostra un'efficienza inferiore di circa 10%. Un andamento leggermente diverso, si osserva con il campione MST non lavato: l'efficienza varia in maniera lineare al variare del tempo, senza mai raggiungere una situazione di plateau e rimane comunque sempre leggermente inferiore a quella del campione lavato. Quest'ultimo andamento si spiega imputandolo alle specie che possono rimanere adsorbite sulla superficie della titania dopo la sintesi (sottoprodotti, additivi di stabilizzazione), che deprimono leggermente l'attività fotocatalitica.

Capitolo 4. Conclusioni

Lo scopo di questa tesi sperimentale è stato la sintesi di un nuovo fotocatalizzatore composito per la depurazione delle acque, tipo core-shell, a base di titania e magnetite. La titania, già nota in letteratura per le sue proprietà fotocatalitiche è stata opportunamente modificata con magnetite in modo tale da rendere il catalizzatore separabile e quindi recuperabile dall'ambiente di applicazione sfruttandone le proprietà ferromagnetiche.

L'approccio scelto per la preparazione di questo catalizzatore è stato di tipo self assembling colloidale, invece del classico approccio sol gel: quest'ultimo infatti presenta alcuni vincoli non facilmente risolvibili (ad es. la necessità di utilizzare reagenti estremamente puri, atmosfere inerti; di impiegare solventi e precursori nocivi, infiammabili e costosi, di utilizzare alte temperature e lunghi tempi di reazione, l'esigenza di operazioni d' estrazione e purificazione) che lo rendono difficilmente "scalabile" a livello industriale.

La sintesi di sistemi nanostrutturati per etero coagulazione 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 (magnetite, silice e titania) questi si auto organizzino (self assembling) per dare una struttura con un cuore (core) di magnetite, uno strato intermedio di silice e un guscio (shell) di titania. L'abbinamento di un processo di essiccamento istantaneo come lo spray-drying ha forzato l'agglomerazione delle specie eterocoagulate, fornendo un prodotto nanostrutturato stabile, di morfologia sferica e dimensioni degli agglomerati micrometriche, facilmente gestibili dall'impiego a cui è destinato.

Il metodo di sintesi è stato ottimizzato per quanto riguarda le sospensioni di reagenti, il pH di esercizio e i rapporti in massa dei vari componenti e il sistema allo spray dryer per l'atomizzazione. La caratterizzazione del fotocatalizzatore MST ha messo in luce che:

- L'ossido di titanio mantiene ancora l'efficienza catalitica nei confronti della degradazione di materiale organico, anche se leggermente inferiore rispetto alla titania tal quale;
- La magnetite conserva tutte le proprietà ferromagnetiche, risentendo poco degli strati di silice e di titania da cui è rivestita;
- La silice risulta un buon layer intermedio tra magnetite e titania lasciandone invariate le proprietà, e fornendo una barriera di protezione nei confronti della termolabilità della magnetite ;
- Analisi al SEM e TEM hanno evidenziato una struttura finale del MST, formato da agglomerati sferici micrometrici di particelle primarie nanometriche con una struttura tipo core (magnetite), shell (silice/titania)
- L'atomizzazione del sistema allo spray dryer e l'attrazione elettrostatica tra i vari strati è sufficiente a creare una etero-nanostruttura stabile in ambiente acquoso, anche sotto stress meccanico.
- 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 nuova tipologia di sintesi adatta ad essere applicata a livello industriale.

Inoltre, questo nuovo metodo di sintesi si sposa perfettamente con la filosofia della "green chemistry", ovvero il tentativo di prevenire l'inquinamento, ridurre o eliminare l'uso di sostanze pericolose, e progettare prodotti e processi che riducano l'impatto sull'ambiente.

Allo scopo di ottimizzare ulteriormente il sistema si pensa in futuro di:

- Provare altri rapporti in peso tra magnetite, silice e titania;
- Utilizzare dei disperdenti diversi che migliorino le caratteristiche e le dimensioni della sospensione colloidale di magnetite evitandone la possibile aggregazione;
- Utilizzare altri tipi di materiali come inter layer (es il carbonio o l'ossido di zirconio) che oltre a svolgere l'azione di separatori, possono anche favorire

i processi fotocatalitici che coinvolgono la titania, migliorandone pertanto l'efficienza;

- Verificare se MST oltre ad essere efficiente in ambienti acquosi, presenti una attività catalitica verso la componente organica anche in ambienti gassosi;
- Effettuare dei test fotocatalitici, utilizzando al posto del rosso di metile delle molecole che simulino dei reali inquinanti presenti nei bacini idrici, come ad esempio sistemi aromatici, alcoli, aldeidi o chetoni, impiegando per l'analisi tecniche cromatografiche quali HPLC o GC.

Bibliografia

1. M. Pera-Titus, V. Garcìa-Molina, M. A. Banos, J. Gimènez, S. Esplugas, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**, 219-256.
2. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M. I. Maldonado, J. Càceres, W. Gernjak, "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview", *Solar Energy*, 2003, **75**, 329-336.
3. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 671-698.
4. Tarek A. Gad-Allah, Kyoko Fujimura, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa, Toshinori Kojima "Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): Effect of carbon coating and calcination temperature". *Department of Materials and Life Science, Seikei University, 3-3-1 Kichijoji Kita-machi, Musashino-shi, Tokyo 180-8633, Japan*. 154 (2008) 572–577
5. D. Beydoun, R. Amal, K. Gary, C. Low, S. Mc Evoy "Novel photocatalyst: titania-coated magnetite activity and photodissolution" *J. Phys. Chem B* 2000, 104, 4387-4396.
6. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham; "The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications" Wiley-VCH **2005**, vol.I, 3-28.
7. Park, J.; Kang, N. J.; Jun, Y.; Cheon, J. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 3, 543.
8. Simon Foner; *versatile and sensitive vibrating-simple magnetometer*; the review of scientific instruments 1959; vol 30, number 7; 548-560.
9. C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 28-35
10. Jun, Y.; Lee, J.; Choi, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14795.
11. H. Gleiter; *Acta Mater.* **2000**, 48, 1-29.
12. Van Leeuwen, D.; van Ruitenbeek, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 1432.

13. J.F. Banfield e D.R. Veblen: Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals. *Am. Mineral.*, 77, 1992, 545-557.
14. J.-G. Li e T. Ishigaki: Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles. *Acta Mat.*, 52, 2004, 5143-5150.
15. J. Ovenstone e K. Yanagisawa: Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcinations. *Chem. Mater.*, 11, 1999, 2770-2774.
16. T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii e S. Ito: A patterned TiO₂ (anatase)/ TiO₂ (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41, 2002, 2811-2813.
17. M.A. Fox e M.T. Dulay: Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 341-357.
18. A. Fujishima e X. Zhang: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chim.*, 9, 2006, 750-760.
19. F. Bosc, A. Ayril, N. Keller e V. Keller: Room temperature visible light oxidation of CO by high surface area rutile TiO₂-supported metal photocatalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 69, 2007, 133-137.
20. M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío e G. Colón: Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO₂: effects of particle size and structural composition. *Catal. Today*, 129, 2007, 43-49.
21. J. Augustynski: The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 43-46.
22. R.D. Shannon e J.A. Pask: Kinetics of the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 1965, 391-398.
23. R.D. Shannon e J.A. Pask: Topotaxy in the anatase–rutile transformation. *Am. Mineral.*, 49, 1964, 1707-1717.
24. K.-N.P. Kumar: Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina composites. *Scripta Metall. Mater.*, 32, 1995, 873-877.

- 25.P.I. Gouma and M.J. Mills: Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2001, 619-622.
- 26.X.-Z. Ding, X.-H. Liu e Y.-Z. He: Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1996, 1789-1791.
- 27.A.A. Gribb e J.F. Banfield: Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.*, 82, 1997, 717-728.
- 28.J.A. Gamboa e D.M. Pasquevich: Effect of chlorine atmosphere on the anatase–rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2934-2938.
- 29.A. Fujishima, X. Zhang e D.A. Tryck: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63, 2008, 515-582.
- 30.A. Fujishima, T.N. Rao e D.A. Tryck: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. C*, 1, 2000, 1-21.
- 31.L. Nasdala, J. Götze, J.M. Hanchar, M. Gaft e M.R. Krbetschek: Luminescence techniques in earth sciences, in EMU Notes in Mineralogy, vol. 6, 2004, p. 43. A. Beran e E. Libowitzky (Eds.), Eötvös University Press, Budapest, HU.
- 32.R.M. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff: Struttura e proprietà dei materiali, vol. 4, Proprietà elettroniche, 1975, p. 92, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, IT.
- 33.A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe: TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications, 1999, p. 124, BKC, Inc. Tokio, JP.
- 34.M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi e D.W. Bahnemann: Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 1995, 69-96.
- 35.J.M. Hermann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- 36.N. Sermone, R.F. Khairutdinov, Elsevier Scie. B.V. 103 (1996).
- 37.M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Am. Chem. Soc.* 95 (1995) 71.
- 38.K.M. Reddy, S.V. Manorama e A.R. Reddy: Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 78, 2002, 239-245.
- 39.C. Minero, "Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface", *Catalysis Today*, 1999, **54**, 205-216.

40. O'Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, New York, 2000); J. Smith, H.P.J.Wijn, N. V. Philips Technical Library, "Ferrites. Physical Properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications", (1959), Eindhoven, The Netherlands.; Fe₂O₃ 74 Am²/kg [O'Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, New York, 2000)].
41. Jun, Y.; Lee, J.; Choi, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14795.
42. Pinna, N.; Grancharov, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3044.
43. Yi, W.; Chan, W.; Narayanamurti, V.; Kaya, I.; Burns, M.; Chen, D. M. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7136.
44. Peters, C.; Dekkers, J. *Physics and Chemistry of the Earth* **2003**, *28*, 659.
45. Huber, D. *Small* **2005**, *1*, No. 5, 482.
46. Perkas, N.; Palchik, O. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8772.
47. Huber, D. L.; Venturini, E. L.; Martin, J. L. *J. Magn. Magn. Mat.* **2004**, *278*, 311.
48. Sun, S.; Zeng, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
49. Yi, D. K.; Selvan, T.; Lee, S. S.; Ying, J.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4990.
50. Battle, X.; Labarta, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, *35*, R15.
51. del Barco, E.; Arsenjo, J.; Zhang, X. X.; Ziolo, R. F. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1487.
52. Li, Z.; Sun, Q. *Angew. Int. Ed.* **2005**, *44*, 123.
53. Buscher, K.; Helm, C. A.; Gross, C. *Langmuir* **2004**, *20*, 2435.
54. C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham; "The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications" Wiley-VCH **2005**, vol.I, 3-28.
55. A.P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239
56. C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28-35
57. H. Gleiter; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1-29

58. Ceramica informazione, pp. 327-344, Giugno 1983.
59. Anna Luisa Costa, Carmen Galassi, *La Chimica e l'Industria*, RICHMAC Magazine, Giugno 1999, 621-627
60. I. Morrison, "Electrical charges in nonaqueous media", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **71** (1993) 1-37.
61. Robert J. Pugh Lennart Bergstrom, Surface and colloid chemistry in advance ceramics processing, *Volume 51*.
62. R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, Elsevier (2004)
63. Donia Beydoun and Rose Amal, Gary K.-C. Low, Stephen McEvoy; "Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution" *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 4387-4396