

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi di compositi nanostrutturati a base di
TiO₂ per la depurazione delle acque**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Enrico Ercolani

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott.ssa Simona Ortelli

Dott.ssa Lara Faccani

Riassunto

Lo scopo di questo lavoro di tesi consiste nella realizzazione di fotocatalizzatori a base di nano-TiO₂ per potenziali applicazioni nel campo della depurazione delle acque reflue. Nello specifico sono stati sintetizzati nanocompositi accoppiando nano-TiO₂ a due materiali grafittici: ossido di grafene (GO), tramite ultrasonificazione (TGO) e nitruro di carbonio grafittico (g-C₃N₄), attraverso due tecniche: ultrasonificazione e polimerizzazione termica in situ. Per i compositi TGO lo studio relativo alla sintesi è stato rivolto all'ottimizzazione della percentuale in peso di GO. Per i compositi a base di g-C₃N₄ lo scopo è stato quello di valutare quale dei due metodi di sintesi fosse il più efficace. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico (DLS-ELS, XRD, Band Gap, BET, SEM, FT-IR, TGA-DSC) e funzionale. La caratterizzazione funzionale è stata eseguita per valutare le prestazioni fotocatalitiche dei fotocatalizzatori nanocompositi utilizzando, come reazione modello, la fotodegradazione di Rodamina B, sotto luce UV e solare. I risultati hanno messo in luce che la percentuale ottimale di GO, nei compositi TGO, è pari al 16%. Inoltre, è stato osservato un effetto sinergico tra TiO₂ e GO dove i nanocompositi TGO hanno mostrato maggiore attività fotocatalitiche rispetto alla singola TiO₂. I dati fotocatalitici hanno evidenziato che il metodo ottimale per la preparazione dei compositi a base di g-C₃N₄ e TiO₂, è la polimerizzazione termica in situ a 500°C.

Abstract

The aim of this thesis work is to realize nano-TiO₂ based photocatalysts for potential applications in the field of wastewater treatment. Specifically, nanocomposites were synthesized by coupling nano-TiO₂ to two graphitic materials: graphene oxide (GO), via ultrasonication (TGO) and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), through two techniques: ultrasonication and in situ thermal polymerization. For TGO composites, the study on synthesis process was aimed at optimizing the weight percentage of GO. For g-C₃N₄ based composites, the aim was to evaluate the most effective synthesis method. The obtained materials were characterized from physicochemical (DLS-ELS, XRD, Band Gap, BET, SEM, FT-IR, TGA-DSC) and functional point of view. Functional characterization was performed to evaluate the photocatalytic performance of nanocomposite photocatalysts using the photodegradation of Rhodamine B as model reaction under UV and solar light. The results revealed that the optimal percentage of GO, in TGO composites, is 16%. In addition, a synergistic effect between TiO₂ and GO was observed. In fact, TGO nanocomposites showed higher photocatalytic activities than single TiO₂. Photocatalytic data showed that the in situ thermal polymerization at 500°C was the the optimal method for the preparation of g-C₃N₄ and TiO₂-based composites.

Indice

Capitolo 1 – Scopo della tesi	1
Capitolo 2 – Introduzione	3
2.1 I nanomateriali	4
2.2 La Fotocatalisi.....	6
2.2.1 Fotodegradazione di Rodamina B	7
2.3 Biossido di Titanio	10
2.4 Drogaggio di TiO ₂	13
2.4.1 Ossido di grafene e compositi TiO ₂ /GO	14
2.4.2 Nitruro di carbonio grafítico e compositi TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	17
2.5 Ultrasonicazione	19
BIBLIOGRAFIA	23
Capitolo 3 – Parte sperimentale	26
3.1 Materiali	27
3.2 Preparazione dei campioni.....	29
3.2.1 Sintesi dell’ossido di grafene, GO	29
3.2.2 Sintesi del nitruro di carbonio grafítico, g-C ₃ N ₄	30
3.2.3 Sintesi dei materiali compositi	31
3.3 Strumenti e tecniche di caratterizzazione	34
3.3.1 Diffrazione a raggi X - Analisi XRD.....	34
3.3.2 Misura dell’energia di band gap - Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa.....	35
3.3.3 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo - Analisi SEM-FEG ..	36
3.3.4 Dynamic Light scattering / Electrophoretic Light scattering - Analisi DLS/ELS....	37
3.3.5 Calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica - Analisi DSC/TGA	39
3.3.6 Misura dell’area superficiale - Analisi BET	41
3.3.7 Spettroscopia FTIR-ATR.....	41
3.3.8 Ultrasonicazione - Sonda ad ultrasuoni	42
3.4 Test fotocatalitici.....	43
BIBLIOGRAFIA	47
Capitolo 4 – Risultati e discussione	49
4.1 Compositi a base di biossido di titanio e ossido di grafene.....	49
4.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali compositi, TGO (TiO ₂ DT-51/GO) 51	
4.1.1.1 Caratterizzazione cristallografica.....	52

4.1.1.2 Misura del Band Gap.....	53
4.1.1.3 Analisi morfologica.....	55
4.1.1.4 Caratterizzazione colloidale.....	57
4.1.1.5 Misura dell'area superficiale	58
4.1.1.6 Analisi FT-IR ATR	59
4.1.2 Test fotocatalitici dei materiali compositi, TGO (TiO ₂ DT-51/GO).....	60
4.1.2.1 Verifica di riproducibilità delle misure	60
4.1.2.2 Ottimizzazione del contenuto di GO nel composito TGO	62
4.1.2.3 Test fotocatalitici dei materiali compositi a base di TiO ₂ P25	67
4.2 Compositi a base di biossido di titanio e nitruro di carbonio grafítico	69
4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali compositi, TiO ₂ DT-51/g-C ₃ N ₄	70
4.2.1.1 Caratterizzazione cristallografica.....	71
4.2.1.2 Misura del Band Gap.....	72
4.2.1.3 Analisi morfologica.....	75
4.2.1.4 Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC)	77
4.2.2 Test fotocatalitici dei materiali compositi, TiO ₂ DT-51/g-C ₃ N ₄	79
BIBLIOGRAFIA	83
Capitolo 5 – Conclusioni.....	86

Capitolo 1 – Scopo della tesi

Nel mondo, circa 1 miliardo di persone, per lo più nei Paesi in via di sviluppo, non ha accesso all'acqua potabile e altri 2.6 miliardi di persone non hanno accesso a servizi igienici adeguati (OMS 2004). Oltre ai ben documentati impatti economici, sociali e ambientali dovuti proprio alla carenza d'acqua, anche la salute e il benessere delle persone, soprattutto dei gruppi vulnerabili come i bambini, gli anziani e i poveri, sono strettamente legati alla disponibilità di forniture idriche adatte, sicure e a prezzi accessibili.

Data l'importanza globale dell'acqua potabile per le persone, è evidente la necessità di sviluppare nuove tecnologie e materiali innovativi per affrontare le sfide associate alla fornitura di acqua sicura per la salute. Sebbene si stiano esaminando continuamente nuovi approcci, questi devono essere meno costosi, più durevoli e efficaci rispetto alle attuali opzioni per la rimozione dei contaminanti di ogni genere.

Per far fronte a queste tematiche la ricerca ha fatto grandi progressi nell'utilizzo di nanotecnologie per applicazioni fotocatalitiche, dove un materiale semiconduttore viene utilizzato come catalizzatore per la degradazione di inquinanti organici (*Figura 1.1*). Il semiconduttore che ha suscitato il maggiore interesse è il biossido di titanio (TiO_2) grazie alla sua bassa tossicità, al suo basso costo, alla sua elevata attività fotocatalitica e all'alta stabilità termica e chimica.

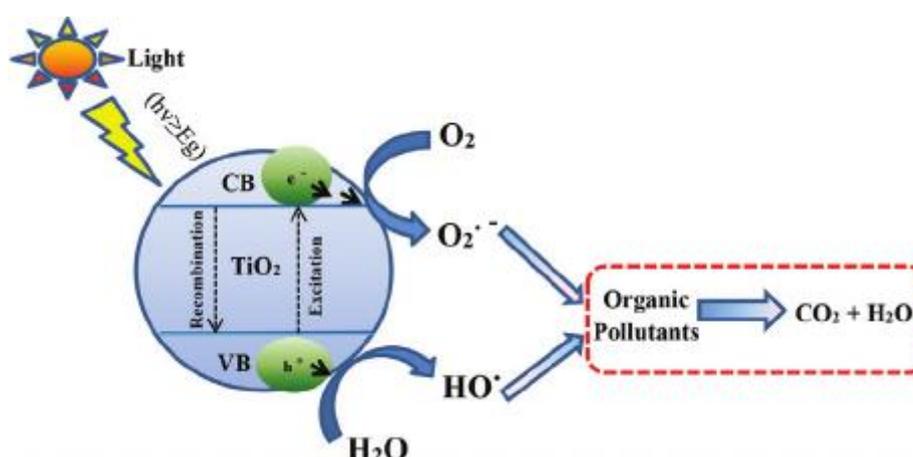


Figura 1.1 - Meccanismo di fotocatalisi della TiO_2

Il principale svantaggio di questo materiale è che possiede un band gap elevato che limita l'applicazione della fotocatalisi nel range UV, in quanto solo il 5% dell'energia solare che riceve la Terra è costituita da queste radiazioni.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quindi quello di realizzare fotocatalizzatori a base di nano-TiO₂ per potenziali applicazioni nel campo della depurazione delle acque reflue. Per non restringere le applicazioni all'uso di luce UV, per attivare i fotocatalizzatori a base di nano-TiO₂, sono stati studiati materiali compositi attivi nel range del visibile, sfruttando la luce solare.

Nello specifico sono stati sintetizzati nanocompositi accoppiando nano-TiO₂ a due materiali grafiticici: ossido di grafene (GO) e nitruro di carbonio grafitico (g-C₃N₄).

L'ossido di grafene ha suscitato un enorme interesse nel campo della fotocatalisi in quanto oltre ad avere delle proprietà morfologiche ed elettroniche uniche, l'eterogiunzione tra GO e TiO₂ favorisce la separazione della coppia buca/elettrone nel materiale composito, ed estendendo il range di lunghezze d'onda si spinge l'attività fotocatalitica della TiO₂ nel campo del visibile. L'accoppiamento di nano-TiO₂ e ossido di grafene è stato effettuato tramite tecnica ad ultrasuoni. L'obiettivo è stato quello di ottimizzare questi fotocatalizzatori compositi andando a variare il contenuto in peso di GO per cercare di ottenere le migliori performance fotocatalitiche.

Il nitruro di carbonio grafitico (g-C₃N₄) è strutturalmente simile all'ossido di grafene grazie alla sua nanostruttura a strati. Dalla letteratura si evince la sua importanza nel campo della fotocatalisi per il suo valore di band gap, pari a 2.7 eV, risultando attivo fotocataliticamente nel range nel visibile. Il g-C₃N₄ è stato accoppiato a nano-TiO₂ attraverso due principali tecniche: ultrasonificazione e polimerizzazione termica. Lo scopo è stato quello di valutare quale dei due metodi di sintesi fosse il più efficace a migliorare l'attività fotocatalitica di questi catalizzatori. Per tutti i materiali singoli e compositi è stata eseguita la caratterizzazione chimico-fisica attraverso le seguenti tecniche: 0 diffrazione a raggi X (XRD), spettroscopia a scansione elettronica (SEM), analisi termogravimetrica e calorimetria a scansione differenziale (TGA-DSC), misura del band gap tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro a riflettanza diffusa, misura dell'area superficiale (BET) e analisi spettroscopica FT-IR.

Inoltre, è stata eseguita la caratterizzazione funzionale per valutare le prestazioni fotocatalitiche utilizzando, come reazione modello la fotodegradazione di Rodamina B (RhB), un colorante organico caratterizzato da un'intensa colorazione fucsia ($\lambda=554$ nm). La fotodegradazione di RhB corrisponde ad una diminuzione dell'intensità della sua colorazione facilmente seguibile per via spettrofotometrica. Attraverso la fotodegradazione di RhB è stato possibile valutare la capacità di conversione dei fotocatalizzatori nanocompositi.

Capitolo 2 – Introduzione

Una delle sfide globali più grandi di questo secolo è quella di aumentare la disponibilità e l'efficienza nell'utilizzo dell'acqua in tutti i settori, garantendo forniture sostenibili di acqua potabile a tutta la popolazione mondiale. Con il cambiamento climatico che minaccia di esaurire le scorte idriche in molte aree del pianeta, e un inquinamento ambientale in continuo aumento, il riutilizzo delle acque reflue diventa una necessità sempre più impellente^[1].

A partire dagli anni 80' si è registrato un incremento del consumo di acqua dell'1% annuo. Questo incremento costante è stato dettato principalmente dalla crescente domanda nei paesi in via di sviluppo e nelle economie emergenti, si può inoltre giustificare da una combinazione di fattori quali la crescita della popolazione globale, lo sviluppo socio-economico e l'evoluzione dei modelli di consumo. Le previsioni mostrano che la domanda d'acqua potabile continuerà ad aumentare ad un ritmo simile fino al 2050, con un aumento compreso tra il 20% e il 30% rispetto al livello attuale^[2].

A causa dell'incremento di industrie chimiche, in particolare nel settore delle tinture, l'inquinamento dell'acqua diventa sempre più complicato da gestire, a causa della varietà degli inquinanti chimici riversati.

La necessità di trovare nuove tecnologie a minor utilizzo energetico per la produzione di acqua ad elevata qualità sta diventando una delle principali sfide tecnologiche del mondo moderno, in quanto il bisogno di un'elevata purezza per l'industria elettronica, farmaceutica, alimentare e manifatturiera in genere richiede processi di purificazione sempre più efficienti e rapidi^[3]. In particolare, negli ultimi due decenni si è assistito ad un crescente fabbisogno di ricerca scientifica e alla continua evoluzione delle tecnologie civili e industriali idonee alla progettazione, costruzione e gestione dei sistemi di drenaggio urbano e degli impianti di depurazione, sostenibili dal punto di vista ambientale^[2,4].

Nonostante nel ventesimo secolo siano stati raggiunti grandi traguardi, secondo l'ultimo rapporto pubblicato dall'Ispra (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) basato sul monitoraggio effettuato nel 2017 e nel 2018 sul territorio italiano, la concentrazione di sostanze inquinanti è ancora critica, in particolare quella dei pesticidi (*Figura 2.1*). Nel dettaglio, nelle acque superficiali sono stati trovati pesticidi nel 77.3% dei 1980 punti di monitoraggio, in quelle sotterranee nel 32.3% dei 2795 punti.

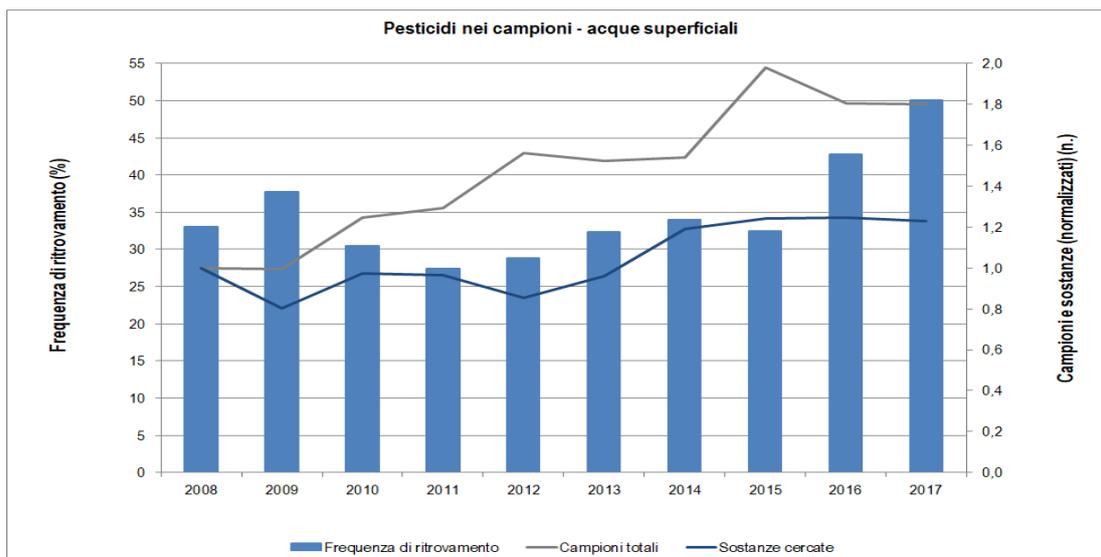


Figura 2.1 - Analisi dell'evoluzione della contaminazione nel decennio 2008-2017 in termini di frequenza di ritrovamento dei pesticidi delle acque

L'inquinamento non è però legato solo ai pesticidi e alle sostanze da cui ne derivano, ma anche alla presenza di microplastiche, antibiotici, composti organici e inorganici di varie tipologie. Anche a livello mondiale, analizzando lo studio condotto da un consorzio scientifico internazionale guidato dal Global Observatory on Pollution on Health del Boston College, è risultato che gli inquinanti più diffusi in acqua sono le plastiche, le sostanze chimiche ad uso industriale, i derivati dal petrolio, pesticidi agricoli, metalli pesanti e altri materiali tossici. La problematica principale di questi elementi nocivi è quella di finire all'interno della catena alimentare, bioaccumolandosi principalmente all'interno del pescato, minacciando la salute di circa tre miliardi di persone^[5].

2.1 I nanomateriali

Per far fronte a queste tematiche la ricerca ha fatto grandi progressi nell'utilizzo di nanomateriali e nanostrutture, materiali strutturati che dimensionalmente appartengono al range da 1 a 100 nm. La dimensione nanometrica rappresenta un ponte di giunzione tra la scala atomica/molecolare e la scala macroscopica o *bulk*, in cui i materiali non sottostanno alle leggi chimico-fisiche.

I traguardi ottenuti nella scienza e nell'ingegneria su scala nanometrica stanno fornendo opportunità senza precedenti nello sviluppo di processi di purificazione dell'acqua più convenienti ed accettabili da un punto di vista ambientale.

Queste tipologie di materiali hanno tre capacità fondamentali che possono essere applicate per il risanamento dell'ambiente: la bonifica e la purificazione, il rilevamento di contaminanti e la prevenzione dell'inquinamento.

Per quanto riguarda il trattamento e il risanamento, le nanotecnologie contribuiscono alla qualità dell'acqua a lungo termine e alla disponibilità delle risorse idriche, attraverso l'utilizzo di materiali di filtraggio avanzati^[6].

La bonifica, cioè il processo per rimuovere o ridurre al minimo la quantità di inquinanti dall'acqua che possono danneggiare la salute umana o l'ambiente, sfrutta già diverse tipologie di nanomateriali come zeoliti, nanotubi di carbonio, nanoparticelle di singoli enzimi, nanospugne ed altri composti ancora in fase di studio.

All'interno della categoria del rilevamento questi materiali hanno il potenziale per sviluppare nuovi sistemi di monitoraggio continuo, in grado di rilevare contaminanti chimici e biologici a concentrazioni molto basse nell'ambiente. Riescono quindi a migliorare la qualità, inserendosi all'interno di metodologie già esistenti che possono effettivamente sfruttare le nanotecnologie utilizzando mezzi reattivi per la filtrazione e la separazione, il biorisanamento e la disinfezione. Le caratteristiche che vengono richieste ai nanomateriali per queste applicazioni nel campo del disinquinamento delle acque reflue includono un'alta area superficiale per l'adsorbimento, un'elevata attività per la fotocatalisi, proprietà antimicrobiche per la disinfezione di materiale biologico ed altre proprietà ottiche, elettroniche e magnetiche utilizzate in processi di trattamento e sensori per il monitoraggio della qualità^[7].

Passando su scala nanometrica le proprietà chimico-fisiche dei materiali, come colore, fotosensibilità, proprietà ottiche e magnetiche, reattività chimica, conducibilità elettrica, attività biologica e numerose altre, cambiano radicalmente e spesso in maniera imprevedibile. Ciò è dovuto all'insorgenza di fenomeni intrinseci alla nanoscala, come gli effetti quantistici e l'elevata area superficiale in rapporto al loro volume. Al diminuire delle dimensioni dei nanomateriali aumenta la percentuale di atomi superficiali, comportando un incremento della reattività, ciò li rende particolarmente adatti per applicazioni catalitiche. Ad esempio, un cristallo delle dimensioni di 1nm espone in superficie circa il 100% degli atomi che lo costituisce, mentre un cristallo di 10nm ne espone solo il 15%. Negli ultimi decenni le loro uniche caratteristiche hanno reso i nanomateriali e le nanoparticelle particolarmente interessanti per applicazioni in molti ambiti, dall'energia, alla medicina, alla nanoingegneria, all'ottica, alla cosmesi, all'industria alimentare, oltre alle applicazioni in campo catalitico^[7,8].

2.2 La Fotocatalisi

Una delle principali funzionalità che è stata studiata e approfondita nel corso degli ultimi decenni, è la fotodegradazione di composti organici, un meccanismo sempre più utilizzato per l'abbattimento di complesse molecole organiche presenti sia nelle acque di scarico che nelle acque di rete.

La fotocatalisi è un metodo catalitico dove viene utilizzato un acceleratore (fotocatalizzatore) dei processi di ossidazione. È un meccanismo che sfrutta materiali semiconduttori che interagiscono con una radiazione luminosa a una specifica lunghezza d'onda per generare specie ossidanti reattive (ROS), che svolgono il ruolo principale nella degradazione di inquinanti organici. I ROS sono composti radicalici altamente reattivi originati da ossigeno, ed includono perossidi (H_2O_2), superossidi ($\cdot\text{O}^{2-}$), radicali idrossilici ($\cdot\text{OH}$) ed ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$), sono le specie che reagiscono con i composti organici, degradandoli, nelle reazioni fotocatalitiche^[9].

I semiconduttori sono costituiti da una struttura a bande, in cui le bande di valenza e conduzione sono separate da una banda proibita, o band gap, dove gli elettroni non possono risiedere. Quando il materiale viene colpito da una radiazione elettromagnetica, la cui energia dei fotoni incidenti è uguale o superiore all'energia di band gap (E_g), l'elettrone più esterno situato nella banda di valenza (VB) passa ad uno stato eccitato producendo una lacuna positiva (h^+) e spostandosi alla banda di conduzione (CB) generando un elettrone (e^-). L'elettrone eccitato nella banda di valenza e la buca di potenziale possono ri-aggregarsi e dissipare l'energia utilizzata per il salto sotto forma di calore, oppure possono reagire con dei composti accettori o donatori di elettroni adsorbiti sulla superficie del catalizzatore o con gli strati carichi elettricamente delle molecole intorno^[3] (*Figura 2.2*).

Le reazioni fotocatalitiche avvengono sulla superficie del catalizzatore, quindi per incrementare l'efficienza è necessario rendere massimo il rapporto superficie/volume. Quindi i semiconduttori nanometrici rappresentano candidati ideali come fotocatalizzatori da utilizzare in reazioni fotocatalitiche per la degradazione di composti organici inquinati^[10,11].

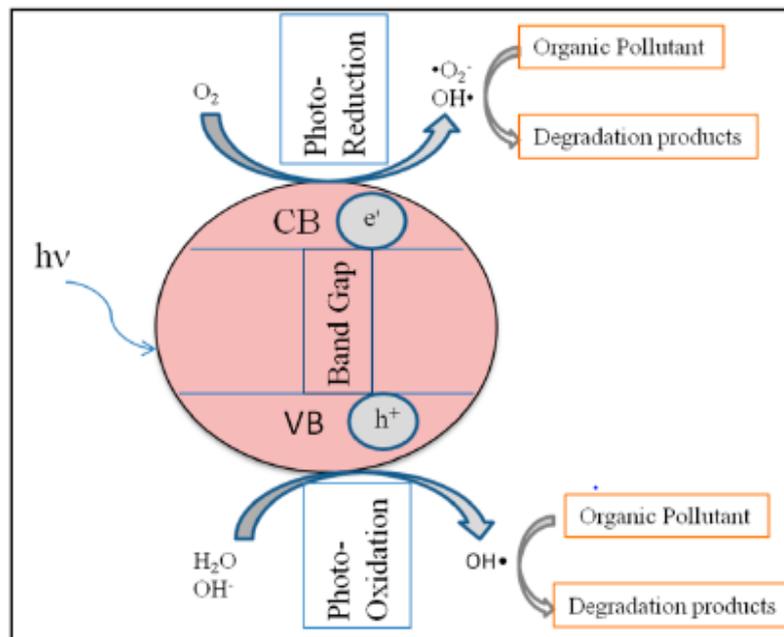


Figura 2.2 - Meccanismo di fotocatalisi della TiO_2

2.2.1 Fotodegradazione di Rodamina B

La reazione modello che viene presa come riferimento, è la reazione di degradazione della Rodamina B (RhB), un colorante organico molto utilizzato in diversi studi^[12] in quanto presenta una marcata colorazione magenta, per cui la sua degradazione corrispondente ad una diminuzione di questa colorazione è facile da seguire via spettroscopia visibile.

La degradazione della RhB segue una cinetica di degradazione di pseudo I ordine. Nelle reazioni di I ordine la velocità di reazione dipende dalla concentrazione di un solo reagente elevata ad un esponente pari ad 1.

$$r = -k[C] \quad (\text{Eq. 1.1})$$

dove k rappresenta la costante cinetica del processo, maggiore è il valore di questa costante più velocemente avviene la reazione. Integrando l'Eq. 1.1 si ottiene la seguente equazione cinetica:

$$\ln C_0/C = kt \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Il risultato è una funzione lineare del tempo che rappresenta l'andamento della reazione di degradazione da cui si ricava k , la costante cinetica. Sfruttando la legge di Lambert Beer (Eq. 1.3)

$$A = \varepsilon * l * C \quad (\text{Eq. 1.3})$$

la quale esprime la diretta proporzionalità tra l'assorbanza di una specie in soluzione e la sua concentrazione, seguendo la reazione di fotodegradazione per via spettroscopica, misurando l'assorbanza della RhB in funzione del tempo, è possibile calcolare la costante cinetica della reazione secondo questa equazione:

$$\ln A_0/A = kt \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Il vantaggio principale nell'utilizzo di RhB, che ne ha determinato un largo impiego nello studio di processi e cinetiche di fotodegradazione, è proprio la sua natura di colorante. Presenta un picco di assorbimento nel visibile a 554 nm, perciò è molto facile seguirne la degradazione per via spettrofotometrica registrando gli spettri di assorbimento al progredire del tempo di reazione. Anche visivamente si può osservare la decolorazione graduale da rosa intenso, a roseo chiaro fino ad incolore una volta che la reazione è giunta a compimento.

La RhB è un colorante organico con struttura aromatica, in *Figura 2.3* viene rappresentata la sua struttura molecolare ed il suo spettro di assorbimento.

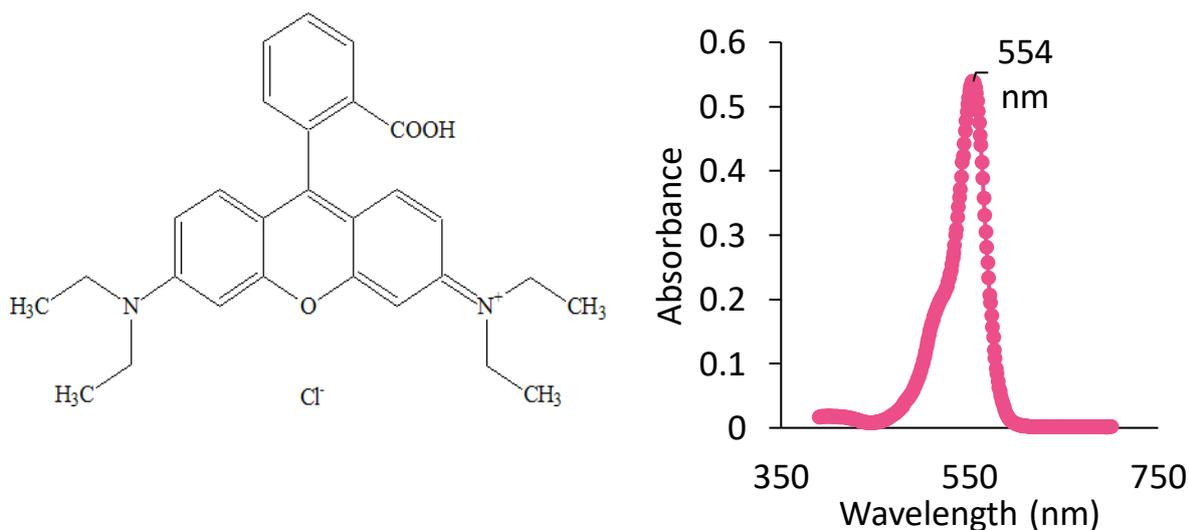


Figura 2.3 - Struttura molecolare e spettro di assorbimento nel visibile di Rodamina B

Come riportato in letteratura^[12,13], la degradazione della RhB ad opera di specie ossigenate radicaliche (ROS) può avvenire attraverso due principali meccanismi:

- In presenza di perossido di idrogeno e delle altre specie radicaliche sviluppate sulla superficie della titania grazie all'esposizione ad una radiazione UV, si avvia la reazione di degradazione della struttura cromofora della Rodamina B. Questa rottura dello scheletro della molecola porta all'ottenimento di prodotti di reazione incolori, di conseguenza si osserva la progressiva decolorazione della soluzione, con relativo riscontro sull'intensità del picco negli spettri di assorbimento. Il meccanismo della reazione di degradazione viene riportato in *Figura 2.4*.

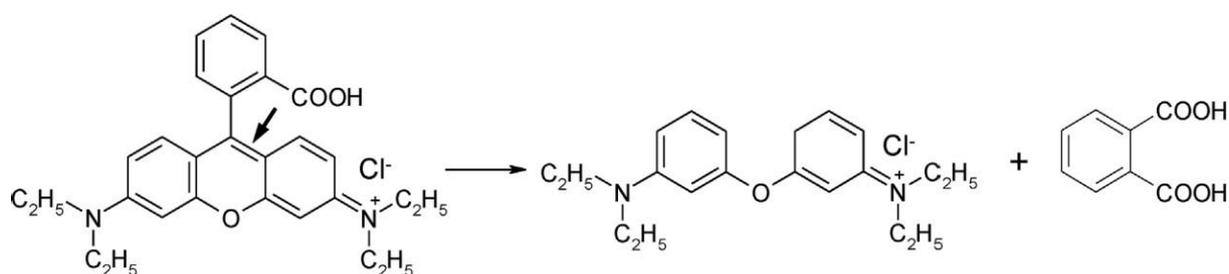


Figura 2.4 - Meccanismo di fotodegradazione della struttura cromofora della Rodamina B

- Il secondo meccanismo proposto è la de-etilazione, ad opera di radicali ossigenati che attaccano i gruppi N-etile; questo processo coinvolge le molecole di colorante adsorbite sulla superficie del catalizzatore e avviene in modo graduale, portando alla formazione di diverse specie parzialmente de-etilate e infine alla forma completamente de-etilata (*Figura 2.5*), Rodamina (Rh). Questo meccanismo di degradazione causa un blu-shift (da 554 a 498 nm) della banda di assorbimento principale del RhB, con conseguente variazione di colore della soluzione da viola a giallo^[13].

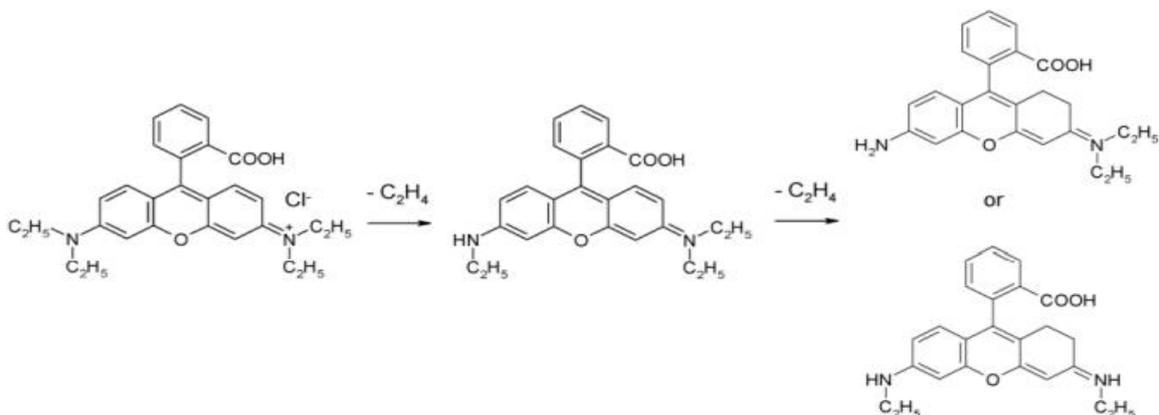


Figura 2.5 - Meccanismo di de-etilazione della Rodamina B

2.3 Biossido di Titanio

Il semiconduttore più utilizzato per reazioni di fotodegradazione di inquinanti organici è il biossido di titanio (TiO_2). Il grande interesse verso questo materiale è dovuto alla sua bassa tossicità, al suo basso costo, alla sua elevata attività fotocatalitica e all'alta stabilità termica e chimica. Il biossido di titanio esiste in tre strutture cristalline differenti: rutilo, anatasio, brookite (Figura 2.6) oppure in fase amorfa. La brookite è costituita da una struttura ortorombica, le altre due forme invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottaedri distorti, nello specifico quella relativa al rutilo contiene due molecole di TiO_2 per cella primitiva. Le forme che sono maggiormente diffuse in natura sono quelle del rutilo e dell'anatasio. Gli ottaedri di TiO_2 rappresentano l'unità strutturale di base nelle varie strutture polimorfe, in cui le maggiori differenze tra le diverse morfologie sono nel numero di ottaedri condivisi, in particolare due nel rutilo, tre nella brookite e quattro nell'anatasio. Il rutilo è la forma più stabile termodinamicamente ed è la più utilizzata a livello industriale mentre l'anatasio è metastabile, delle tre forme questa però è la più attiva nella fotocatalisi e quindi quella più usata tecnologicamente (entrambe però vengono comunque sfruttate come fotocatalizzatori)^[3].

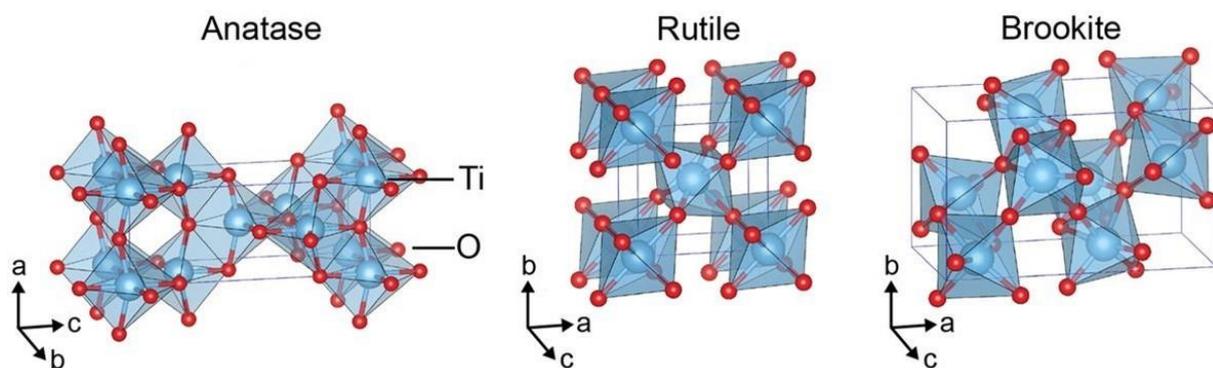


Figura 2.6 - Strutture cristalline del biossido di titanio: anatasio, rutilo e brookite

Sulle varie strutture di biossido di titanio, in particolare sulle due descritte precedentemente, nel corso degli anni sono stati eseguiti vari test di assorbimento ottico, e sono stati individuati i band gap: l'energy gap per il rutilo è pari a 3.03 eV mentre per l'anatasio è pari a 3.18 eV. Questo significa che la transizione elettronica, e quindi l'attivazione del materiale come fotocatalizzatore, avviene per l'anatasio a lunghezza d'onda $\lambda \leq 388\text{nm}$ ossia nella porzione UVA dello spettro elettromagnetico, mentre per il rutilo a $\lambda \leq 413\text{nm}$ che corrisponde alla regione del violetto. Per ampliare le applicazioni sia indoor sia outdoor, il fotocatalizzatore dovrebbe essere in grado di assorbire la luce nel visibile e/o nel vicino UV, quindi avere un

band gap < 2.8 eV in modo da sfruttare la luce solare/visibile e non dovendo utilizzare specifiche lampade UV. La combinazione di elevato indice di rifrazione e alto grado di trasparenza nella regione dello spettro visibile rende la TiO₂ il migliore semiconduttore studiato nel campo della conversione chimica e dell'immagazzinamento dell'energia solare, nonostante sia in grado di assorbire solo il 5% della radiazione solare incidente.

Infatti, solo una piccola porzione dello spettro solare possiede energia sufficiente a dare luogo alla transizione elettronica dalla banda di valenza alla banda di conduzione per semiconduttori con energia di band gap > 2.8 eV, come si può vedere in *Figura 2.7* circa il 5% della radiazione che giunge al suolo è nella regione dell'UV.

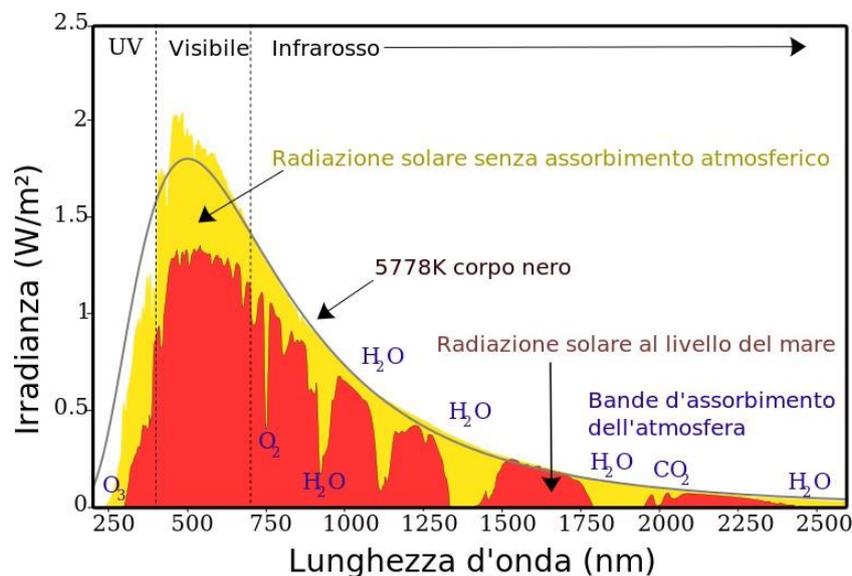
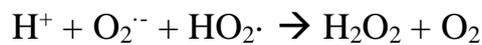
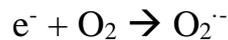


Figura 2.7 - Spettro della radiazione solare

L'attività fotocatalitica della TiO₂ può essere suddivisa in vari step, partendo dalla fase di foto-riduzione in cui, dopo aver assorbito fotoni ad una determinata energia, gli elettroni si eccitano e passano dalla banda di valenza alla banda di conduzione con la formazione di lacune positive (h⁺). Gli elettroni e le lacune così generate emergono sulla superficie della titania e reagiscono con le specie adsorbite. Gli elettroni foto-generati reagiscono con l'ossigeno adsorbito per formare radicali idrossilici (OH·) e superossidi (O₂⁻), altamente reattivi e principali intermedi dell'ossidazione degli inquinanti organici. Si ha poi la fase di foto-ossidazione, in cui le lacune positive formate in precedenza nella banda di conduzione vanno ad ossidare i radicali idrossilici e le molecole d'acqua adsorbite, andando a produrre radicali OH·, che a loro volta

contribuiscono al processo di degradazione. Infine, i materiali organici si decompongono in anidride carbonica e acqua^[4].

Di seguito vengono riportate le reazioni principali coinvolte nel meccanismo di fotodegradazione:



L'efficacia dell'attività fotocatalitica del biossido di titanio dipende da numerosi fattori come la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente, la dimensione delle particelle e la loro superficie specifica, la tipologia dei materiali da degradare, il grado di cristallinità, le impurezze, la densità dei gruppi ossidrilici presenti in superficie e il metodo di preparazione. In particolare, nel campo dei semiconduttori, il controllo dimensionale permette variazioni programmate delle caratteristiche del materiale senza alterare la composizione chimica. Per questo è preferibile disporre di fotocatalizzatori di dimensioni nanometriche, perché solo in questo campo dimensionale entra in gioco la variabile dimensione nelle proprietà. Dal momento che l'attività fotocatalitica avviene sulla superficie del catalizzatore, aumentando la disponibilità dei siti superficiali si va ad incrementare la velocità della reazione di fotodegradazione.

Oltre alla scarsa attività nel range del visibile dovuta all'elevato band gap, bisogna evitare il processo di ricombinazione elettrone-lacuna, in quanto quando un elettrone libero ricade nella banda di valenza si ha la scomparsa di una coppia h^+/e^- . Di conseguenza ciò andrà a diminuire quella che è la produzione di radicali ossidrilici e superossidi e quindi l'efficienza della fotodegradazione^[12]. Per ovviare alla necessità di avere una fonte di irraggiamento con lunghezza d'onda nell'UV e per incrementare l'efficienza fotocatalitica evitando la ricombinazione h^+/e^- diverse strategie possono essere utilizzate, come l'aggiunta di elementi

metallici/non metallici attraverso un processo di drogaggio o accoppiamento con altri materiali^[14].

2.4 Drogaggio di TiO₂

Il biossido di titanio possiede un band gap (E_g) elevato, che limita l'applicazione della fotocatalisi, nel range UV, in quanto solo il 5% dell'energia solare che riceve la Terra è costituita da radiazioni UV (in grado di attivare la TiO₂), mentre il 45% dell'energia rientra nel range della luce visibile^[16]. È quindi necessario ridurre il band gap di questo semiconduttore e migliorare di conseguenza l'assorbimento nella regione del visibile per evitare l'uso di specifiche fonti luminose UV. Per superare questi problemi, tra cui anche evitare la ricombinazione h^+/e^- e incrementare l'efficienza fotocatalitica, sono stati studiati diversi approcci, che consistono principalmente nell'andare a modificare la struttura mediante il drogaggio di altri elementi nei cristalli di TiO₂ o attraverso una modifica morfologica aumentando la porosità e l'area superficiale. Uno dei metodi di drogaggio maggiormente utilizzati consiste nell'inserire all'interno della struttura elementi metallici che introducono livelli energetici di impurità vicino alla banda di valenza e a quella di conduzione. Gli ioni metallici maggiormente utilizzati sono relativi ai metalli di transizione, in particolare: W^{6+} , Nb^{5+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Zr^{4+} . Il drogaggio con tungsteno e niobio migliora l'attività fotocatalitica dell'anatasio, a causa di un eccesso di cariche positive che migliora l'acidità di superficie. L'aggiunta di cromo, rame e ferro favorisce un aumento di assorbimento nella regione del visibile. Il cromo inoltre ha la capacità di migliorare la separazione di carica della coppia e^-/h^+ foto-generata. Possono essere utilizzati anche ioni di metalli nobili, che una volta depositati sulla superficie della TiO₂ fungono da raccoglitori di luce migliorando l'attività catalitica nella regione della luce visibile. Hanno però lo svantaggio di essere molto costosi e in alcuni casi tossici.

Un'alternativa estremamente valida per drogare il biossido di titanio è quella di utilizzare dei non metalli come azoto, zolfo, carbonio, fluoro e boro, i quali una volta inseriti all'interno del reticolo di TiO₂ formano dei livelli energetici intermedi tra la CB del drogante e la VB del catalizzatore (*Figura 2.8*). Quello che si osserva è uno spostamento verso l'alto della banda di valenza ed una diminuzione della banda proibita a causa dell'ibridazione dell'orbitale p del non metallo con l'ossigeno 2p, ciò produce un red shift verso il range della luce visibile. In particolare, l'azoto come drogante è molto promettente in quanto ha una buona stabilità, una dimensione atomica comparabile e una bassa energia di ionizzazione, inoltre è in grado di

introdurre un livello energetico appena sopra il VB del TiO_2 . Agisce come centro di intrappolamento per gli elettroni foto-generati andando a ridurre il fenomeno della ricombinazione $e^-/h^{+i[14]}$.

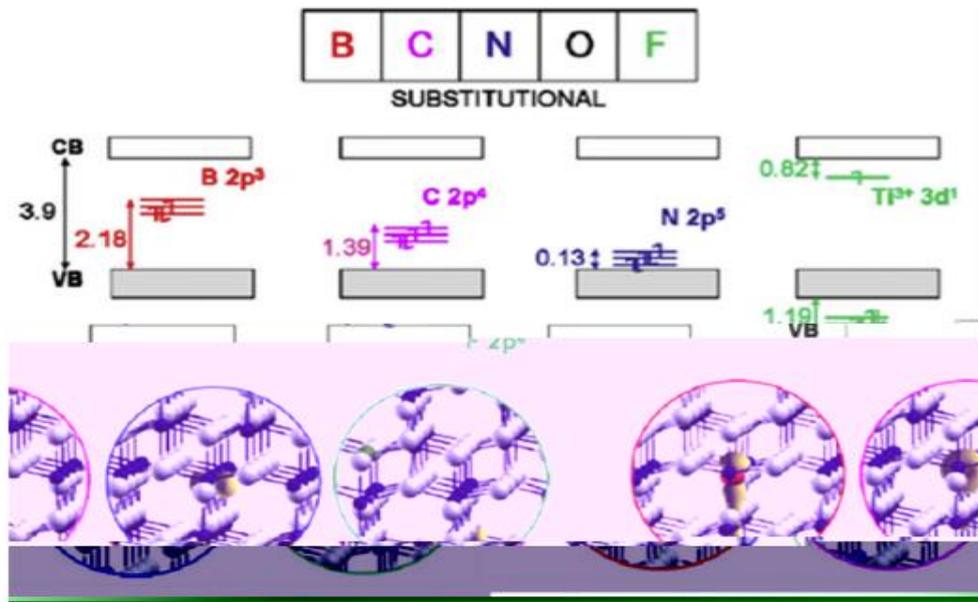


Figura 2.8 - Rappresentazione schematica della struttura di band gap dell'anatase TiO_2 dopata con non metalli

2.4.1 Ossido di grafene e compositi TiO_2/GO

Recentemente come materiale di tipo carbonioso ha attirato l'attenzione degli studiosi l'ossido di grafene (GO), unico per le sue proprietà in quanto possiede un'elevata area superficiale, una struttura costituita da fogli flessibili, un'ottima conducibilità elettrica e termica ed un'eccellente mobilità dei portatori di carica. L'interesse dei ricercatori è ricaduto quindi sulla sintesi di materiali compositi costituiti da biossido di titanio e ossido di grafene, il quale è un ottimo supporto in quanto contiene superficialmente numerosi gruppi funzionali reattivi dell'ossigeno (idrossile, epossido, chetone e carbossile).

La struttura cristallina del grafene è costituita da strati di atomi di carbonio disposti su celle esagonali. È un materiale bidimensionale in cui gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , in cui tre dei quattro elettroni di valenza partecipano al legame con i primi vicini (legame σ), mentre il quarto è delocalizzato in un orbitale elettronico orientato perpendicolarmente al piano (legame π). La VB e la CB del grafene consistono in due tipologie di orbitale di legame, orbitali π e antilegame π^* , che producono un singolo foglio di grafene semiconduttore con band gap nullo. Possiede un'alta conducibilità elettrica a causa dell'elevatissima mobilità degli elettroni,

inoltre è uno dei materiali più resistenti in natura, con un modulo elastico di 1 TPa, superiore a quello del diamante. Il grafene puro è insolubile e poco reattivo chimicamente, mentre il grafene funzionalizzato può essere reso solubile in diversi solventi, e grazie alla presenza dei gruppi ossidrilici superficiali può adsorbire meglio particelle organiche, per esempio di inquinante. L'ossidazione del grafene porta all'ottenimento di GO, la tecnica di sintesi incide fortemente sul grado di ossidazione quindi sulla qualità dei gruppi ossido presenti all'interno del materiale con differenti caratteristiche del materiale stesso. La precisa struttura del GO è oggetto di dibattito da anni, e tuttora non esiste un modello privo di ambiguità in quanto i domini cristallini di tipo grafenico possono essere estremamente piccoli, difettivi, con zone formate da strutture non necessariamente esagonali. È un materiale che ha una composizione atomica non stechiometrica, quindi, non esiste un preciso rapporto tra gli atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno che lo vanno a formare. Il GO è costituito da strutture impilate di monostrati di GO tenuti assieme da legami a idrogeno, con una dimensione della spaziatura tra i piani compresa tra 6 e 12 Å (a seconda della qualità del materiale e dell'umidità)^[15,16].

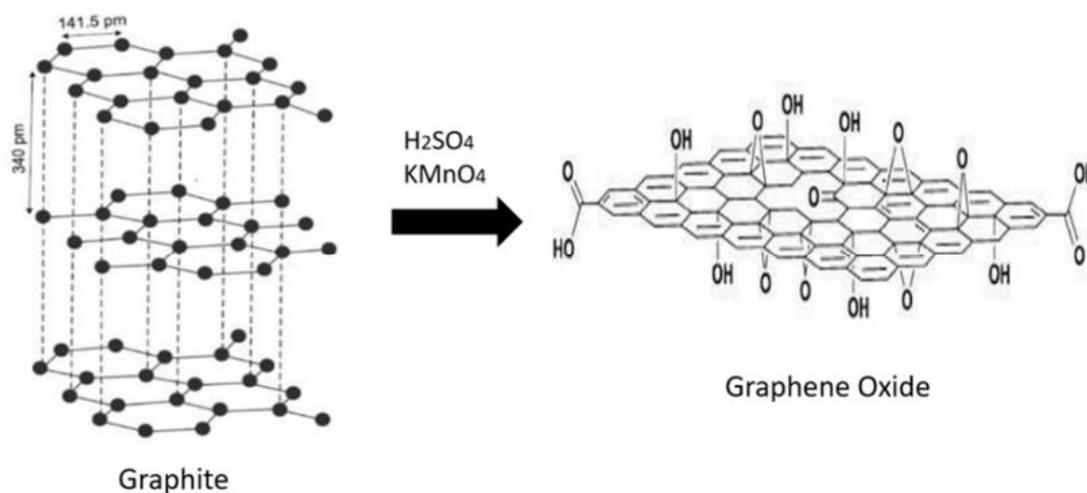


Figura 2.9 - Schema di sintesi per l'ottenimento di ossido di grafene partendo da grafite.

Come detto in precedenza i metodi di sintesi sono particolarmente rilevanti per determinare le caratteristiche finali del prodotto. In comune alla maggior parte delle procedure c'è l'utilizzo di polvere di grafite come precursore per la sintesi di GO (Figura 2.9). La grafite deve poi essere sottoposta ad agenti ossidanti in presenza di un solvente che favorisca il processo. Una delle tecniche di sintesi maggiormente utilizzate per la produzione di GO, è il metodo di Hummer modificato, che consiste nell'esfoliazione e ossidazione della grafite. In questo metodo, acido

solforico (H_2SO_4) e nitrato di sodio (NaNO_3) agiscono come reagenti di intercalazione nella struttura carboniosa, e il permanganato di potassio (KMnO_4) ossida la grafite intercalata dall'acido in GO. Si ottiene una pasta bruna in sospensione, la quale viene poi diluita con acqua e H_2O_2 per aumentare il grado di ossidazione e rimuovere il manganese in eccesso dalla dispersione, segue poi un lavaggio con acido cloridrico (HCl) e acqua. Una volta essiccata la polvere di ossido di grafene, si può procedere con la formazione del composito TiO_2/GO (TGO)^[16,17]. Uno dei metodi principalmente utilizzati per la formazione del composito TGO prevede l'utilizzo di ultrasuoni^[6,18].

L'eterogiunzione tra ossido di grafene e TiO_2 favorisce la separazione della coppia buca/elettrone nel materiale composito, ostacolandone la ricombinazione^[19]. Inoltre, la formazione di legami Ti - O - C utilizzando il carbonio come drogante della titania, permette di estendere il range di lunghezze d'onda che attivano questo materiale nel campo del visibile, ampliando la fascia di assorbimento dello spettro elettromagnetico^[20]. Il processo fotocatalitico è promosso dal GO che è in grado di assorbire i fotoni nel range del visibile. Gli elettroni foto-eccitati negli stati ad alta energia dell'ossido di grafene sono poi delocalizzati (con una cinetica compresa tra 0,1 e 0,2 ps) sulla struttura della TiO_2 .

Nel momento in cui è presente un colorante nell'ambiente di reazione, la luce visibile può innescare due tipologie di meccanismi: se il catalizzatore è costituito solo da TiO_2 , i coloranti adsorbiti sono in grado di inviare elettroni foto-eccitati alla CB della titania; in presenza del composito TGO questo meccanismo può accoppiarsi ad una via di reazione alternativa in cui gli elettroni foto-eccitati del colorante possono essere delocalizzati negli stati elettronici diffusi del GO. In entrambi i casi le molecole di colorante ossidate si trasformano in prodotti transienti o stabili e di conseguenza verso la degradazione del substrato stesso. Il meccanismo è molto complesso, si può però concludere affermando che il GO opera come un sensibilizzatore alla luce visibile nei confronti della TiO_2 aumentando la sua efficienza fotocatalitica.

In presenza però di specie che assorbono la radiazione nel visibile, il processo di degradazione può essere dominato dalla diretta auto-ossidazione delle specie di interesse^[17].

2.4.2 Nitruro di carbonio grafítico e compositi TiO₂/g-C₃N₄

Il nitruro di carbonio grafítico (g-C₃N₄) è un materiale semiconduttore di tipo n privo di elementi metallici che ha suscitato un grande interesse nella fotocatalisi guidata dalla luce visibile, grazie ai numerosi vantaggi che gli appartengono: non è tossico, è economico, disponibile in abbondanza, stabile termicamente (fino a 600 °C in aria), buona inerzia chimica (in solventi organici, acidi e basi), fabbricazione facile, e possiede un band gap moderato, di 2.7-2.8 eV corrispondente alla lunghezza d'onda 450-460 nm dello spettro solare (le posizioni energetiche della sua banda di conduzione e della banda di valenza sono rispettivamente 1,1 e 1,6 eV). Come indica il nome questo materiale ha una struttura “graphite like”, possiede infatti una fase angolare planare simile alla grafite con una differenza sostanziale: ogni atomo di carbonio è legato a tre atomi di azoto, i quali sono coordinati a tre o a due. È un materiale formato da unità di s-triazina o tri-s-triazina (eptazina) come elementi costitutivi (*Figura 2.10*), che sono interconnessi tra loro attraverso ammine terziarie per formare fogli bidimensionali (2D) a nido d'ape. I fogli 2D di g-C₃N₄ sono tenuti insieme l'uno con l'altro da deboli forze di van der Waals e gli atomi presenti in ogni strato sono legati da legami covalenti. Secondo i calcoli della teoria funzionale della densità (DFT)^[22], la banda di valenza massima (VBM) di g-C₃N₄ consiste nello stato N 2p e la banda di conduzione minima (CBM) è formata dall'ibridazione degli stati N 2p e C 2p. Come risultato, i buchi fotogenerati diventano disponibili allo stato N 2p, mentre i fotoelettroni sono presenti negli stati N 2p e C 2p. L'ibridazione degli stati N 2p e C 2p nella CB porta ad un *alto tasso di ricombinazione* dei portatori di carica che riduce l'efficienza quantica del g-C₃N₄ nei processi fotocatalitici^[21]. Oltre a questo, l'efficienza fotocatalitica di g-C₃N₄ è anche ostacolata dalla sua bassa superficie specifica (10-15 m² g⁻¹), dalla disponibilità di un ridotto numero di siti attivi, dalla lentezza della cinetica di reazione in superficie, da una modesta capacità di ossidazione e una mobilità di carica limitata che causa un assorbimento inefficiente dello spettro solare^[23].

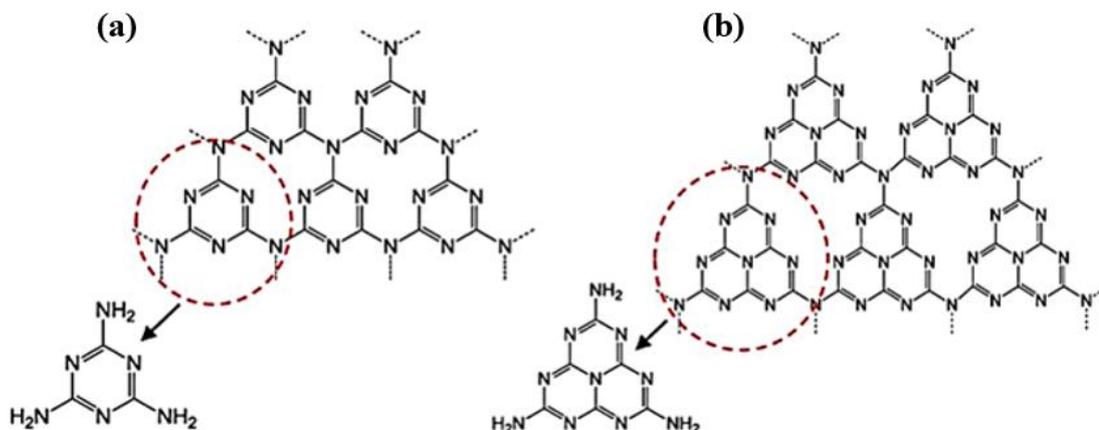


Figura 2.10 - Struttura del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (a) *s*-triazina (b) *tri-s*-triazina (*eptazina*)

Esistono diversi meccanismi per preparare questo composto, ma i più efficaci per la produzione di una fase cristallografica priva di contaminazione prevedono un meccanismo di polimerizzazione termica^[24]. È fondamentale partire da un substrato organico contenente atomi di azoto nella struttura, come l'urea, la melamina o l'ammide. È quindi preferibile partire da melamina, una massa che proviene da materie prime rinnovabili e innocue, sottoponendola ad un trattamento termico a 550 °C per 4h si ottiene il $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figura 2.11).

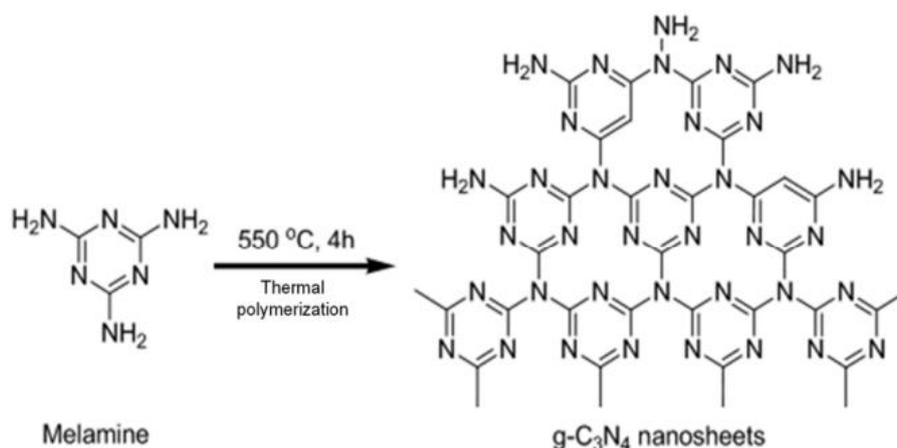


Figura 2.11 - Sintesi di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partire da Melamina

L'accoppiamento con elementi adatti sulla superficie di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ potrebbe contemporaneamente migliorare gli svantaggi elencati precedentemente attraverso l'accelerazione della separazione delle cariche e la promozione delle reazioni catalitiche. Per ottenere un miglioramento della fotoattività è necessario costruire un'eterogiunzione tra due materiali che abbiano un potenziale

di banda appropriato. In molti studi il g-C₃N₄ è stato accoppiato, attraverso varie tipologie di sintesi, alla TiO₂ per andare a sfruttare in modo efficiente i vantaggi che presentano entrambi i semiconduttori e creare un effetto sinergico nel composito finale^[22,25]. Poiché la differenza di energia tra le bande di conduzione e di valenza di questi due materiali è sufficientemente alta, la separazione spaziale irreversibile delle cariche è facilitata attraverso l'eterogiunzione. In questo modo viene teoricamente soppressa in larga misura la ricombinazione di lacune positive ed elettroni foto-originati, essendo i portatori di carica efficientemente separati.

Nei compositi a base di g-C₃N₄ e TiO₂, il g-C₃N₄ permette di spostare l'attività fotocatalitica nel visibile, grazie al suo band gap e agisce come un sensibilizzatore per TiO₂. La combinazione dell'attività UV di TiO₂ e la risposta alla luce visibile di g-C₃N₄ estende il range di assorbimento, in modo tale da sfruttare la radiazione solare in modo sufficiente per reazioni di tipo fotocatalitico, rendendo il sistema eterogeneo adatto ad applicazioni reali. Inoltre, l'eterogiunzione TiO₂-g-C₃N₄ fornisce una maggiore attività di reazione superficiale che è vantaggiosa per le reazioni di fotodegradazione^[26].

2.5 Ultrasonificazione

Gli ultrasuoni sono vibrazioni acustiche caratterizzate da frequenze comprese tra 0.5 Mhz e 15 Mhz, superiori alla banda di frequenze udibili all'orecchio umano (16 Hz ÷ 20 KHz). Le onde ultrasonore sono originate da moti oscillatori delle molecole del mezzo in cui si propagano (solido, liquido, gas), generando fronti d'onda di particelle in fase. I parametri fisici che caratterizzano tali moti sono la frequenza, la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione, l'impedenza acustica, l'intensità e la pressione acustica. Analogamente alle onde luminose, quelle ultrasonore sono soggette a riflessione e rifrazione sulla superficie di separazione di due mezzi con differente impedenza acustica, mentre all'interno del materiale subiscono fenomeni di diffrazione e diffusione.

La propagazione delle onde ultrasonore dipende sia dal mezzo in cui essa avviene sia dal modo in cui l'onda è generata. All'interno dei solidi, dotati di reticolo cristallino, la propagazione può avvenire tramite onde longitudinali, trasversali, superficiali e di Lamb. Nei liquidi e nei gas, privi del reticolo cristallino, avviene solo attraverso onde longitudinali.

- *Onde longitudinali*

Le onde longitudinali, dette anche onde di compressione, sono caratterizzate da fasi alterne di compressione ed espansione delle particelle del mezzo, come indicato nella

Figura 2.11. Come si può notare, lo spostamento delle particelle, rispetto alla loro posizione di riposo, avviene nello stesso verso della propagazione del fascio ultrasonoro. La distanza tra due massimi di spostamento consecutivi rappresenta la lunghezza d'onda λ . In tali onde la direzione di vibrazione coincide con quella di propagazione ed è perpendicolare al piano emittente della sonda.

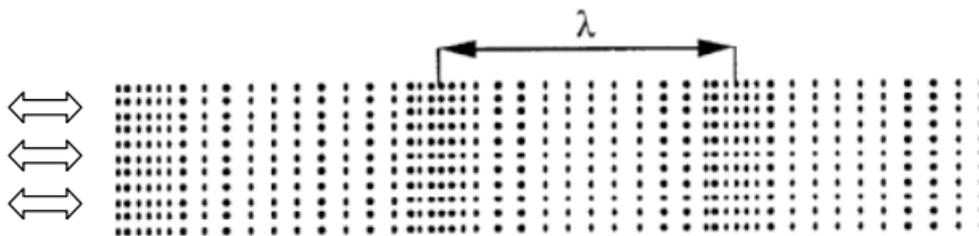


Figura 2.11 - Compressione ed espansione delle particelle

- *Onde trasversali*

Nel caso di onde trasversali, dette anche onde di taglio, lo spostamento delle particelle nella materia è normale al senso di propagazione del fascio ultrasonoro. La direzione dell'oscillazione delle particelle, sottoposte a sollecitazione di taglio, è perpendicolare alla direzione di propagazione. Tali onde si propagano solo nei solidi, poiché nei liquidi e nei gas sono molto attenuate, dato che in tali mezzi le sollecitazioni tangenziali si sviluppano solo grazie alla viscosità.

- *Onde superficiali*

Sono dette anche onde di Rayleigh ed hanno la caratteristica di propagarsi solo nello strato superficiale dei solidi, seguendo il profilo del pezzo, sempre che non vi siano brusche variazioni di forma. Nelle onde superficiali la direzione di vibrazione delle molecole è perpendicolare alla superficie del pezzo.

- *Onde di Lamb*

Nei materiali di piccolo spessore si possono generare onde, denominate onde di Lamb, che interessano tutta la sezione del pezzo. Anche se per un dato spessore si hanno infiniti modi di vibrare, esistono solo due forme fondamentali di onde di Lamb: onde di compressione simmetrica e onde di flessione asimmetrica. L'ottenimento delle suddette forme, per un dato spessore del pezzo e per una data frequenza degli ultrasuoni, si ha variando l'angolo di rifrazione del fascio generato.

Gli ultrasuoni ad alta intensità possono essere utilizzati per la produzione di nuovi materiali fornendo un percorso alternativo senza l'utilizzo di alte temperature di massa, alte pressioni o lunghi tempi di reazione. Come riportato da Purkayastha et al., 2020, l'eterogiunzione attraverso ultrasonificazione è un metodo efficace e ambientalmente sostenibile per creare materiali compositi che sfruttano in maniera efficiente le proprietà dei singoli materiali costituenti^[27]. La sintesi sonochimica è un metodo che permette di sintetizzare nuove molecole o materiali con l'applicazione di ultrasuoni. Il metodo sonochimico genera hot spots che possono arrivare a temperature di (5000–25000 K), pressioni superiori a 1000 atmosfere e velocità di raffreddamento e riscaldamento superiori a 10^{11} K/s. L'irraggiamento a ultrasuoni produce effetti chimici e fisici che possono venir utilizzati per la modifica di vari tipi di nanostrutture. Questi effetti non derivano quindi da un'interazione diretta tra specie chimiche e onde sonore, ma piuttosto dal fenomeno fisico della *cavitazione acustica*: la formazione, la crescita e il collasso implosivo delle bolle. Le bolle vengono generate da impurità preesistenti e oscillano con il campo sonoro applicato. Come illustrato in *Figura 2.12*, le bolle possono crescere fino ad una dimensione critica (di solito decine di micrometri), possono accoppiarsi fortemente al campo acustico e subire una rapida crescita inerziale eccessiva durante l'espansione, seguita da un collasso catastrofico. Il processo di collasso implosivo è quasi adiabatico nelle sue fasi finali ed è responsabile delle condizioni estreme caratteristiche della sonochimica^[28].

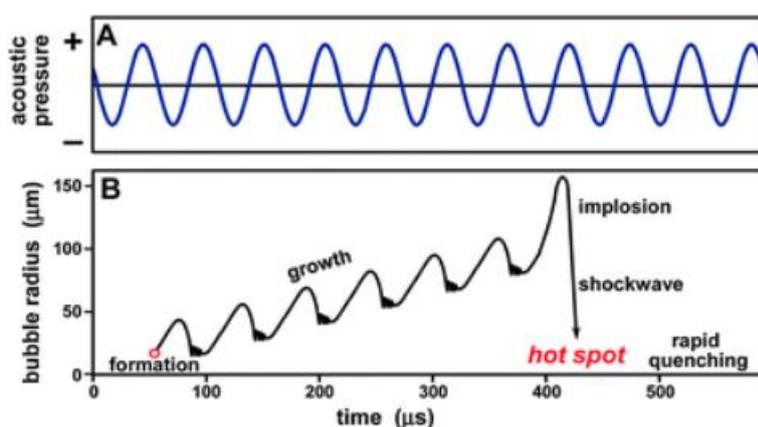


Figura 2.12 - Illustrazione schematica del processo di cavitazione acustica

Un buon esempio di sfruttamento degli effetti fisici degli ultrasuoni è il potenziamento dell'intercalazione delle sostanze ospiti in materiali stratificati, sviluppati per la prima volta da Green, Suslick e colleghi^[29]. In lavori più recenti, la grafite, con la sua struttura planare stratificata, può ospitare tra ogni strato di grafene molecole ospiti o atomi per formare composti

di intercalazione di grafite, ma questo processo solitamente è molto lento. L'irradiazione ad ultrasuoni, tuttavia, può aumentare notevolmente la velocità di reazione.

Gli ultrasuoni ad alta intensità sono quindi responsabili di una serie di effetti fisici e chimici che favoriscono la preparazione o la modifica dei nanomateriali. I diversi meccanismi d'azione lo rendono un potente strumento rilevante per un gran numero di argomenti di interesse attuale, tra cui grafene, polimeri, catalizzatori a base di ossidi metallici, cristallizzazione e materiali anisotropi.

Con semplici variazioni delle condizioni di reazione e delle composizioni dei precursori, una miriade di materiali nanostrutturati con morfologie, strutture e composizioni controllate possono essere preparati con successo mediante l'applicazione di ultrasuoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Organizzazione delle Nazioni Unite, Assemblea Generale, “Trasformare il nostro mondo: l’Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile”, Distr.: Generale 21 ottobre **2015**
- [2] Nations U. WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind, **2019**
- [3] Qu X., Brame J., Li Q., Alvarez P., “Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse”, Accounts of chemical research, Department of Civil and Environmental Engineering, Rice University, Houston, **2012**, 113, 834-843
- [4] Department of Economic and Social Affairs. World Economic and Social Survey 2013 Sustainable Development Challenges. *United Nations*, **2013**.
- [5] Pace E., Maschio G., , “Qualità delle acque – inquinamento da pesticidi”, elaborazione ISPRA su dati delle regioni, province autonome, Arpa, **2009-2018**
- [6] Sofian Yunus I., Harwin, Kurniawan A., Adityawarman D. and Indarto A., “Nanotechnologies in water and air pollution treatment”, November **2012**, Environmental Technology Reviews Vol. 1, No. 1, 136–148
- [7] J. Theron, J.A.Walker, and T.E. Cloete, “Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities”, Critical Reviews in Microbiology, **2008**, 34:1, 43-69
- [8] Grasso A., “Abbattimento fotocatalitico di composti organici volatili”, Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, **2017**
- [9] Fujishima A., Xintong Zhang, Donald A. Tryk, “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena”, **2008**, Surface Science Reports 63, 515–582
- [10] Dhananjay S. Bhatkhande, Vishwas G. Pangarkar and Beenackers A., “Photocatalytic degradation for environmental applications – a review”, **2011**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77: 102-116
- [11] Amr Tayel, Adham R. Ramadan and Omar A. El Seoud, “Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination”, Catalysts **2018**, 8, 491
- [12] Ortelli S., Blosi M., Albonetti S., Vaccari A., Dondi M. & Costa A. L., **2014**, “TiO₂ based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 276, 58–64

- [13] Pica M, Calzuola S., Donnadio A., Gentili P.L., Nocchetti M. and Casciola M., “De-Ethylation and Cleavage of Rhodamine B by a Zirconium Phosphate/Silver Bromide Composite Photocatalyst”, *Catalysts*, **2019**, 9, 3
- [14] Patil S. Basavarajappa, Shivaraj B. Patil, Ganganagappa N., Kakarla Raghava Reddy, Anjanapura V. Raghu, Ch. Venkata Reddy, “Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis”, **2020**, ScienceDirect, international journal of hydrogen energy 45, 7764-7778
- [15] Guodong J., Zhifen L., Chao Chen, Lihua Z., Qing C., Nan W., Wei Wei a, Heqing Tang, “TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants”, **2011**, ScienceDirect, Carbon 49, 2693-2701
- [16] M.S. Adly, Sh.M. El-Dafrawy, S.A. El-Hakam, “Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes”, **2019**, Jmr&t Journal of Materials Research and Technology, 8(6):5610-5622
- [17] Galvani N., “Studio di assorbimento di acqua in membrane di ossido di grafene”, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Bologna, **2018/2019**
- [18] Mancini R.M., Grilli M.L., Petrucci L., Stendardo S., “Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale”, Enea, settembre **2016**
- [19] Minella, M., Sordello, F., Minero, C., “Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂.”, *Catal. Today* **2017**, Volume 281, Part 1, 29-37
- [20] Pan, X., Zhao Y., Liu, S., Korzeniewski C.L., Wang, S., Fan Z., “Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3944–3950
- [21] Liang J., Yang X., Wang Y., Peng He, Haitao Fu, Yue Zhao, Qingchuan Zoua and Xizhong A., “A review on g-C₃N₄ incorporated with organics for enhanced photocatalytic water splitting”, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 12898–12922
- [22] Juan Li, Min Zhanga, Qiuye Li, Jianjun Yang, “Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst”, *Applied Surface Science* 391, **2017**, 184–193
- [23] Yuhan L., Gua M., Zhanga M., Zhanga X., Lv K., Liuc Y., Hod W., Dong F., “C₃N₄ with engineered three coordinated (N₃C) nitrogen vacancy boosts the production of ¹O₂ for Efficient and stable NO photo-oxidation”, *Chemical Engineering Journal*, **2020**, Volume 389, 124421

- [24] Acharya R., Parida K., “A review on TiO₂/g-C₃N₄ visible-light- responsive photocatalysts for sustainable energy generation and environmental remediation”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, Volume 8, 2213-3437
- [25] Zhang H., Liu F., Wu H., Cao X., Sun J. and Lei W., “In situ synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light”, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 40327–40333
- [26] Kumar S., Karthikeyan S. and Lee A.F., “g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis”, *Catalysts*, **2018**, 8, 74
- [27] Purkayasthaa M. D., Silb S., Singhc N., Rayb P.P., Darbhac K. G., Bhattacharyya S., Mallicke A. I., Majumdera T.P., “Sonochemical synthesis of nanospherical TiO₂ within graphene oxide nanosheets and its application as a photocatalyst and a Schottky diode”, *FlatChem*, **2020**, Volume 22, 2452-2627
- [28] Hangxun Xu, Brad W. Zeiger e Kenneth S. Suslick, “Sonochemical synthesis of nanomaterials”, in *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, vol. 42, n. 7, 2555–2567
- [29] K. Chatakondur, M. L. H. Green, M. E. Thompson e K. S. Suslick, “The enhancement of intercalation reactions by ultrasound”, *Chem. Commun.*, **1987**, 900

Capitolo 3 – Parte sperimentale

La tesi descrive la sintesi, la caratterizzazione chimico-fisica, e l'applicazione in campo fotocatalitico di materiali compositi nanometrici a base di TiO_2 accoppiata ad ossido di grafene (GO) e nitruro di carbonio grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Le procedure sono state condotte in condizioni di temperatura e pressione ambiente (25°C , 1atm) in aria.

La prima fase di questo elaborato consiste nella sintesi del grafene ossido attraverso il metodo di Hummer modificato, andando ad esfoliare ed ossidare la grafite ^[1]. Una volta ottenuto il GO, è stato accoppiato a due tipologie di polveri commerciali di biossido di titanio differenti, DT-51 e P25.

Il metodo di accoppiamento che è stato utilizzato è l'ultrasonificazione con sonda ad ultrasuoni, seguito da un trattamento in stufa necessario per far evaporare il solvente residuo ed una macinazione manuale fino ad ottenere un materiale composito sotto forma di polvere. Si è cercato poi di andare ad ottimizzare la percentuale in peso di GO nel composito in modo da ottenere le migliori performance dai catalizzatori sintetizzati.

La seconda fase di questo lavoro si concentra invece sulla sintesi di materiali compositi a base di biossido di titanio, in particolare TiO_2 DT-51, accoppiato al nitruro di carbonio grafítico, $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Come prima operazione è stato sintetizzato il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a partire da melammina, attraverso un trattamento termico in stufa che ha portato alla relativa polvere di colore giallo. Sono poi stati sviluppati due metodi di sintesi differenti per l'ottenimento dei nano-compositi che consistono ^[2]:

1. Utilizzo della sonda ad ultrasuoni partendo da TiO_2 DT-51 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in polvere, metodo di tipo fisico
2. Polimerizzazione termica partendo dal precursore, melammina, e DT-51, metodo di tipo chimico. Per cercare di migliorare le capacità di conversione dei fotocatalizzatori, sono state sviluppate tre sintesi a tre differenti temperature, in modo da trovare il valore ideale per la sintesi di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nel composito cercando di massimizzare la sinergia tra i due componenti.

Entrambi i compositi sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico e funzionale.

Per quanto riguarda la caratterizzazione chimico-fisica sono state eseguite le seguenti tecniche:

- Determinazione del potenziale di doppio strato elettrico e del diametro medio della popolazione, con lo scopo di valutare il diametro medio idrodinamico delle particelle attraverso tecnica laser specifica per nanoparticelle (DLS-ELS)
- Analisi qualitativa delle fasi cristalline formate mediante diffrattometria XRD
- Analisi del Band Gap attraverso l'utilizzo di uno spettrofotometro a riflettanza diffusa
- Analisi UV-Vis fondamentale durante lo svolgimento dei test fotocatalitici per andare a valutare l'assorbanza e di conseguenza l'efficacia di fotodegradazione dei catalizzatori nei confronti della RhB, andando ad evidenziare il suo picco di assorbimento tipico
- Determinazione della superficie specifica tramite analisi BET
- Analisi morfologica delle polveri attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM)
- Verifica dell'ottenimento dei gruppi funzionali di interesse attraverso tecnica spettroscopica FT-IR. In questo caso vengono analizzati solo i campioni di GO per valutare se l'ossidazione della grafite ha portato effettivamente al prodotto interessato.
- Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC), necessarie per valutare eventuali perdite di peso e transizioni termiche che avvengono all'interno dei campioni a base di $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Dal punto di vista della caratterizzazione funzionale sono stati condotti test fotocatalitici che hanno permesso di valutare l'efficienza fotocatalitica dei catalizzatori in polvere preparati attraverso la fotodegradazione di Rodamina B sotto due sorgenti luminose differenti (UV e Visibile).

3.1 Materiali

Durante le sintesi e i test sono stati utilizzati prodotti commerciali senza ulteriori purificazioni. Per rendere più semplice la comprensione, le sigle usate per classificare i campioni utilizzati e caratterizzati come fotocatalizzatori, sono riportate nella *Tabella 3.1*, insieme ad una breve descrizione delle principali caratteristiche.

Tabella 3.1- Sigle e descrizioni dei campioni analizzati

SIGLA CAMPIONE	DESCRIZIONE
TiO₂ DT-51	Prodotto commerciale in polvere CristalACTiV™
TiO₂ P25	Prodotto commerciale in polvere Evonik
TiO₂ DT-51_US	TiO ₂ DT-51 dopo processo ad ultrasuoni per 1h

TiO₂ DT-51_CALCINATA500	TiO ₂ DT-51 ottenuta dopo processo di calcinazione a 500 °C
G_M	Polvere di grafite commerciale Magaldi
GO_M	Ossido di grafene sintetizzato attraverso il metodo di Hummer modificato, partendo da G_M
g-C₃N₄	Prodotto ottenuto a partire da melammina attraverso polimerizzazione termica alla temperatura di 550 °C
DT51- GO_MISCELAZIONEFISICA	TiO ₂ DT-51 e GO miscelati mantenendo una separazione fisica tra i due materiali in forma granulare
TGO_M_US_25%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 25% in peso
TGO_M_US_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso
TGO_M_US_9%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 9% in peso
TGO_M_US_SOL	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso. Il campione non subisce il processo di essiccazione in stufa e viene mantenuto in sospensione.
TGO_P25_M_US_16%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso
TGO_P25_M_US_9%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 9% in peso
TGO_P25_M_US_5%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 5% in peso
DT51_g-C₃N₄_US_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso
DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 550 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso

DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 500 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso
DT51_g-C₃N₄_FORNO450_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 450 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso

3.2 Preparazione dei campioni

I componenti fondamentali dei materiali sviluppati sono biossido di titanio (TiO₂) accoppiato con ossido di grafene (GO), preparato tramite il metodo di Hummer modificato, e nitrato di carbonio grafitico (g-C₃N₄), sintetizzato tramite trattamento termico a partire da melammina. Per i compositi TGO, prodotti tramite trattamento ad ultrasuoni, è stata modificata come variabile la percentuale in peso di GO rispetto a due tipologie di TiO₂: DT-51 e P25. Lo studio sui fotocatalizzatori a base di g-C₃N₄ si concentra invece sullo sviluppo di due metodi di sintesi differenti: ultrasonificazione e polimerizzazione termica a tre differenti temperature. Per questi materiali viene utilizzata solo la titania DT-51.

3.2.1 Sintesi dell'ossido di grafene, GO

Per la sintesi di ossido di grafene si è partiti da polvere di grafite Magaldi, utilizzando il metodo *Hummer* modificato, descritto da Adly e dai suoi collaboratori^[1].

Inizialmente in un pallone da 1L sono stati aggiunti 2 g di nitrato di sodio (NaNO₃), che vengono disciolti in 25mL di acido solforico (H₂SO₄), sotto agitazione meccanica per la durata di circa 10 minuti, fino a completa dissoluzione. Sono stati poi addizionati 2 g di grafite, ed il pallone è stato inserito in un bagno di ghiaccio, per 2 ore. Inizia il processo di esfoliazione della grafite. Sono stati aggiunti poi lentamente 4g di permanganato di potassio (KMnO₄), tenendo la T° al di sotto dei 20 °C. Successivamente, è stato rimosso il ghiaccio, e la sospensione è lasciata sotto vigorosa agitazione per una notte. Il processo di ossidazione ha portato ad un addensamento della soluzione ed a un cambiamento di colore dal nero al marrone/verde.

Nel giorno successivo, il pallone di reazione viene tenuto a 98 °C in un bagno con olio siliconico per 15 minuti. Nel frattempo, vengono aggiunti lentamente 100mL di acqua bi-distillata, con conseguente sviluppo di effervescenza e vapori bruni, dovuti all'ossidazione ad opera del KMnO₄. Dopo 15 minuti, vengono aggiunti 200mL di H₂O deionizzata calda fino a raggiungere

la temperatura di 60°C. Infine, sono stati addizionati 30mL di H₂O₂ per eliminare i residui di KMnO₄, e si è portato in centrifuga per 40 minuti a 6000 rpm. Il precipitato è stato poi separato, procedendo con tre lavaggi di HCl al 10% ed uno con acqua bi-distillata. Ad ogni lavaggio si è centrifugato di nuovo, fino all'ottenimento del campione finale, il quale viene poi posto in stufa sottovuoto a 80 °C per 24 ore.

Dopo essiccamento in stufa il campione è stato macinato e setacciato (apertura setaccio 0.080mm). Di seguito è riportata una breve illustrazione schematica del processo di sintesi (Figura 3.1).

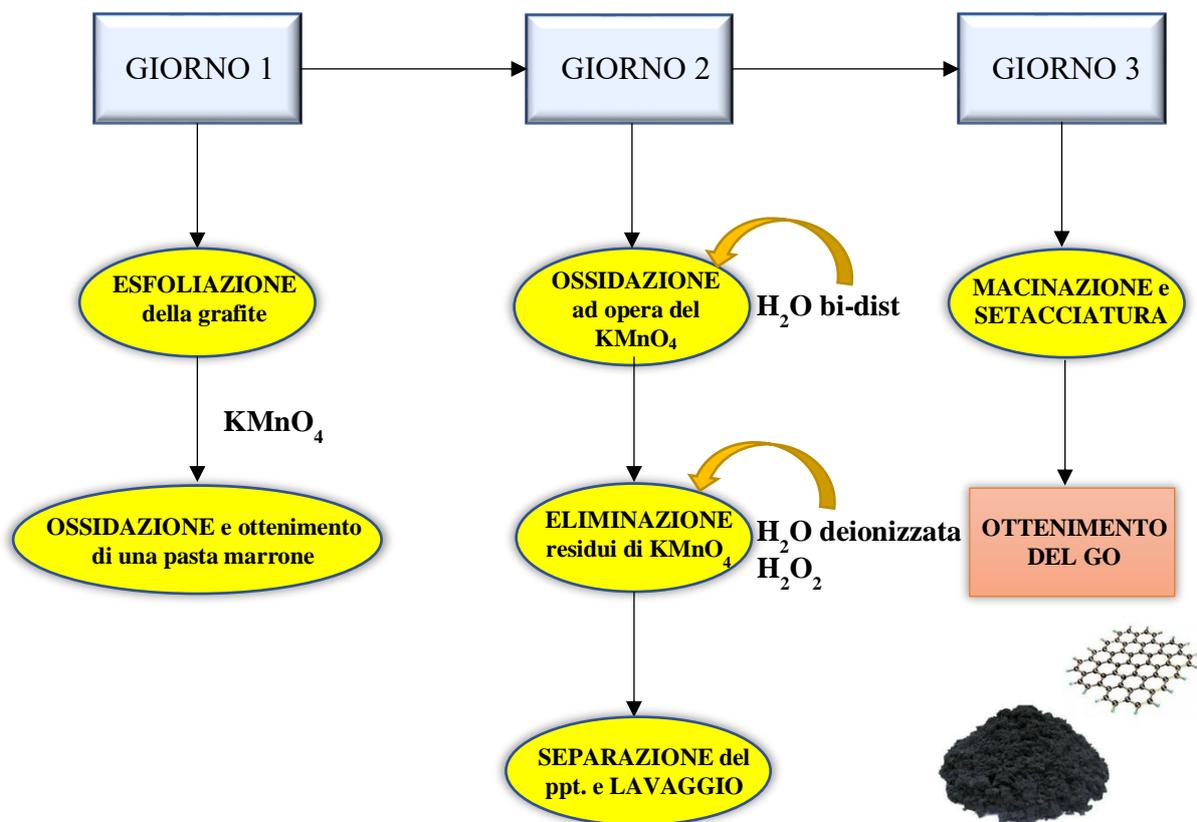


Figura 3.1 - Schema del processo di produzione dell'ossido di grafene, GO

3.2.2 Sintesi del nitruro di carbonio grafítico, g-C₃N₄

Il metodo che è stato applicato per la sintesi del g-C₃N₄ è la *polimerizzazione termica*, un metodo semplice e a basso costo. Essendo un materiale costituito principalmente da carbonio e azoto, è stato necessario partire da un precursore con abbondante presenza di azoto all'interno della sua struttura. Per questo elaborato è stata scelta la melammina (99% di purezza), un materiale proveniente da materie prime rinnovabili ed innocue^[3].

Sono stati pesati circa 2 g di melammina, i quali vengono posti all'interno di un crogiolo e messi successivamente all'interno di un forno; il trattamento termico è stato effettuato a 550°C per 4h con una velocità di riscaldamento di 2°C/min.

Al termine la polvere di g-C₃N₄ si presenta con la classica colorazione giallo (Figura 3.2), ed anche in questo caso viene macinata e setacciata (apertura setaccio 0.080mm).

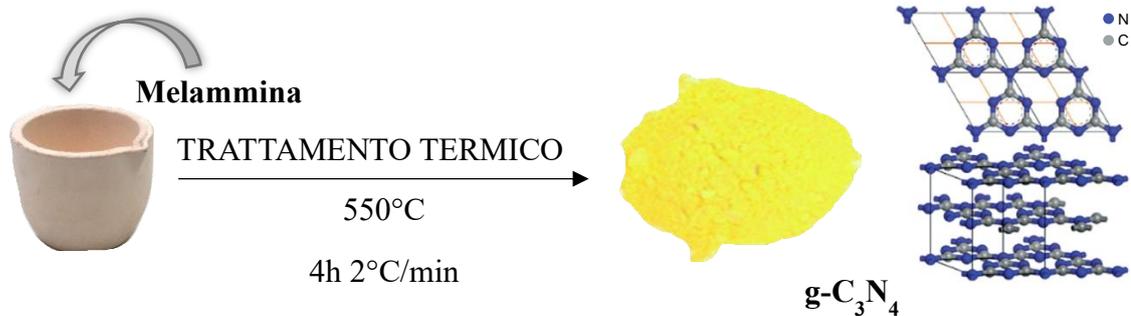


Figura 3.2 - Rappresentazione del processo di produzione del nitruro di carbonio grafítico, g-C₃N₄

3.2.3 Sintesi dei materiali compositi

➤ TGO (TiO₂/GO)

Per l'ottenimento del composito TiO₂/GO sono stati utilizzati come biossido di titanio due diverse tipologie di TiO₂, DT-51 e P25, le quali sono state accoppiate all'ossido di grafene precedentemente sintetizzato. Per favorire l'esfoliazione del GO e per l'ottenimento del composito TGO è stata adottato il trattamento a ultrasuoni, attraverso l'utilizzo di una sonda ad ultrasuoni^[4,5,6].

Nello specifico per l'ottenimento del composito TGO sono stati pesati 0.5g di TiO₂ e posti in un becher da 50mL aggiungendo 20mL di etanolo. Si miscela sotto agitazione magnetica per 15 minuti. Sono poi stati aggiunti 0.1g di GO, in seguito la sospensione è stata sottoposta a trattamento ultrasonico per un'ora mantenendo il sistema all'interno di un bagno di ghiaccio in modo da prevenire il surriscaldamento. Il composito in sospensione è stato poi essiccato in stufa per tre ore a 80°C, è stato macinato attraverso l'utilizzo di un mortaio ed infine setacciato (apertura setaccio 0.080 mm). In questo modo è stato sintetizzato il composito TGO con un contenuto in peso w/w di GO del 16% (rapporto TiO₂-GO 5:1).

Sono stati preparati anche altri compositi con differenti percentuali in peso di GO, inferiore 9% e superiore 25%, rispetto al campione con una percentuale in peso w/w di GO del 16%, descritto precedentemente. Per l'ottenimento dei campioni con diverso carico di GO nel composito è

stato utilizzato il GO_M e il trattamento a ultrasuoni tramite sonda, ottenendo così infine i seguenti catalizzatori: TGO_M_US_25%, TGO_M_US_16% e TGO_M_US_9%.

È stato effettuato lo stesso identico procedimento anche per la TiO₂ P25^[7], essendo però questa molto più efficiente nella degradazione fotocatalitica a causa delle sue proprietà intrinseche, è stato deciso di abbassare la percentuale in peso di GO rispetto al composto di riferimento che presenta il 16% w/w. Sono stati quindi sviluppati altri due materiali a 5 e 9% w/w, ottenendo così alla fine i tre composti: TGO_P25_M_US_16%, TGO_P25_M_US_9% e TGO_P25_M_US_5%.

Di seguito viene riportata una rappresentazione schematica del processo di sintesi dei TGO sviluppati con entrambi i biossidi di titanio utilizzati, DT-51 e P25, alle diverse percentuali in peso (Figura 3.3).

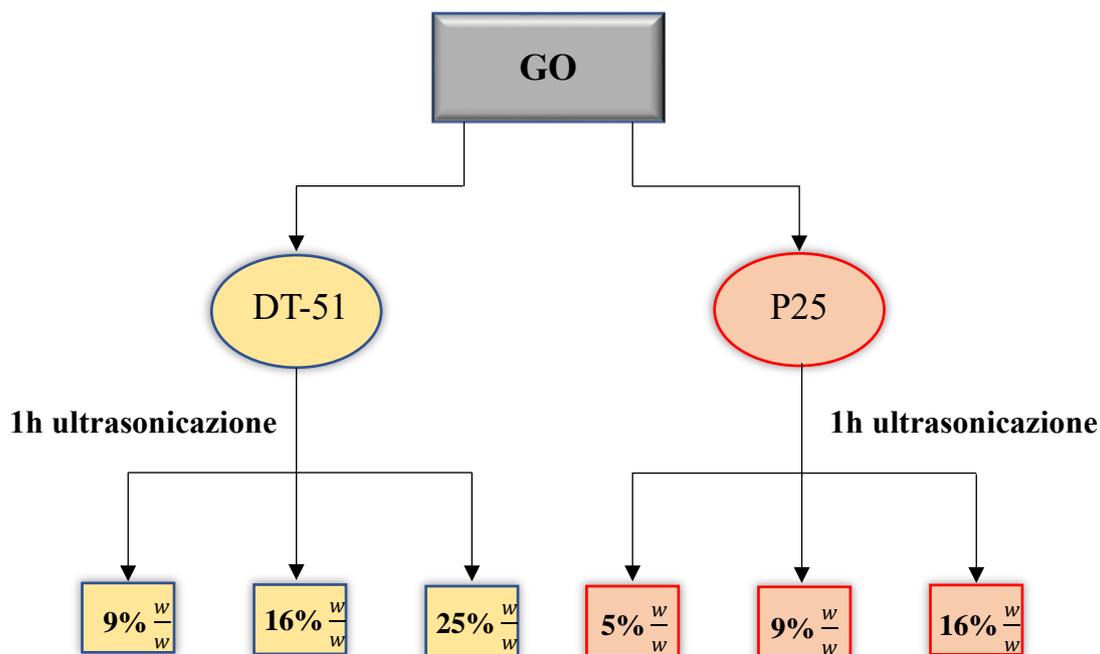


Figura 3.3 - Schema del processo di sintesi dei composti TGO alle diverse percentuali in peso

➤ TiO₂ DT-51/g-C₃N₄

Per la sintesi di questi materiali composti è stata utilizzata solo una tipologia di titania, la TiO₂ DT-51. In una prima fase questa è stata accoppiata al g-C₃N₄ precedentemente sintetizzato sempre attraverso processo a ultrasuoni tramite l'utilizzo della sonda. Il procedimento sviluppato è il medesimo utilizzato per la sintesi dei campioni a base di TGO. Sono stati quindi pesati 0.5g di DT-51 che vengono posti all'interno di un becher insieme a 20mL di etanolo. Dopo 15min di agitazione magnetica sono stati aggiunti 0.1g di g-C₃N₄ sottoponendo poi la

sospensione ad 1h di trattamento ultrasonico all'interno di un bagno di ghiaccio. Anche in questo caso il composito è stato posto in stufa ad 80°C per tre ore in modo da fare evaporare tutto il solvente residuo. Infine, il campione granulare viene macinato e setacciato (apertura setaccio 0.080 mm), ottenendo così un fotocatalizzatore composito con una percentuale in peso di g-C₃N₄ del 16%, denominato DT51_g-C₃N₄_US_16%. Questo valore percentuale viene preso come riferimento, in modo tale poi da poter confrontare tra di loro i vari compositi sintetizzati.

Nella seconda fase di questo processo è stato deciso di sintetizzare tre nuovi fotocatalizzatori sempre utilizzando la TiO₂ DT-51, accoppiandola però alla melammina e sottoponendo la miscela a polimerizzazione termica, sintetizzando in-situ la fase g-C₃N₄. In questo caso come unico parametro viene variata la temperatura, in modo tale da poter attribuire eventuale cambiamenti proprio a questo valore^[8]. Il tempo di permanenza in forno rimane sempre di 4h alla temperatura designata, con una velocità di riscaldamento di 2°C/min.

Sono state scelte quindi tre differenti temperature, 550, 500 e 450°C, ed è stata utilizzata come percentuale in peso di g-C₃N₄ sempre il 16%. Una volta che i campioni hanno terminato il trattamento in stufa, questi vengono macinati e setacciati (apertura setaccio 0.080 mm), ottenendo così i tre fotocatalizzatori compositi: DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16%, DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16% e DT51_g-C₃N₄_FORNO450_16%.

Per la preparazione dei compositi DT51_g-C₃N₄ con sintesi in-situ partendo da melammina, è stato necessario valutare la quantità di precursore (melammina) da aggiungere per ottenere, all'interno del composito, una percentuale in peso del 16% di g-C₃N₄. Basandosi su dati di letteratura^[9,10] e prendendo come riferimento la struttura molecolare della triazina (*Figura 2.10*), unità base del g-C₃N₄, si osserva che vengono perse due molecole di ammoniaca dalla struttura iniziale della melammina. Ogni N a ponte è condiviso da tre molecole di melammina che si è convertita, ogni molecola di precursore, quindi, è come se conservasse 1/3 dei tre N di partenza ^[11]. Da questo è possibile dedurre quindi che vengono perse due molecole di ammoniaca per ogni molecola di melammina che va incontro a reazioni di policondensazione durante il trattamento termico. Facendo riferimento quindi a queste informazioni, conoscendo le masse molari di ammoniaca e melammina, e la sua relativa purezza (circa il 99%), è stato possibile effettuare una stima della percentuale di precursore che viene perso durante il trattamento termico: circa il 27%. In questo modo si è riusciti a mantenere una percentuale teorica di g-C₃N₄ di circa il 16%, aumentando appunto la quantità di melammina di un 27%. Di

seguito viene riportato uno schema riassuntivo relativo alla sintesi di questi materiali compositi (Figura 3.4):

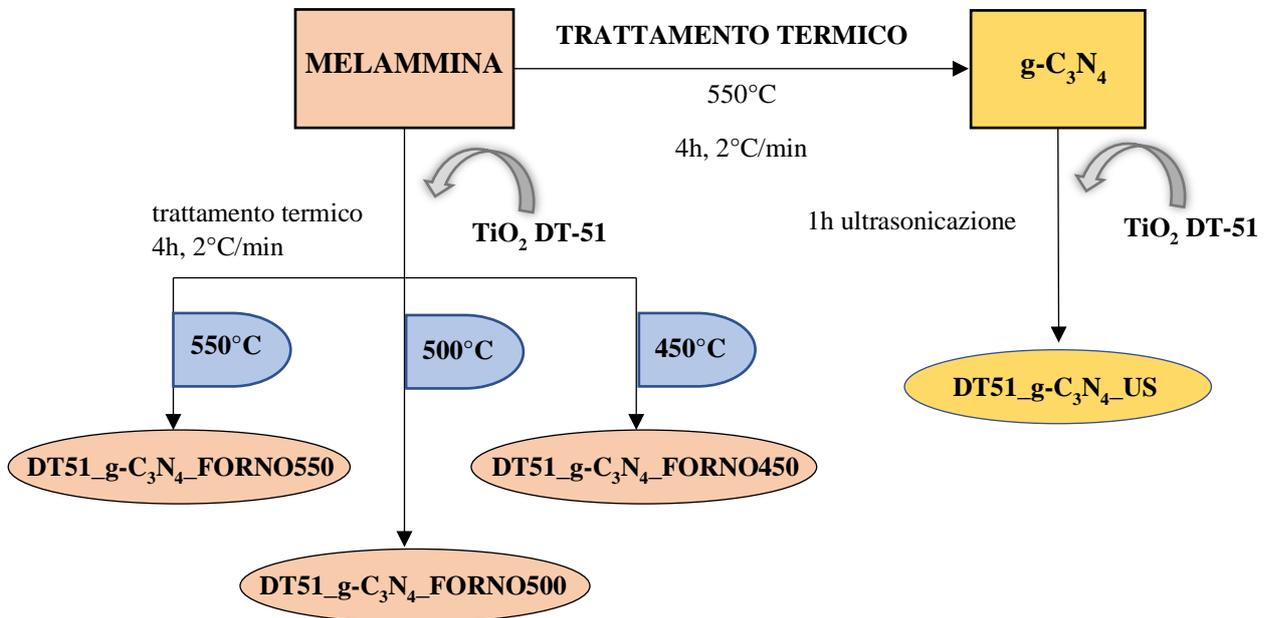


Figura 3.4 - Schema dei vari processi di sintesi dei compositi a base di $g-C_3N_4$

3.3 Strumenti e tecniche di caratterizzazione

Di seguito vengono riportati gli strumenti e le tecniche utilizzate per caratterizzare le proprietà chimico-fisiche di interesse dei campioni prodotti.

3.3.1 Diffrazione a raggi X - Analisi XRD

La diffrazione di raggi X di polveri è la principale tecnica di caratterizzazione per lo studio dei solidi cristallini e permette di ricavare informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti.

Un fascio collimato di raggi X viene fatto incidere sul campione ed è diffratto dalle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg (Eq. 2.1):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

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

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione e dell'orientazione del campione.

L'analisi è stata condotta con un diffrattometro a raggi X Bruker D8 Advance, utilizzando la radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å). Lo strumento è dotato di un particolare sistema di rivelazione veloce (Accelerator), in grado di fornire in pochi secondi di acquisizione spettri con migliore rapporto segnale/rumore rispetto ai normali rilevatori.

Lo spettro di diffrazione (diffrattogramma) che si ottiene dall'analisi, viene utilizzato per identificare le fasi cristalline presenti nel campione e per misurarne le proprietà strutturali.

Nel corso dell'attività si sono svolte analisi XRD su tutti i campioni in polvere prodotti, con lo scopo di indentificare le varie fasi cristalline.

3.3.2 Misura dell'energia di band gap - Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa

La misura del band gap di un semiconduttore coinvolge l'uso della spettroscopia ottica in riflettanza diffusa. Nello specifico i nostri campioni a base di TiO_2 , GO e g- C_3N_4 e relativi compositi sono stati caratterizzati tramite spettrofotometro LAMBDA 1050 UV/VIS/NIR (Perkin Elmer) dotato di sfera integratrice 150-mm.

Lo scopo è quello di verificare se la presenza di GO e g- C_3N_4 nei compositi possa modificare abbassando il band gap della titania rendendola più attiva nel range del visibile.

Il campione in polvere viene inserito all'interno del porta-campione, viene pressato ed inserito all'interno della sfera. Lo spettro viene registrato riportando la riflettanza % alla lunghezza d'onda (nm). I dati sono stati elaborati in seguito attraverso la Kubelka-Munk^[12] per ottenere il valore di E_g (band gap). Il valore di riflettanza diffusa (%R), ottenuto da misure spettrofotometriche, può essere convertito in un valore che è proporzionale al coefficiente di assorbimento del materiale $F(R)$, mediante l'equazione di Kubelka-Munk (Eq. 2.2):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Per determinare l'energia band gap, è stato eseguito il metodo grafico che considera la natura delle transizioni elettroniche che avvengono nel materiale. In seguito, si applica l'equazione di Tauc (Eq. 2.3):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_a)^n \quad (\text{Eq. 2.3})$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del materiale (che è proporzionale a $F(R)$), h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione incidente, A è una costante, e il coefficiente n è proporzionale alla natura delle transizioni elettroniche che avvengono nel materiale. Supponendo che i sistemi basati su TiO_2 siano semiconduttori indiretti, il coefficiente n è $2^{[13]}$. Infine, per determinare il corretto valore di E_g , è necessario estrapolare la parte lineare della curva $y = 0$, dal grafico di Tauc, che correla $(F(R) h\nu)^{1/n}$ contro $h\nu$ prolungando il tratto lineare della funzione fino all'intercetta con l'asse delle ascisse, come riportato nell'esempio in *Figura 3.5*.

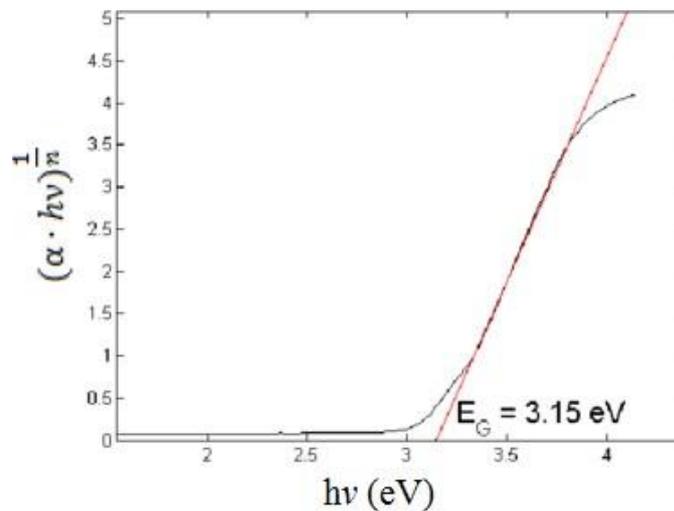


Figura 3.5 - Grafico di Tauc con estrapolazione del valore di energia di band gap

3.3.3 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo - Analisi SEM-FEG

Lo studio morfologico dei campioni preparati e la valutazione del grado di integrazione dei compositi sono stati effettuati con microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG Carl Zeiss Sigma NTS GmbH (Oberkochen, Germany).

Lo strumento sfrutta un fascio di elettroni primari focalizzati che colpisce il campione. La sorgente è un monocristallo di tungsteno dal quale sono estratti elettroni per effetto di campo e poi accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0.1-30KeV, successivamente un sistema di lenti focalizza il fascio sul campione. Durante l'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione vengono emesse altre specie come elettroni secondari e retrodiffusi, che sono catturati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici che vengono monitorati in tempo reale. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo. Per ridurre l'interazione tra gli elettroni del fascio e le molecole di

gas dell'atmosfera, si opera in alto vuoto all'interno della camera del microscopio ($P=10^{-4}$ - 10^{-5} mbar).

La fase di preparativa del campione prevede la deposizione di una piccola quantità di polvere su un adesivo al carbonio fissato ad un apposito stub di alluminio. I campioni sono stati ricoperti, tramite processo di sputtering, con un sottile strato metallico, in particolare uno strato di 5nm di oro, per aumentare la conducibilità.

3.3.4 Dynamic Light scattering / Electrophoretic Light scattering - Analisi DLS/ELS

La misura delle dimensioni e del potenziale Zeta (ζ) delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica DLS (Dynamic Light Scattering) e ELS (Electrophoretic Light Scattering), rispettivamente, utilizzando lo strumento Zetasizer nano ZSP (model ZEN5600, Malvern Instruments, UK).

La tecnica DLS si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe una sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0.6 nm a 6 μ m).

La tecnica DLS non è invasiva, è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo browniano, investita dalla luce laser, produca il fenomeno di scattering. La velocità con cui si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni: particelle che possiedono un moto veloce avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle che a sua volta dipende dalla loro dimensione: quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser, rossa, che investe il campione, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni.

La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità del laser ed evitare sovraccarichi del rivelatore. Se il fascio laser non fosse attenuato, una grande quantità di luce sarebbe diffusa ed andrebbe a stimolare il detector (rivelatore) generando errori di determinazione. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173° rispetto alla direzione del fascio incidente (*Figura 3.6*).

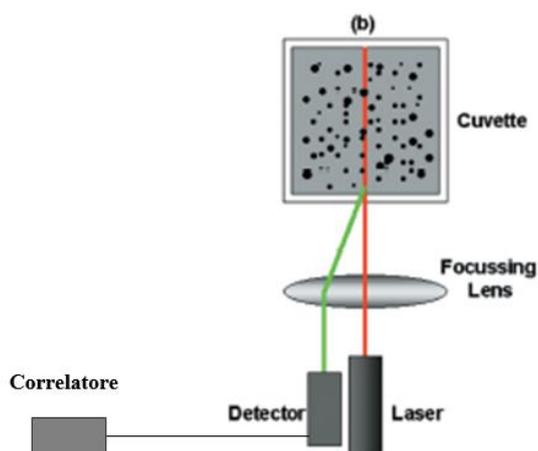


Figura 3.6 - Principali componenti del DLS

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente della sfera di coordinazione e delle eventuali specie adsorbite sulla superficie (per esempio polimeri o tensioattivi).

I campioni in polvere vengono dispersi attraverso agitazione meccanica in acqua bi-distilata a una concentrazione pari a 0.006% in peso. Si procede inserendo la cuvette con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione delle particelle da analizzare.

Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione: per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ($[conc] > 0.5 \text{ g/l}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0.1 mg/l e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), onde evitare fenomeni di interazione particella-particella che, modificando la velocità di diffusione, alterano la stima delle dimensioni.

Un accorgimento che lo strumento attua in automatico per migliorare la determinazione delle dimensioni consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvette. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco concentrate, al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, non impostata su distribuzioni matematiche preimpostate, ma reali, sulla base dell'intensità di scattering. Inoltre, dai risultati ottenuti è possibile ricavare due diverse tipologie di distribuzioni calcolate:

la prima fornisce la distribuzione rispetto al volume occupato dalle particelle mentre la seconda rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0.2$, mediamente polidispersa per $0.2 \leq PDI \leq 0.5$ e polidispersa per valori superiori a 0.6.

La tecnica ELS permette di misurare la mobilità elettroforetica che viene convertita nel valore di potenziale Zeta attraverso l'approssimazione di Smoluchowski. Lo strumento è progettato per lo studio della distribuzione granulometrica di sospensioni colloidali, perciò con dimensioni comprese tra 1-1000nm, ma è in grado di rilevare particelle fino a 10000nm.

Le misure sono eseguite introducendo il campione (circa 700 μL) in un'apposita cella contenente due elettrodi. Un campo elettrico viene applicato agli elettrodi e le particelle migreranno verso l'elettrodo di carica opposta con una velocità, nota come la mobilità, che è dipendente dal loro potenziale zeta. La misura del potenziale Zeta fornisce un'indicazione sulla stabilità colloidale del sistema. Un valore assoluto elevato di potenziale ζ determina una maggiore stabilità dei sistemi colloidali, in quanto si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle disperse. Quando il potenziale è basso in valore assoluto, le forze attrattive prevalgono sulle repulsioni e quindi risulta più semplice il verificarsi di processi quali la coagulazione e la flocculazione.

3.3.5 Calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica - Analisi DSC/TGA

Per eseguire l'analisi TG (termogravimetrica) è stato utilizzato uno strumento Netzsch Jupiter® F3. È stata pesata una piccola quantità di campioni di g-C₃N₄ e relativi compositi in polvere, i quali sono stati posti all'interno di un crogiolo di allumina e successivamente riscaldati fino alla temperatura di 800 °C, in flusso d'aria, ad una velocità di 10 °C/min.

Il termogravimetro è un particolare strumento che misura la variazione di peso di un materiale, quando esso viene riscaldato, in conseguenza delle eventuali decomposizioni che esso subisce in seguito a sviluppo di prodotti gassosi. La termogravimetria, pertanto, è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una certa

temperatura. Questa tecnica permette quindi di conoscere la cinetica di degradazione di un materiale.

Da questa analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura) detti curve termogravimetriche. La strumentazione è concettualmente semplice (*Figura 3.7*), ma praticamente molto delicata e precisa e necessita di controllo e calibrazione periodici: è costituita da una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino ad oltre 1000 °C con rampe di salita in temperatura programmabili. Le componenti principali sono quindi:

- Bilancia analitica sensibile (di portata compresa tra 5 e 20mg)
- Fornace (temperatura dai 25 ai 1500 °C)
- Sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte e la diffusione del calore in ogni punto
- Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati

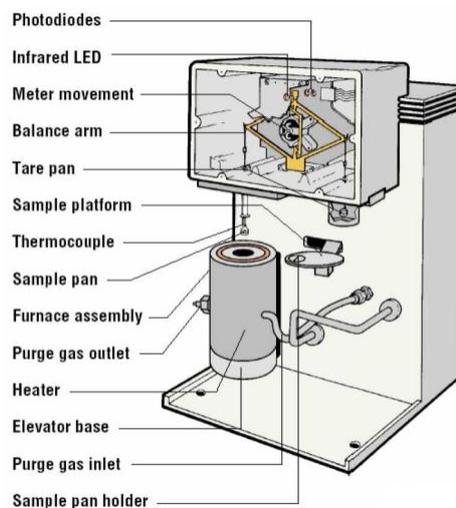


Figura 3.7 - Principali componenti di un termogravimetro

Lo strumento permette anche di effettuare un'analisi DSC (calorimetria a scansione differenziale), che misura la differenza di flusso di calore tra un campione in esame ed un campione di riferimento, ottenendo informazioni intrinseche del materiale che non dipendono dall'ambiente di lavoro.

Il calorimetro DSC misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un campione quando questo è riscaldato/raffreddato (condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (condizioni isoterme) in maniera controllata. Ciò permette all'utilizzatore di determinare a quale temperatura, o intervallo di temperature, avvengono eventuali transizioni

(processi di fusione, di cristallizzazione, etc.) nel campione e di misurare in maniera quantitativa le energie a esse associate. Per poter misurare un flusso di calore, visto che non si tratta di una grandezza assoluta, abbiamo bisogno di un riferimento che, sollecitato termicamente in modo analogo al campione in esame ma rispondendo in modo differente, ci permetta di ottenere un segnale differenziale.

La misura differenziale è importante sia dal punto di vista teorico che pratico perché il segnale risultante può essere studiato indipendentemente da tutti quegli effetti termici esterni al sistema che si ripercuotono in modo eguale sui due campioni permettendo di ottenere in uscita il comportamento proprio del materiale in esame.

3.3.6 Misura dell'area superficiale - Analisi BET

Le misure BET sono state effettuate sui campioni in polvere per calcolare l'area specifica (m^2/g) utilizzando azoto come gas adsorbente. Lo strumento utilizzato è Sorpty 1750 CE, ogni campione è stato pre-trattato sottovuoto a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore per eliminare l'umidità residua.

L'area superficiale specifica (SSA) è l'area complessiva della superficie delle particelle contenute nell'unità di massa dal campione ed è espressa in m^2/g . L'adsorbimento fisico e reversibile di un gas inerte come l'azoto è una delle tecniche più note ed utilizzate per la determinazione della SSA. Le molecole di N_2 tendono a formare un sottile strato adsorbito che ricopre la superficie, sulla base della teoria di Brunauer, Emmett e Teller (BET) si può determinare il numero di molecole necessarie a ricoprire con un monostrato la polvere e ricavare il valore della superficie specifica. La misura si effettua sottovuoto e la temperatura viene mantenuta a -196°C grazie ad un bagno di azoto liquido. È fondamentale sottolineare che l'adsorbimento di N_2 è di tipo fisico e che di conseguenza il campione risulta inalterato dall'analisi, rendendo la tecnica non distruttiva.

3.3.7 Spettroscopia FTIR-ATR

I campioni di ossido di grafene sono stati sottoposti a misure di riflettanza totale attenuata, andando a concentrarsi nella regione dell'IR compresa tra $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, dove cadono i segnali dei gruppi caratteristici derivanti dall'ossidazione di questo materiale^[14]. Le analisi sono state svolte tramite l'utilizzo dello strumento Nicolet iS5 (ThermoFischer, Italia), con i seguenti parametri di misura: 24 scansioni, risoluzione 0.1 cm^{-1} , e lo spettro misurato da lunghezza d'onda da 100 a 800 nm.

Essendo i materiali analizzati di colore nero è stato necessario effettuare una preparativa dei campioni, in cui il GO è stato disperso in KBr anidro e pestato in un mortaio manualmente fino ad ottenere una miscela uniforme. Questa è stata trasferita nella pressa, e dopo compressione della polvere si ottiene una pastiglia.

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier, o in forma abbreviata FT-IR, viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. Tra i principali vantaggi della FT-IR, che garantisce prestazioni più elevate, vi è l'elevata disponibilità di energia che si traduce in un rapporto segnale/rumore nettamente migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa e la drastica riduzione dei tempi di analisi.

Nello specifico è stata utilizzata la tecnica ATR (Attenuated Total Reflectance, riflettanza totale attenuata) che sfrutta la riflessione del raggio che attraversa il campione. In questa tecnica il campione è posto in stretto contatto con un elemento ottico definito elemento di riflessione interna (o cristallo ATR) costituito da un cristallo a elevato indice di rifrazione. Il raggio IR emesso dalla fonte, prima di giungere al campione, passa dapprima attraverso questo elemento: quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico avviene il fenomeno noto come riflessione totale. Questo raggio riflesso, arrivando sulla superficie del campione che costituisce l'interfaccia, può penetrare fino a uno spessore di 2 μm del materiale meno rifrangente. In tal modo forma una onda evanescente, che a seguito dell'assorbimento di radiazione da parte del campione risulterà in un raggio attenuato; in questo modo è possibile registrare lo spettro ATR.

3.3.8 Ultrasonicazione - Sonda ad ultrasuoni

Lo strumento responsabile della produzione di onde ultrasonore che è stato utilizzato in larga misura durante questo elaborato di tesi, è la sonda ad ultrasuoni, Bandelin sonoplus (*Figura 3.8*). Ideale nel settore biotecnologico, medico, chimico, farmaceutico ed in tutti quei casi ove si presenta l'esigenza di disintegrare cellule, omogeneizzare tessuti, emulsionare e disperdere prodotti, degasare soluzioni o accelerare la velocità di reazioni chimiche.

Il sonicatore da laboratorio è composto da un generatore che converte l'energia elettrica in ultrasuoni a 20 KHz, da un trasduttore che trasforma questa energia in vibrazione meccanica longitudinale di uguale frequenza e da una sonda che aumenta l'ampiezza delle vibrazioni da trasmettere ai prodotti da trattare. Nel campo delle nanotecnologie viene ampiamente impiegato nella preparazione di nanosospensioni attraverso la dispersione omogenea di nanopolveri o di nanoparticelle in mezzi liquidi (acqua, solventi, mezzi eco-biologici), o come nel caso di questo

lavoro, per l'accoppiamento di polveri nanometriche e la conseguente produzione di materiali compositi.



Figura 3.8 - Sonda ad ultrasuoni

3.4 Test fotocatalitici

Le proprietà fotocatalitiche della titania conferiscono al sistema la possibilità di degradare inquinanti organici quando attivato da una radiazione luminosa nel range dell'UV-Vis. Per verificare queste proprietà relative ai sistemi prodotti a base di TiO_2 sono stati eseguiti dei test fotocatalitici utilizzando come modello di inquinante organico la Rodamina B (RhB).

RhB è un colorante sintetico che viene comunemente utilizzato nella bonifica dell'acqua grazie alla facile rilevazione di piccole concentrazioni, conferisce una profonda tonalità magenta (*Figura 3.9*) in soluzione acquosa e mostra un picco di assorbanza ben definito a 554 nm.



Figura 3.9 - Soluzione acquosa di Rodamina B a 7 ppm

Le prove fotocatalitiche sono state effettuate utilizzando due diverse sorgenti luminose, i test sono condotti in una cella refrigerata sotto irraggiamento UV, per evitare l'incremento di temperatura o in un becher da 150 mL quando viene utilizzata la luce visibile.

- Come sorgente di luce UV è stata utilizzata la lampada OSRAM ultra Vitalux 300 W, montata su un portalampada a 20 cm dal fondo della cella refrigerata (potenza di 60 W/m^2), disposta in una stanza buia in modo che solo i fotoni emessi dalla lampada possano irradiare la sospensione di RhB e fotocatalizzatore. Quest'ultima è stata mantenuta sotto agitazione magnetica e la temperatura durante la prova è stata mantenuta costante da un flusso d'acqua intorno alla cella. Lo spettro di emissione della lampada UV è mostrato in *Figura 3.10*.

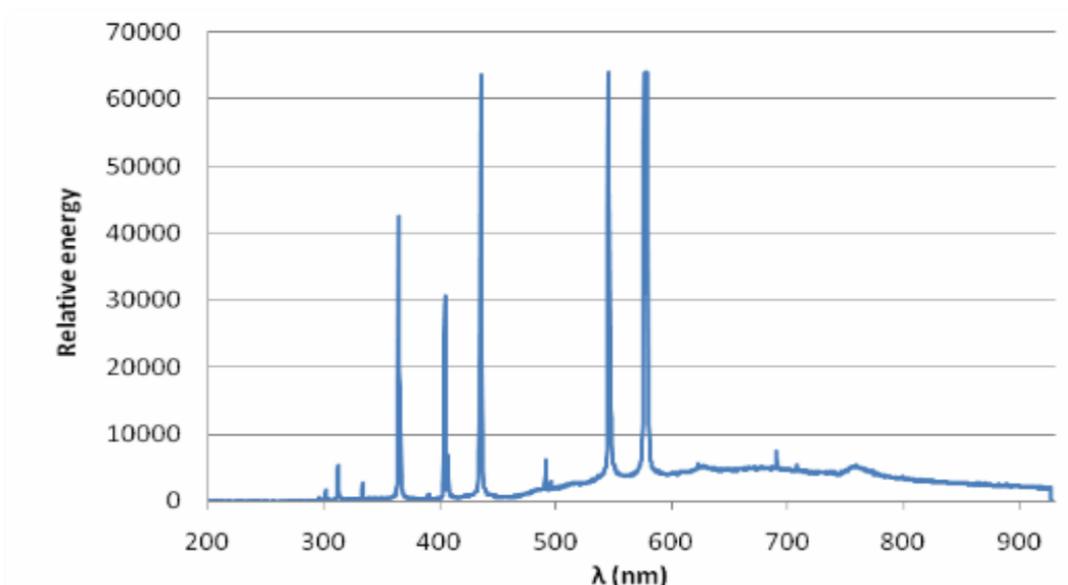


Figura 3.10 - Spettro di emissione della lampada UV

- Come sorgente di luce visibile è stato utilizzato il simulatore solare SUN2000 (tecnologie ABET) che utilizza una lampada allo xeno da 150 W (spettro di emissione *Figura 3.11*). Il fascio luminoso illumina una superficie di 10 x 10 cm con un'irradianza di 1000 W/m^2 . In questo caso non è stato necessario controllare la temperatura perché non variava durante la prova. Come per la sorgente precedente, la sospensione è stata tenuta sotto agitazione magnetica.

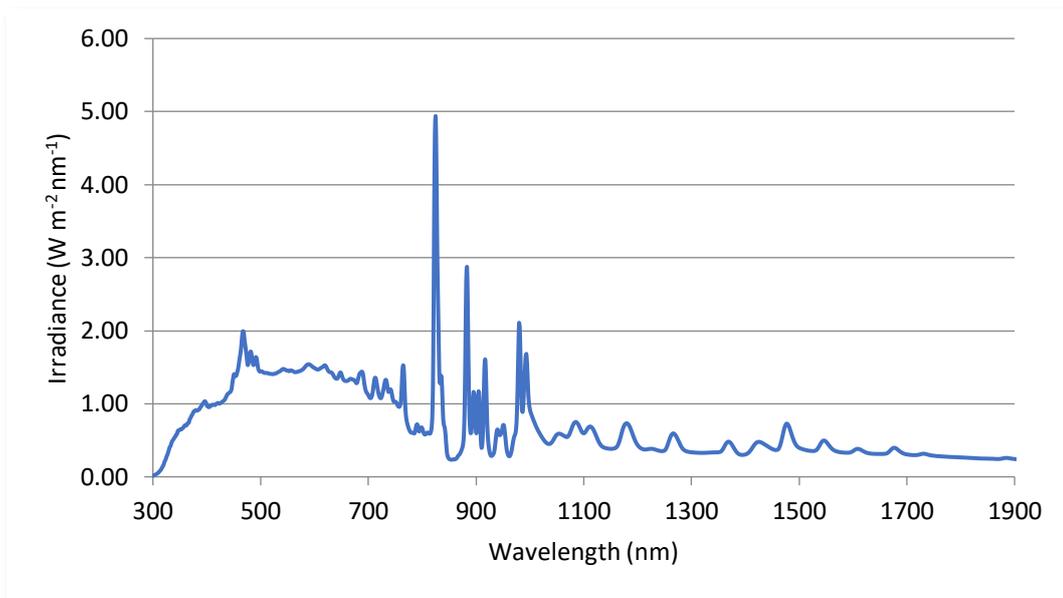


Figura 3.11 - Spettro di emissione del SUN2000

Sperimentalmente tutti i test sono stati condotti con una concentrazione di fotocatalizzatore pari a 0.1 g/L. Prima di eseguire il test, sotto irraggiamento di entrambe le sorgenti, il catalizzatore viene posto al buio (per evitare qualsiasi fenomeno fotocatalitico) per un'ora per valutare la sua capacità assorbente. Le lampade vengono accese circa 60 minuti prima di eseguire il test fotocatalitico con lo scopo di stabilizzare l'intensità luminosa. L'assorbimento del catalizzatore e la sua efficienza nel fotodegradare le molecole di RhB sono stati seguiti per via spettrofotometrica, utilizzando lo spettrofotometro monoraggio DR3900 Hagh Lange. Lo spettro viene registrato nel range di lunghezza d'onda del visibile, compreso tra 390-700nm. Nello specifico per valutare l'assorbimento sono stati messi a confronto i valori di assorbanza di RhB alla concentrazione iniziale di 7 ppm e dopo il contatto con il catalizzatore per un'ora al buio (A_0). Durante la reazione di fotodegradazione un'aliquota da circa 5 mL viene prelevata ed analizzata per via spettrofotometrica a tempi ben definiti dopo 15, 30, 60, 90 e 120 minuti (A_x) dall'inizio dell'irraggiamento tramite lampada UV o simulatore solare. La separazione del catalizzatore in polvere dalla soluzione di RhB da analizzare allo spettrofotometro è stata effettuata tramite centrifugazione (a 5000 rpm per 8 minuti).

L'ordine delle reazioni di degradazione fotocatalitica è stato accertato dal modello cinetico di pseudo primo ordine:

$$\ln\left(\frac{A_0}{A_x}\right) = k \cdot t \quad (Eq. 2.4)$$

La costante cinetica del processo viene determinata per via grafica come pendenza della retta ottenuta nel grafico $\ln(A_0/A)$ in funzione di t .

La percentuale di conversione del reagente è stata calcolata a $t = 120$ min. Questa indica il rapporto tra la quantità di reagente consumato e la quantità di reagente inizialmente presente nell'ambiente di reazione, ed è stata determinata dalla seguente formula:

$$X_{RhB}(\%) = \left(1 - \frac{A_x}{A_0}\right) * 100 \quad (Eq. 2.5)$$

dove A_x è il valore di picco al tempo t e A_0 è il valore di picco al tempo 0.

Ne consegue che per via spettrofotometrica è possibile determinare la costante cinetica (Eq 2.4) e la conversione del reagente (Eq 2.5).

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.S. Adly, Sh.M. El-Dafrawy, S.A. El-Hakam, "Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes", **2019**, *Jmr&t Journal of Materials Research and Technology*, 8(6):5610-5622
- [2] Masih D., Ma Y., Rohani S., "Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, Volume 206, 556-588
- [3] Mamba G., Mishra A.K., "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, Volume 198, 347-377
- [4] Kumaran V., Sudhagar P., Kumar Konga A., Ponniah G., "Photocatalytic Degradation of Synthetic Organic Reactive Dye Wastewater Using GO-TiO₂ Nanocomposite", *Pol. J. Environ. Stud.*, **2020**, Vol. 29, No. 2, 1683-1690
- [5] Guo J., Zhu S., Chen Z., Li Y., Yu Z., Liu Q., Li J., Feng C., Zhang D., "Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst", *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, Volume 18, Issue 5, 1082-1090
- [6] Purkayasthaa M. D., Silb S., Singhc N., Rayb P.P., Darbhac K. G., Bhattacharyya S., Mallicke A. I., Majumdera T.P., "Sonochemical synthesis of nanospherical TiO₂ within graphene oxide nanosheets and its application as a photocatalyst and a Schottky diode", *FlatChem*, **2020**, Volume 22, 2452-2627
- [7] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., and Matsumura M., "Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases", *Journal of Catalysis*, **2001**, Vol. 203, 82-86
- [8] Papailias I., Giannakopoulou T., Todorovaa N., Demotikali D., Vaimakis T., Trapalis C., "Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄", *Applied Surface Science*, **2015**, Vol. 358, Part A, 278-286
- [9] Mamba G., Mishra A.K., "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, Volume 198, 347-377
- [10] Rani B., Kumar Nayak A., Kumar Sahu N., "Degradation of mixed cationic dye pollutant by metal free melem derivatives and graphitic carbon nitride", *Chemosphere*, **2022**, Vol. 298, 134249

- [11] Guo Q., Xie Y., Wang X., Zhang S., Hou T. and Lv S., “Synthesis of carbon nitride nanotubes with the C₃N₄ stoichiometry via a benzene-thermal process at low temperatures”, *Chem. Commun.*, **2004**, 26–27
- [12] Morales A. E., Mora E. S., Pau U., “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures”, *Revista Mexicana de Fisica*, **2007**, 53(5), 18-22.
- [13] López R. & Gómez R., “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2012**, 61(1), 1–7
- [14] Guerrero-Contreras J., Caballero-Briones F., “Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method”, *Materials Chemistry and Physics*, **2015**, Vol. 153, 209-220

Capitolo 4 – Risultati e discussione

Questo lavoro di tesi ha avuto come finalità la preparazione di sistemi fotocatalitici composti a base di biossido di titanio accoppiato con ossido di grafene e con nitrato di carbonio grafatico, da applicare nel settore della depurazione delle acque. I fotocatalizzatori a base di ossido di grafene (TGO), sintetizzati tramite ultrasonicazione, sono stati ottimizzati andando a variare il contenuto in peso di GO per cercare di ottenere le migliori performance di conversione fotocatalitica. Per i materiali a base di nitrato di carbonio grafatico (DT-51/g-C₃N₄) lo scopo principale è stato quello di andare a valutare quale dei metodi di sintesi sviluppati, ultrasonicazione o polimerizzazione termica a tre differenti temperature, fosse il più efficiente nel migliorare l'attività nel range del visibile. Entrambe le tipologie di composti sono state caratterizzate dal punto di vista funzionale attraverso lo sviluppo di test fotocatalitici che hanno utilizzato come reazione modello la fotodegradazione di Rodamina B (*Figura 4.1*). Su questi materiali sono poi state svolte tutte le caratterizzazioni chimico-fisiche necessarie.

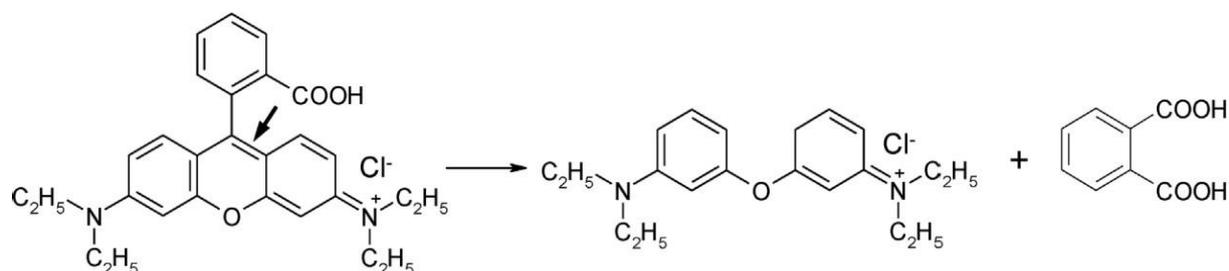
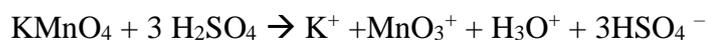


Figura 4.1 - Meccanismo di fotodegradazione di Rodamina B

4.1 Compositi a base di biossido di titanio e ossido di grafene

La preparazione dei composti a base di biossido di titanio e ossido di grafene (TGO) si basa sulla sintesi dell'ossido di grafene (GO), sintetizzato tramite il metodo di Hummer modificato, che prevede l'ossidazione della grafite e conseguente esfoliazione della stessa e successivo accoppiamento con il biossido di titanio attraverso un processo a ultrasuoni. Per quanto riguarda la sintesi, è stato eseguito uno studio bibliografico, che ha messo in luce che esistono numerose procedure basate sul metodo di Hummer modificato, che differiscono per numero e quantità di reagenti^[1,2]. I reagenti comuni a tutte le preparative sono: grafite, acido solforico (H₂SO₄), permanganato di potassio (KMnO₄), acqua distillata (H₂O) e acqua ossigenata (H₂O₂). Alcune sintesi utilizzano in aggiunta all'acido solforico anche il nitrato di sodio (NaNO₃), come nella

procedura utilizzata in questo lavoro di tesi. Il ruolo dell'acido solforico è quello di penetrare tra i piani della grafite indebolendo così i legami di Van der Waals, e quello di favorire termodinamicamente l'azione ossidante del permanganato attraverso la seguente reazione:



L'eptossido di-manganese Mn_2O_7 è la specie responsabile dell'ossidazione ed essendo poco stabile, a 55°C può esplodere, ragione per cui l'aggiunta di permanganato di potassio viene effettuata preferibilmente mantenendo il reattore in un bagno di ghiaccio. Terminata l'ossidazione della grafite vengono prodotti gruppi carbonilici, epossidici ed idrossilici. Dopo aver ottenuto il GO avviene l'accoppiamento, tramite ultrasuonizzazione, con due tipologie di polveri commerciali di TiO_2 : DT-51 e P25 producendo così i materiali compositi TGO. I campioni vengono ottenuti in fase solida come polveri, a parte il TGO_M_US_SOL che viene mantenuto in sospensione, in modo da valutare se questo parametro potesse influenzare l'efficacia di conversione del catalizzatore. I compositi TGO sono stati ampiamente caratterizzati sia dal punto di vista chimico-fisico sia funzionale. Nello specifico, sono state effettuate caratterizzazioni chimico-fisiche dettagliate solo sui sistemi a base di TiO_2 DT-51. Mentre, i compositi TGO contenenti titania P25 sono stati caratterizzati solo dal punto di vista funzionale in quanto hanno mostrato risultati fotocatalitici non particolarmente promettenti, evitando così di andare ad investigare dal punto di vista chimico-fisico tali compositi. I materiali con le relative sigle utilizzate per lo svolgimento delle caratterizzazioni chimico-fisiche ed in seguito funzionali (test fotocatalitici), vengono riassunti in *Tabella 4.1*:

Tabella 4.1 - Sigle e descrizioni dei campioni a base di TGO

SIGLA CAMPIONE	DESCRIZIONE
TiO₂ DT-51	Prodotto commerciale in polvere CristalACTiV™
TiO₂ P25	Prodotto commerciale in polvere Evonik
TiO₂ DT-51_US	TiO ₂ DT-51 dopo processo ad ultrasuoni per 1h
G_M	Polvere di grafite commerciale Magaldi
GO_M	Ossido di grafene sintetizzato attraverso il metodo di Hummer modificato, partendo da G_M
DT51- GO_MISCELAZIONEFISICA	TiO ₂ DT-51 e GO miscelati mantenendo una separazione fisica tra i due materiali in forma granulare

TGO_M_US_25%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 25% in peso
TGO_M_US_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso
TGO_M_US_9%	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 9% in peso
TGO_M_US_SOL	Materiale composito costituito da DT-51 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso. Il campione non subisce il processo di essiccazione in stufa e viene mantenuto in sospensione.
TGO_P25_M_US_16%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 16% in peso
TGO_P25_M_US_9%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 9% in peso
TGO_P25_M_US_5%	Materiale composito costituito da P25 e GO_M ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di GO_M del 5% in peso

4.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali compositi, TGO (TiO₂ DT-51/GO)

Le proprietà chimico-fisiche dei campioni a base di TGO sono state caratterizzate attraverso le seguenti tecniche:

1. Diffrazione a raggi X (XRD) per analisi cristallografica
2. Spettroscopia ottica in riflettanza diffusa per la misura del band gap
3. Microscopia a scansione elettronica SEM-FEG per analisi morfologica
4. Analisi DLS-ELS per caratterizzazione colloidale
5. Analisi per BET per la valutazione dell'area superficiale
6. Analisi FT-IR ATR per la verifica dell'ottenimento dei gruppi funzionali di interesse nei campioni di ossido di grafene

4.1.1.1 Caratterizzazione cristallografica

L'analisi XRD è stata utilizzata per andare a identificare le fasi cristallografiche dei fotocatalizzatori studiati.

La *Figura 4.2* mostra i pattern XRD dei campioni di TiO₂ DT-51, GO_M e il materiale composito TGO_M_US_16%. Come si può osservare dai picchi a $2\theta = 25.28, 37, 37.8, 38.6, 48.1, 53.9, 55.1, 62.1, 62.7, 68.8, 71.3$ and 75° , la DT-51 CristalACTiV™ è costituita unicamente dalla fase cristallina anatase^[3]. Durante l'ossidazione della polvere di grafite, gli atomi di ossigeno sono stati introdotti come diversi gruppi funzionali, -OH, -COOH e gruppi epossidici, che attaccato la grafite superficialmente. Questo è confermato dalla presenza di un picco a circa $2\theta = 12^\circ$ che corrisponde al piano cristallografico (001) dei fogli di GO^[3]. Osservando sempre il diffrattogramma del campione di GO, è possibile notare i picchi caratteristici della grafite (riflessi a $2\theta = 26, 43$ e 77°), ciò dimostra che l'ossidazione ad ossido di grafene è stata incompleta. Tuttavia, una stima quantitativa ha messo in luce che la quantità di grafite non ossidata risulta essere con una percentuale residua di circa il 18%.

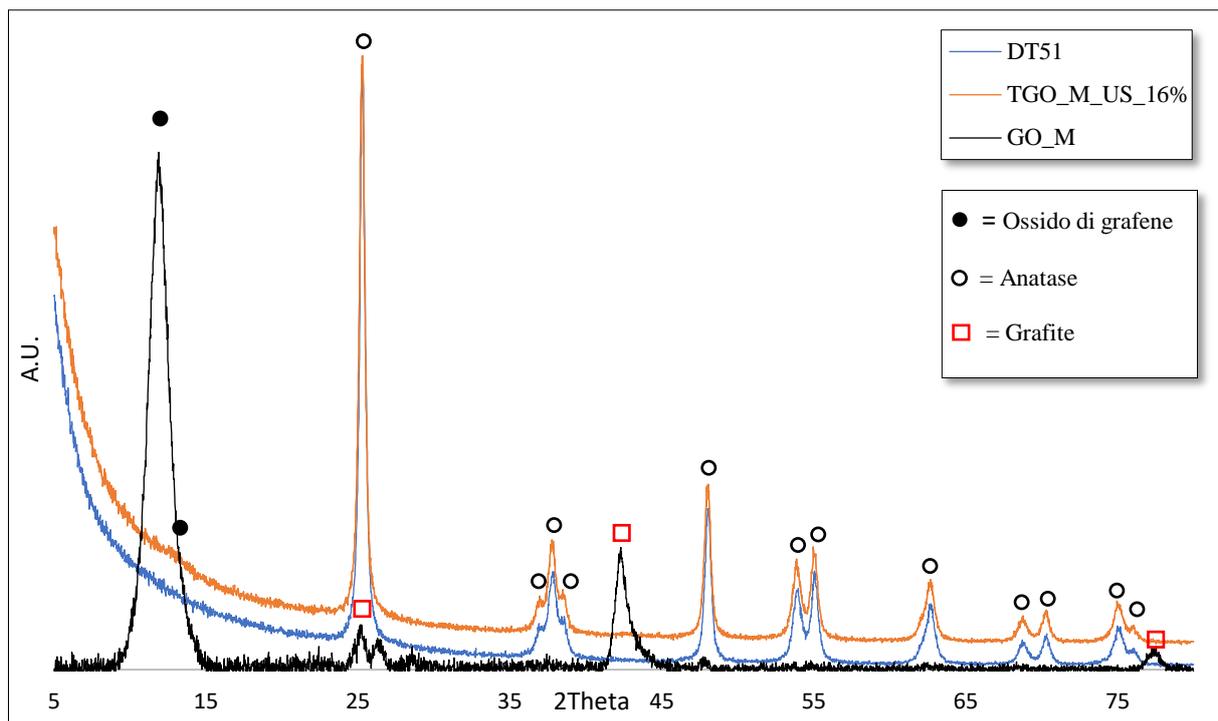


Figura 4.2 - Diffrattogramma XRD di TiO₂ DT-51 (blu), GO_M (nero) e TGO_M_US_16%

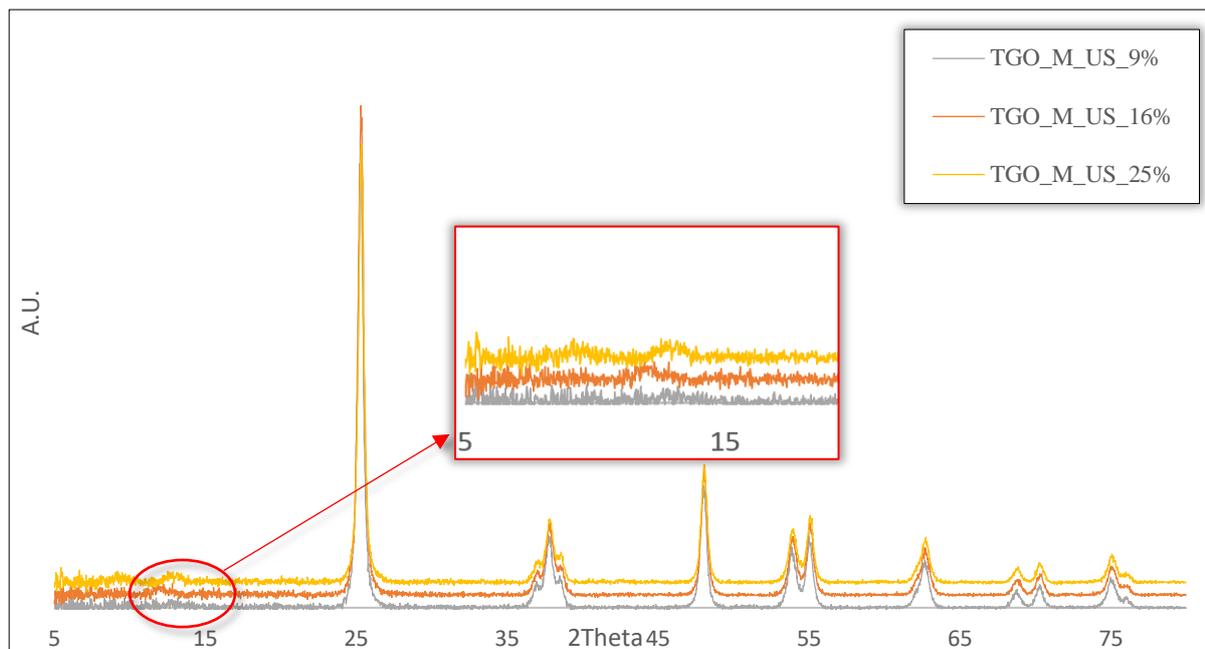


Figura 4.3 - Diffratogramma XRD TGO_M_US_9% (grigio), TGO_M_US_16% (arancione) e TGO_M_US_25% (giallo)

Nel pattern del materiale composito TGO_M_US_16% è possibile apprezzare tutti i picchi caratteristici della fase anatase della TiO_2 di partenza ed un picco seppur poco intenso corrispondente alla fase GO, confermando la presenza del materiale composito. La Figura 4.3 mostra i diffratogrammi dei vari compositi TGO alle differenti percentuali in peso, dove l'ingrandimento del riflesso della fase corrispondente al GO a $2\theta = 12^\circ$ dimostra l'incremento in funzione dell'aumento della quantità di ossido di grafene aggiunta nel composito TGO. Come atteso tutti i materiali compositi alle diverse percentuali w/w mostrano la presenza di entrambe le fasi: GO e anatase.

4.1.1.2 Misura del Band Gap

Tramite la tecnica della spettroscopia ottica in riflettanza diffusa è stato possibile determinare l'energia di band gap dei nostri catalizzatori a base di TGO, confrontandoli con il valore di riferimento della TiO_2 , in modo da valutare se l'aggiunta di GO potesse diminuire il band gap, quindi spostare l'attività fotocatalitica nel range del visibile. L'energia luminosa necessaria per attivare (quindi per portare un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione) un semiconduttore con un band gap di circa 3 eV rientra nell'intervallo UV^[4]. Pertanto, i processi di fotocatalisi che utilizzano TiO_2 (non modificato) sfruttano l'irradiazione ultravioletta. È noto che il valore di gap di banda di TiO_2 può variare da 3.0 per la forma rutilo a 3.3 per la forma

anatase. Come atteso, il campione TiO₂ DT-51_US ha mostrato un gap di banda di 3.25 eV, confermando quindi la presenza di sola fase anatase come osservato dall'analisi XRD (Figura 4.2)^[5].

Tabella 4.2 - Valori di Band Gap dei fotocatalizzatori

Materiale	E _g (eV)
DT-51_US	3.25
TGO_M_US_9%	3.15
TGO_M_US_16%	3.10
TGO_M_US_25%	3.10

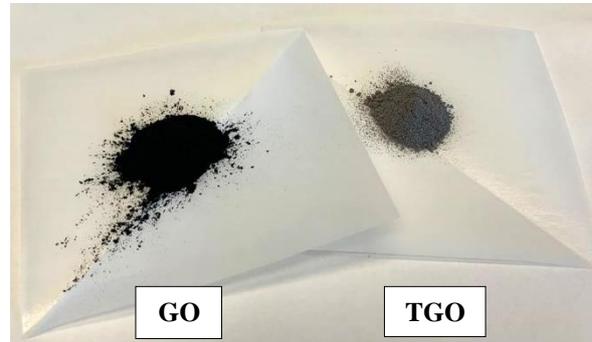


Figura 4.4 - Immagine dei campioni di GO e TGO sintetizzati in laboratorio

L'aggiunta di GO nei vari composti alle diverse percentuali w/w mostra una seppur lieve ma graduale diminuzione del band gap fino al valore di 3.10 eV, risultati non ottimi in quanto molto vicini al valore del singolo biossido di titanio. È però comunque possibile attribuire il red shift di λ verso la luce visibile dei TGO alla presenza dell'ossido di grafene, confermata anche dalla colorazione dei campioni: grigio per i TGO e nero per il GO (Figura 4.4). La possibilità è quella che il GO porti ad un trasferimento di carica superficiale complesso con la TiO₂, e questa sia effettivamente in grado di assorbire nel range del visibile, seppur in minima parte^[6].

I risultati sono mostrati in Figura 4.5 e riassunti in Tabella 4.2.

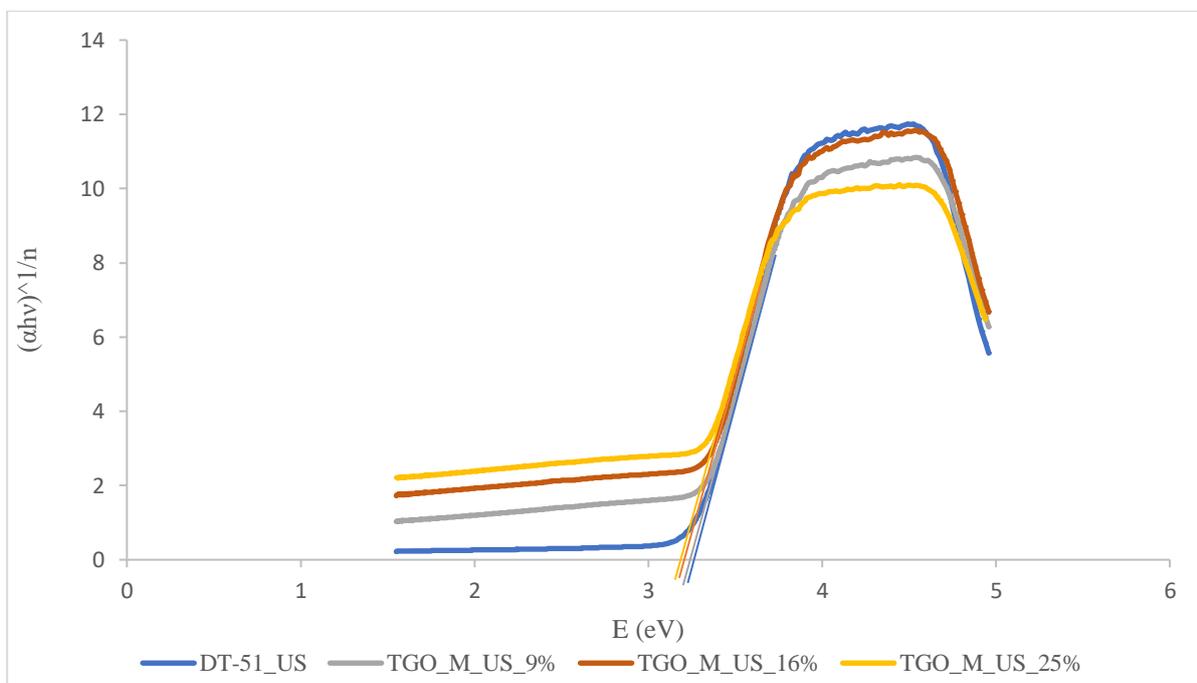


Figura 4.5 - Grafico di Tauc con estrapolazione dei valori di energia di band gap dei fotocatalizzatori sviluppati

4.1.1.3 Analisi morfologica

L'analisi morfologica ha evidenziato che il campione DT-51 ultrasonicata si presenta con aggregati micrometrici (*Figura 4.6a*). È possibile comunque osservare come gli aggregati siano formati da particelle primarie di dimensione di circa 20 nm, come dichiarato in letteratura [7]. Infatti, nell'immagine a maggiore ingrandimento (*Figura 4.6b*) è possibile distinguere una nanostrutturazione.

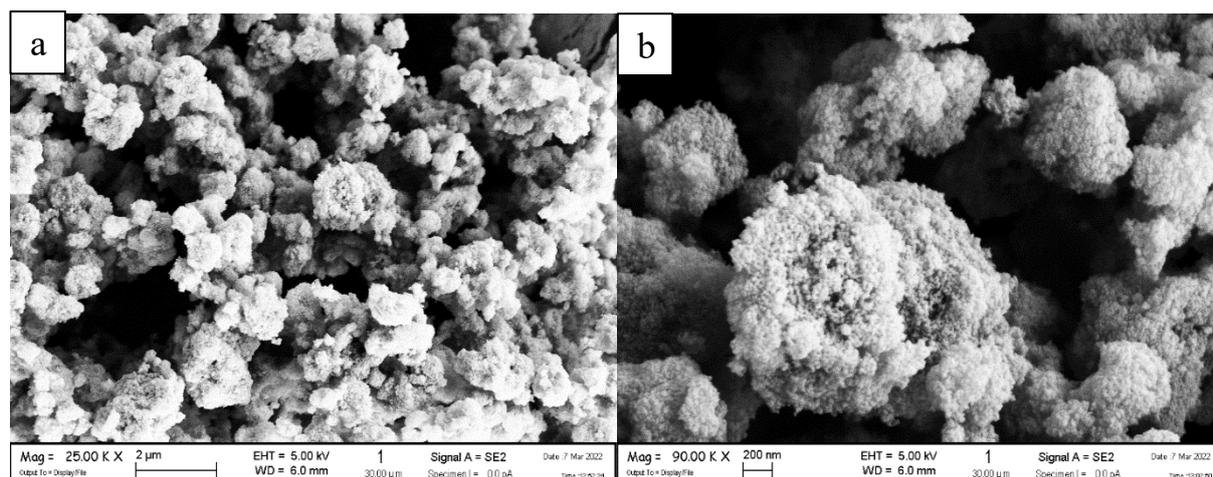


Figura 4.6 - Immagine SEM di TiO₂ DT-51 a diversi ingrandimenti

Per quanto riguarda il campione GO_M, le immagini SEM riportate in *Figura 4.7* mostrano la presenza di aggregati (*Figura 4.7a*) ma aumentando l'ingrandimento si apprezza la tipica struttura a fogli stratificata (*Figura 4.7b*). Questa morfologia è caratteristica dell'ossido di grafene ed è la conferma dell'avvenuta esfoliazione durante la sintesi.

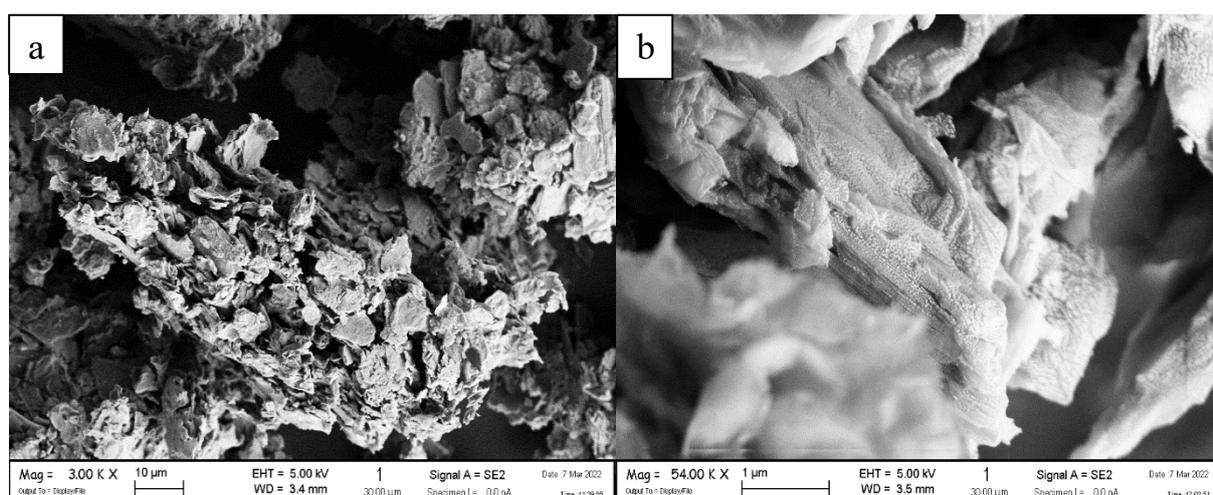


Figura 4.7 - Immagine SEM di GO_M a diversi ingrandimenti

Relativamente i campioni a base di TiO_2 e ossido di grafene (TGO), per l'analisi morfologica è stato preso come riferimento il campione con la percentuale intermedia di GO quindi TGO_M_US_16%. Le immagini SEM (*Figura 4.8*) mostrano come la TiO_2 vada a depositarsi in modo uniforme sulla superficie dei fogli di GO, mostrando quindi una interconnessione tra queste due fasi. Anche in questo caso si può vedere la formazione di aggregati di titania depositata, facilmente riconducibile alla morfologia della TiO_2 DT-51 (*Figura 4.6*).

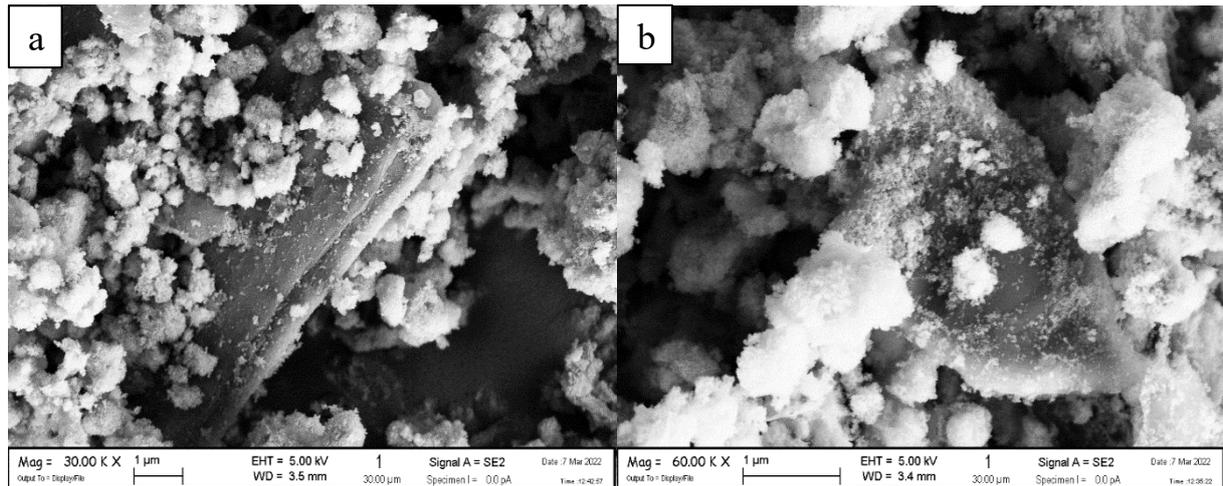


Figura 4.8 - Immagine SEM di TGO_M_US_16% a diversi ingrandimenti

Una morfologia simile a quella del campione TGO_M_US_16% è osservata per il campione TGO_M_US_SOL che è stato lasciato in sospensione, evitando gli steps di essiccazione e successiva macinazione. Nello specifico, dalle immagini SEM (*Figura 4.9*) pare che la distribuzione degli aggregati di TiO_2 sia meno omogenea ed uniforme, rispetto ai campioni ottenuti in polvere.

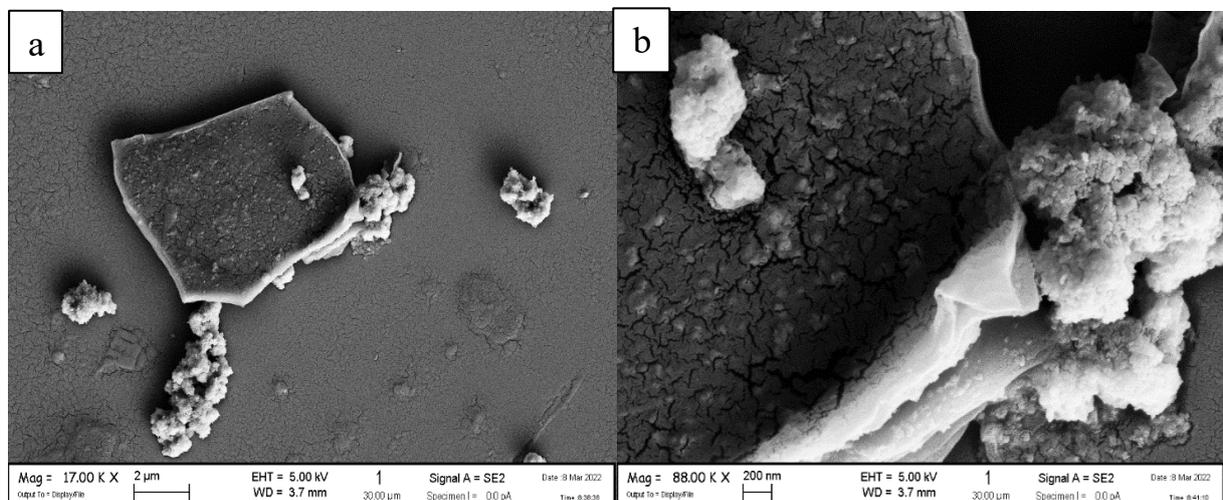


Figura 4.9 - Immagine SEM di TGO_M_US_SOL a diversi ingrandimenti

4.1.1.4 Caratterizzazione colloidale

La *Tabella 4.3* mostra il diametro idrodinamico, l'indice di polidispersività, il potenziale zeta e il pH dei campioni: TiO₂ DT-51 tal quale e sonicata, i vari TGO alle diverse percentuali in peso di GO, GO_M e TGO_M_SOL, il quale non ha subito il processo di essiccazione in stufa ma viene mantenuto in sospensione. Tutti i campioni in polvere sono stati diluiti con acqua bi-distillata fino ad una concentrazione pari a 0.006% w/w, mentre il campione in sospensione di TGO_M_SOL viene diluito con un rapporto di 1:500. La dispersione delle polveri a relativamente basse concentrazioni e la diluizione in acqua vengono eseguite per permettere allo strumento di effettuare correttamente le analisi evitando fenomeni di scattering dovuti ad una concentrazione troppo elevata di campione.

La caratterizzazione colloidale ha messo in luce che i campioni di TiO₂ DT-51 e DT-51_US hanno un potenziale zeta negativo (-27 e -22 mV a pH = 8.2 e 8.1, rispettivamente), questo è dovuto alla presenza di siti con acidità di Bronstead derivanti dai residui di sintesi di H₂SO₄ [8]. Inoltre, i campioni mostrano un diametro idrodinamico micrometrico (attorno a 1000 nm), confermato anche dalle immagini SEM (*Figura 4.6*). Inoltre, possono considerarsi moderatamente polidispersi in quanto hanno un valore di PDI compreso tra 0.3 e 0.5.

Tabella 4.3 - Diametro idrodinamico (d_{DLS} nm), indice di polidispersività (PDI), potenziale zeta(mV) e pH dei campioni utilizzati come fotocatalizzatori

	d_{DLS} (nm) ± Std	PDI	Potenziale Zeta (mV) ± Std	pH
DT-51	1141 ± 28	0.3	-27 ± 0.3	8.2
DT-51_US	1304 ± 27	0.5	-22 ± 0.3	8.1
GO_M	5203 ± 1364	1.0	-28 ± 1.0	4.9
TGO_M_US_25%	1130 ± 107	0.5	-31 ± 0.3	7.5
TGO_M_US_16%	2211 ± 334	0.4	-22 ± 1.7	5.5
TGO_M_US_9%	1584 ± 194	0.5	-23 ± 0.7	6.3
TGO_M_US_SOL	1442 ± 181	0.6	-34 ± 0.7	6.7

Si considera che secondo lo standard ASTM per la stabilità delle sospensioni colloidali, un potenziale zeta compreso tra 30 e 40 mV (preso in valore assoluto) mostra una stabilità moderata, valori superiori a 40 mV esibiscono invece un'elevata stabilità [9].

Il campione di GO_M mostra un potenziale Zeta negativo (- 28 mV), questo è dovuto alla presenza dei gruppi funzionali negativi altamente ossigenati (gruppi idrossilici, epossidici e

carbossilici) che si formano durante il processo di ossidazione da grafite tra gli strati che compongono il materiale ^[10]. Il campione GO_M mostra un valore molto elevato di diametro idrodinamico (*Tabella 4.3*). Infatti, come si osserva dalle immagini SEM il campione si presenta in grandi aggregati, difficilmente riconducibili a particelle sferiche, causando una difficile interpretazione delle dimensioni di questo campione tramite tecnica DLS, come dimostrato dal valore massimo di PDI pari a 1.

I compositi TGO mostrano valori di diametro idrodinamico micrometrico compreso all'incirca tra 1000 e 2000 nm con valori medi PDI tra 0.4 e 0.5, e potenziali zeta negativi compresi circa tra -20 e -30mV. I dati mettono in evidenza che la percentuale di GO presente (da 9 a 25%) non influenza le caratteristiche colloidali (diametro idrodinamico e potenziale Zeta). Anche il campione ottenuto in sospensione TGO_M_US_SOL non si discosta particolarmente, dal punto di vista colloidale, rispetto al corrispondente campione in polvere (TGO_M_US_16%).

4.1.1.5 Misura dell'area superficiale

La *Tabella 4.4* mostra i valori misurati di area superficiale attraverso il metodo di assorbimento-desorbimento di N₂, sui campioni in polvere di DT-51, GO_M tal quale e sonicato e dei campioni compositi TGO alle differenti percentuali in peso.

Tabella 4.4 - Valori di area superficiale dei campioni di TiO₂ DT-51, GO e TGO compositi

CAMPIONE	s.s.a. (m²/g)
TiO ₂ DT51	91
GO_M	23
TGO_M_US_9%	121
TGO_M_US_16%	76
TGO_M_US_25%	69

Il valore di area superficiale misurato per la TiO₂ DT-51 (91 m²/g) non è particolarmente elevato, considerando la sua nanostrutturazione, ma si presume che ciò sia causato dalla formazione di aggregati. Il risultato è comunque conforme con i dati BET riportati in letteratura^[7]. Per quanto riguarda il GO_M, considerando che la misura di area superficiale teorica di un singolo foglio di grafene è circa 2600 m²/g, si stima che l'ossido di grafene rientri all'interno di un range che va da 30-40 m²/g, valori dovuti ai numerosi legami a idrogeno che portano a forti interazioni tra i fogli che compongono la struttura di questo materiale^[11]. I valori di SSA dei materiali compositi TGO mostrano un trend crescente diminuendo il contenuto di

GO all'interno del composito. Si deduce che minori quantità di GO influenzano scarsamente il valore SSA (in questo caso eccezionalmente si osserva un incremento di SSA nel campione TGO_M_US_9% rispetto alla DT-51), mentre l'aumento della quantità di GO si riscontra in una diminuzione del valore di SSA rispetto alla DT-51.

4.1.1.6 Analisi FT-IR ATR

Con la tecnica di caratterizzazione FT-IR ATR si è cercato di andare a verificare l'ottenimento dei gruppi che caratterizzano il GO, concentrandosi quindi nella regione IR dove cadono questi segnali compresa tra 1800 e 400 cm^{-1} [12]. Il campione di GO_M è stato confrontato con il GO_M_US per verificare se la tecnica di ultrasonificazione avesse potuto produrre delle modifiche sostanziali da un punto di vista morfologico/strutturale. In *Figura 4.10* vengono riportati gli spettri FT-IR ATR dei due campioni precedentemente descritti.

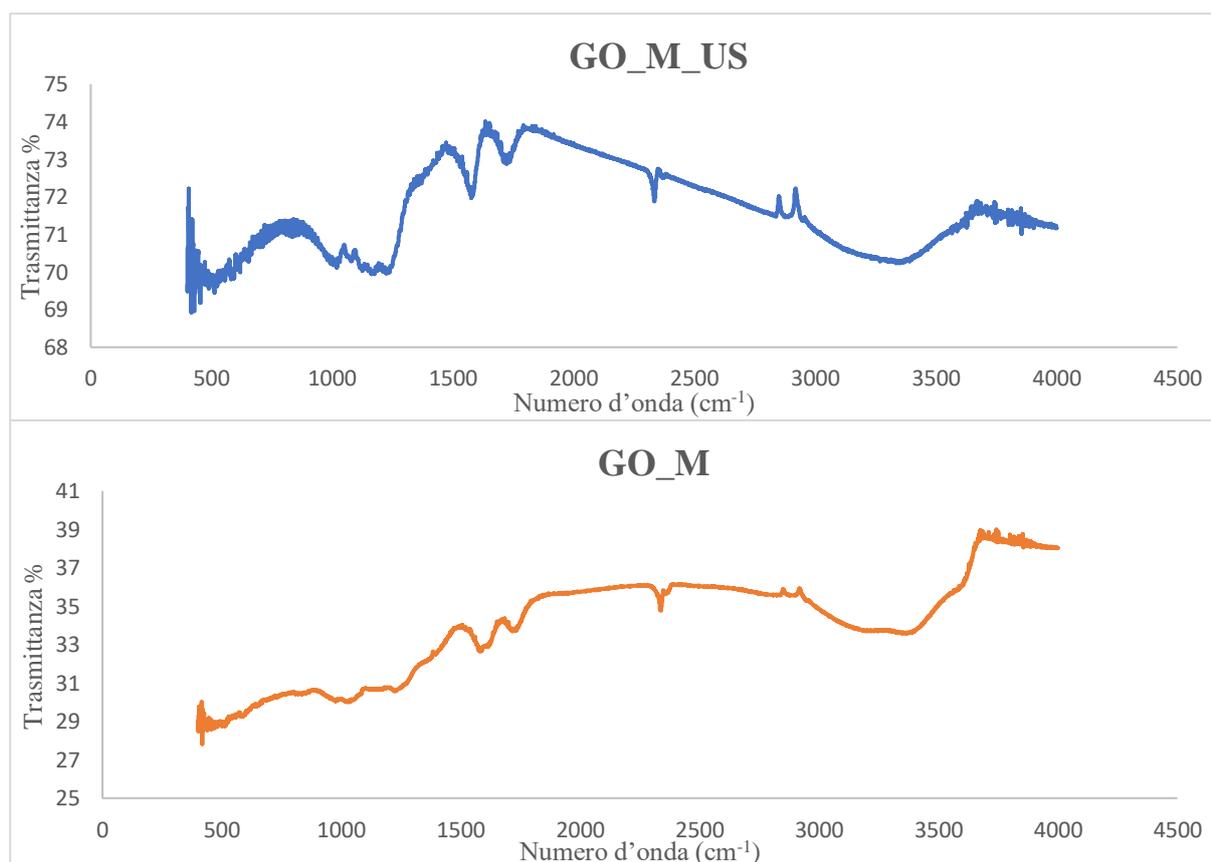


Figura 4.10 - Spettri FT-IR ATR dei campioni di GO_M(arancione) e GO_M_US (blu)

Lo spettro relativo al campione GO_M mostra la presenza di bande localizzate a circa 580 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} corrispondenti alla vibrazione di stretching dei gruppi epossidici (C-O-C) situati sul piano basale dell'ossido di grafene. Come riportato in letteratura^[10], la formazione di questi

gruppi deriva dai gruppi idrossilici e carbossilici che si formano a bassi gradi di ossidazione, i quali però vengono convertiti dal Mn_2O_7 in gruppi epossidici quando il grado di ossidazione aumenta. A 1220 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} è possibile apprezzare i segnali relativi alla vibrazione di bending dei gruppi idrossilici (C-OH) presenti anch'essi sul piano basale. I segnali presenti a 1700 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} corrispondono ai gruppi funzionali carbonilici localizzati sulla superficie dei fogli di GO (COOH e C=O); a 970 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} si trovano i picchi relativi alla vibrazione del legame $sp^2\text{C}=\text{C}$ dello scheletro grafenico non ossidato. A lunghezze d'onda comprese tra 2900 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} sono presenti solo le bande corrispondenti alle vibrazioni di stretching dei gruppi OH derivanti dall'umidità (H_2O) intercalata superficialmente^[1,2]. L'analisi FT-IR ATR indica la presenza di numerosi gruppi contenenti ossigeno, deducendo quindi un elevato grado di ossidazione del GO sintetizzato^[12]. Il campione di ossido di grafene che è stato sottoposto ad 1h di ultrasonificazione non presenta grandi differenze, i gruppi funzionali ottenuti sono gli stessi, l'intensità delle bande è leggermente superiore e questo potrebbe essere dovuto alla maggiore esfoliazione che questo materiale ha subito durante il trattamento.

4.1.2 Test fotocatalitici dei materiali compositi, TGO (TiO_2 DT-51/GO)

Per verificare le prestazioni fotocatalitiche dei nostri campioni a base di TiO_2 e ossido di grafene è stata utilizzata come reazione modello la fotodegradazione della molecola di RhB sotto irraggiamento di due sorgenti luminose: lampada UV e simulatore solare SUN2000. Lo studio fotocatalitico si è concentrato sulla verifica del miglioramento dell'attività fotocatalitica del TiO_2 DT-51 in presenza di GO, l'ottimizzazione del contenuto di GO nel composito TGO e la verifica dell'attività fotocatalitica sotto irraggiamento di luce visibile (luce solare emessa dal simulatore solare), estendendo così potenziali applicazioni di rimozione di inquinanti outdoor ed anche indoor. Per ogni test effettuato è stata utilizzata una soluzione di rodamina B (RhB) a 7 ppm ed una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.1 g/L.

4.1.2.1 Verifica di riproducibilità delle misure

Innanzitutto, è stata verificata la riproducibilità dei test seguendo la fotodegradazione di RhB. Di seguito vengono riportati i grafici di conversione % di RhB, sotto luce UV (*Figura 4.11*), relativi ai tre compositi TGO_M alle tre diverse percentuali in peso di GO (9%, 16% e 25%) ed

al biossido di titanio DT-51_US ultrasonicato ripetuta in tre indipendenti misurazioni ma effettuate nelle stesse condizioni sperimentali.

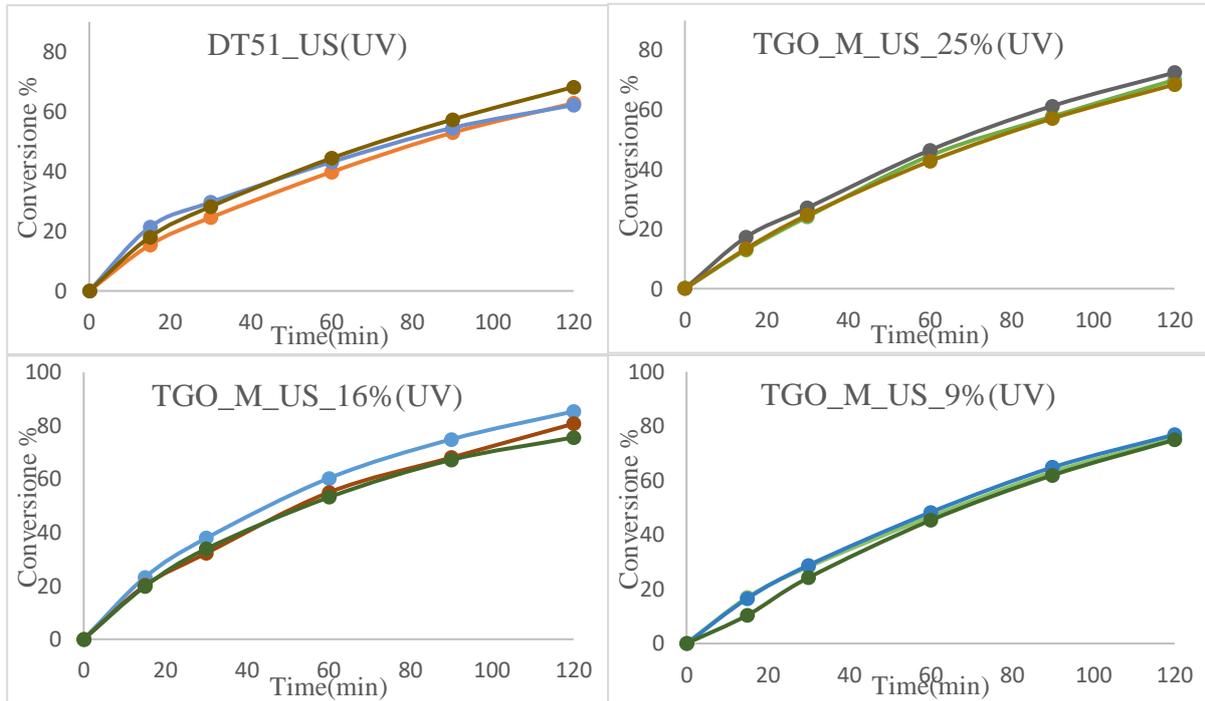


Figura 4.11 - Misure di riproducibilità sotto sorgente UV relative ai catalizzatori composti TGO e DT-51 ultrasonicato

Analogamente i test di riproducibilità sono stati eseguiti utilizzando come sorgente luminosa il simulatore solare SUN2000 (Figura 4.12).

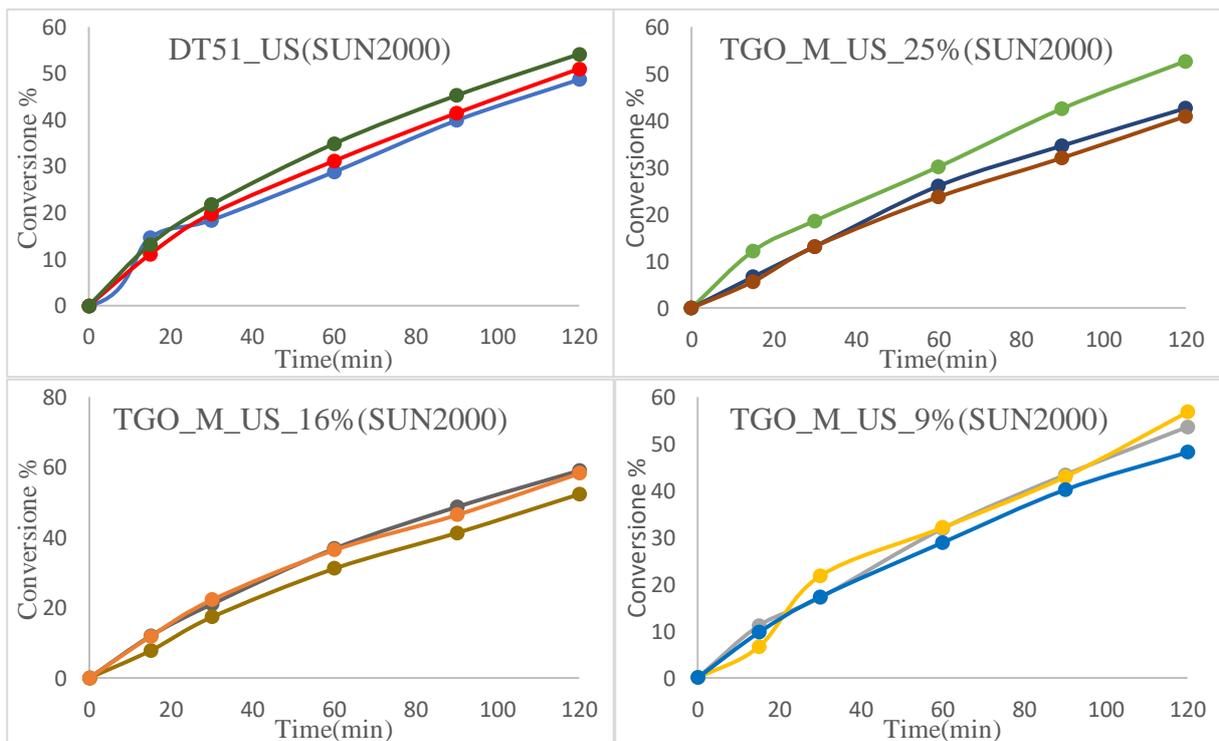


Figura 4.12 - Misure di riproducibilità sotto sorgente solare relative ai catalizzatori composti TGO e DT-51 ultrasonicato

Dai dati sopra riportati si può osservare che le curve di conversione hanno lo stesso trend con andamenti sovrapponibili tra loro, dimostrando la buona riproducibilità dei test fotocatalitici e validando così il metodo per valutare l'attività fotocatalitica dei fotocatalizzatori presi in esame.

4.1.2.2 Ottimizzazione del contenuto di GO nel composito TGO

Prima di effettuare il test fotocatalitico, è stata verificata la capacità assorbente dei catalizzatori, lasciando in contatto per un'ora al buio il catalizzatore stesso nella soluzione di RhB da fotodegradare, andando a valutare l'eventuale diminuzione di concentrazione RhB dovuta appunto ad assorbimento della polvere di catalizzatore. I test hanno messo in luce che la TiO_2 DT-51 e i compositi TGO hanno una bassa capacità di assorbimento (inferiore al 18%), mentre il GO mostra un alto assorbimento superiore al 75%, confermato anche da letteratura ^[13], come si osserva in *Figura 4.13 e 4.14*.

È stato inoltre verificato che la RhB non venisse degradata solo grazie alla radiazione UV o visibile (fenomeno di fotolisi) valutando così esclusivamente l'effetto fotocatalitico dei fotocatalizzatori. È possibile osservare che in assenza di fotocatalizzatore, RhB sotto sia luce UV sia luce solare, per un tempo massimo di 120 min, non mostra alcuna diminuzione di assorbanza nel tempo, come mostrato in *Figura 4.13 e 4.14*.

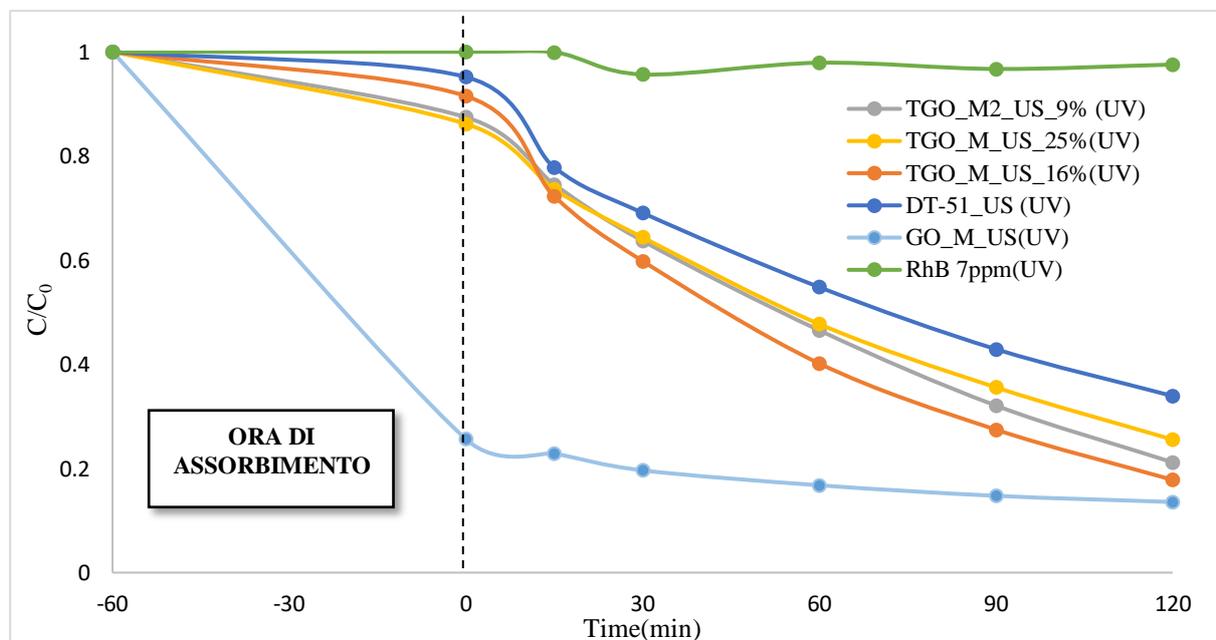


Figura 4.13 - Andamento della concentrazione dopo 60 min di buio e 120 min di test fotocatalitico sotto luce UV

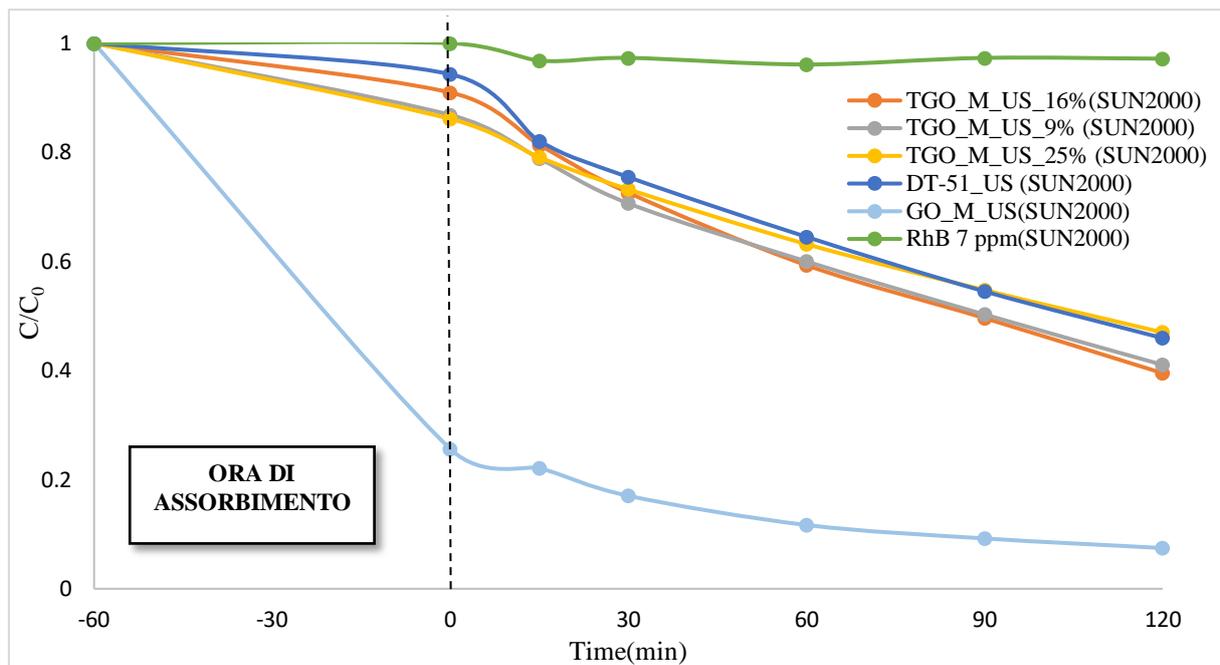


Figura 4.14 - Andamento della concentrazione dopo 60 min di buio e 120 min di test fotocatalitico sotto luce visibile

In *Figura 4.15a* e *4.15b* vengono riportati gli andamenti di conversione % dei tre TGO alle tre diverse percentuali in peso di GO per valutare quale fosse il miglior fotocatalizzatore sviluppato in termini di prestazioni fotocatalitiche. Come riferimento è stato utilizzato il biossido di titanio sottoposto al processo ad ultrasuoni (DT-51_US), sottoposto ai test fotocatalitici nelle stesse condizioni dei compositi, in modo da poter confrontare i campioni. Il GO avendo una così elevata capacità assorbente (come si osserva in *Figura 4.13* e *4.14*) è difficile valutare l'efficienza fotocatalitica attraverso la conversione % di RhB, di conseguenza i risultati relativi a questo campione vengono riportati solamente in *Figura 4.13* e *4.14*. I valori riportati nei grafici che fanno riferimento ai tre TGO e al TiO₂ DT-51_US rappresentano la media ottenute dai tre test di riproducibilità, per entrambe le sorgenti luminose, come riportato in *Figura 4.11* e *4.12*. Per quanto riguarda i dati riportati per i campioni di GO e RhB singola, questi fanno riferimento ad una singola misura. In *Tabella 4.5* vengono riassunti i valori di conversione % ottenuti dai test fotocatalitici con relativa deviazione standard e vengono riportate le costanti di degradazione cinetica k .

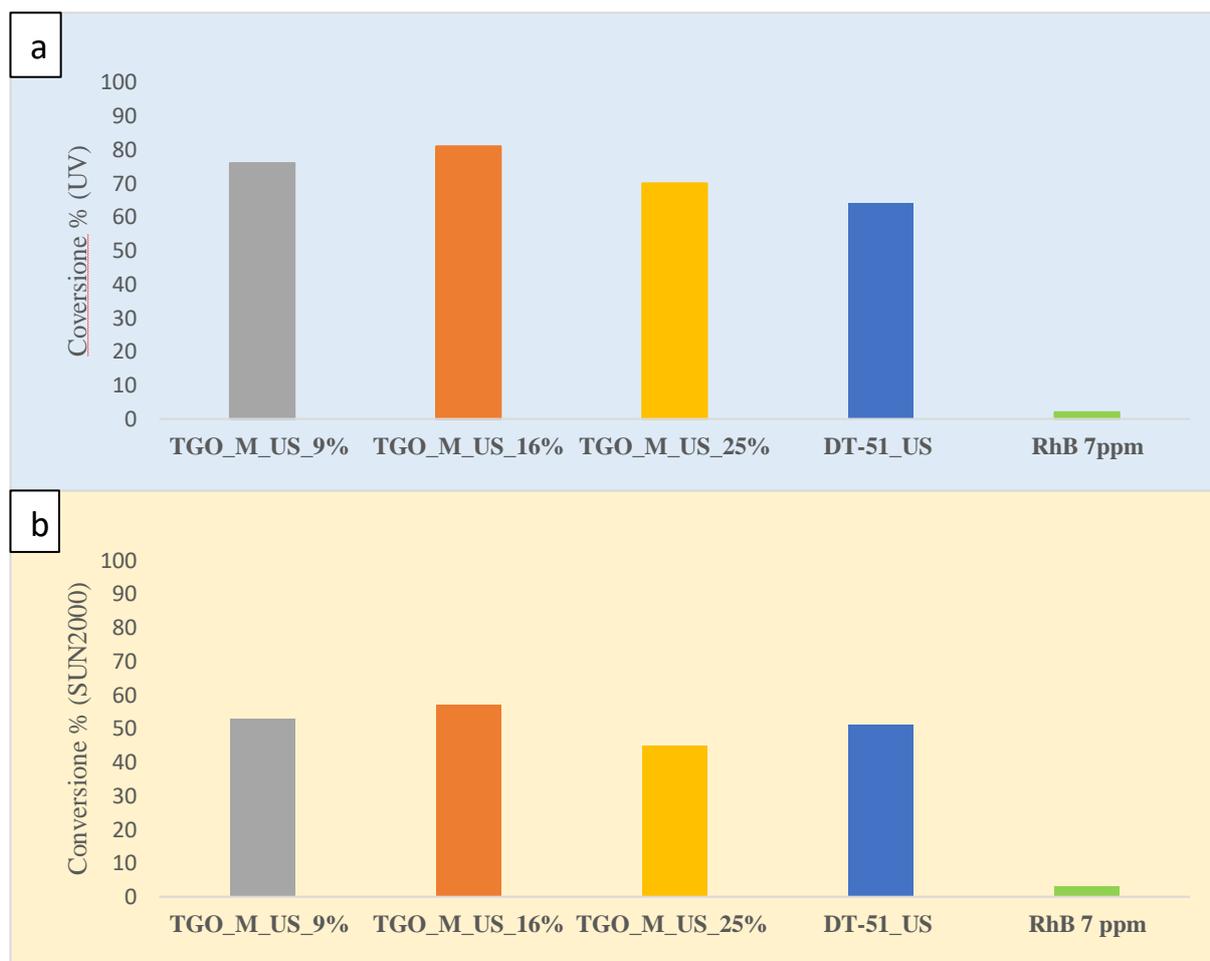


Figura 4.15 - Andamento della Conversione % di RhB dopo 120min di test fotocatalitico sotto luce UV(a) e solare (b)

Tabella 4.5 - Valori di Conversione % e costanti di degradazione cinetica dei campioni composti TGO e del TiO₂ DT-51 ultrasonicato

Campione	UV		SUN2000	
	Conv. % a 120 min	Costante cinetica, k (min ⁻¹)	Conv. % a 120 min	Costante cinetica, k (min ⁻¹)
DT-51_US	64 ± 3.3	8.3 x 10 ⁻³	51 ± 2.8	5.8 x 10 ⁻³
TGO_M_US_9%	76 ± 1.0	1.2 x 10 ⁻²	53 ± 4.3	6.2 x 10 ⁻³
TGO_M_US_16%	81 ± 4.9	1.4 x 10 ⁻²	57 ± 3.7	6.8 x 10 ⁻³
TGO_M_US_25%	70 ± 2.0	1.0 x 10 ⁻²	45 ± 6.4	5.0 x 10 ⁻³

I risultati sopra riportati hanno messo in evidenza che i composti hanno attività fotocatalitica migliore rispetto al riferimento a base di TiO₂ DT-51_US, unica eccezione è il campione TGO_M_US_25% sotto luce solare. La presenza del GO nei composti porta ad un miglioramento dell'attività fotocatalitica, come sperato. È possibile attribuire questo miglioramento osservato ai seguenti motivi: 1) la presenza di GO permette di adsorbire sulla

sua superficie contaminanti organici che si diffondono all'interfase con la TiO_2 , rendendoli più facilmente accessibili dai radicali che si formano con l'attivazione del biossido di titanio^[3]; 2) l'ossido di grafene è in grado di agire aumentando la velocità di trasferimento degli elettroni, pertanto anche una concentrazione minima (9% in peso) di GO è stata in grado di aumentare l'attività fotocatalitica e inibire la ricombinazione della coppia lacuna/elettrone: il GO potrebbe a sua volta essere ridotto sotto radiazione UV ed essere lui stesso in grado di produrre radicali responsabili della degradazione degli inquinanti^[3,6].

I test effettuati utilizzando il simulatore solare mostrano dei dati di conversione % inferiore rispetto all'irraggiamento UV^[14]. Nonostante la seppur lieve diminuzione di band gap osservata (vedi *Tabella 4.2*), non si osserva un miglioramento dell'attività nel range del visibile, come desiderato. Si conferma inoltre che il TGO_M_US_16%, con la percentuale intermedia di GO, è il campione con le migliori prestazioni fotocatalitiche, raggiungendo l'80% di conversione nel campo degli UV e circa il 57% nel range del visibile. Il composto che presenta invece l'efficienza peggiore è il TGO_M_US_25%, come riportato da *Adly et al.*^[3], questo potrebbe essere dovuto dal fatto che l'elevato contenuto di GO presente vada a schermare la radiazione luminosa incidente, impedendo così al biossido di titanio di attivarsi e generare radicali. Inoltre, per ogni campione analizzato si è osservata una diminuzione di colore rosa della soluzione di RhB (senza viraggio all'arancio/giallo), questo ci porta a confermare che il meccanismo che avviene è la rottura della struttura cromofora della Rodamina, che ha come conseguenza la formazione di prodotti di reazione incolori^[14](*Figura 4.16*).

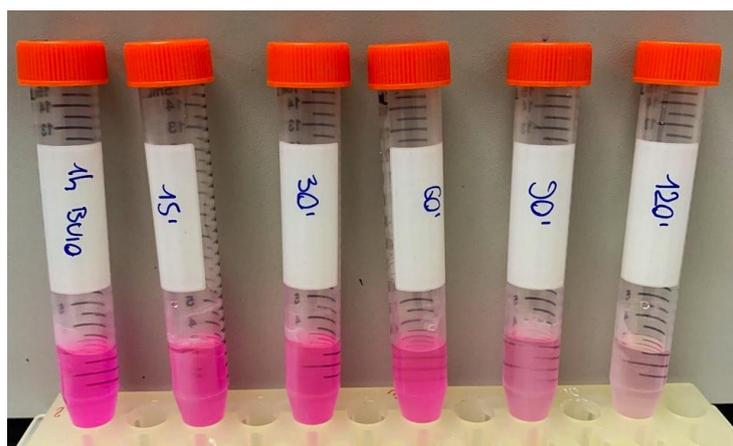


Figura 4.16 – Degradazione di RhB nel corso dei 120min di test fotocatalitico

Nonostante non si osservi un miglioramento dell'attività fotocatalitica sotto luce visibile (luce solare), il risultato positivo è sicuramente rappresentato dall'incremento delle prestazioni fotocatalitiche in presenza di GO a dimostrazione di un effetto sinergico tra TiO_2 e GO nei

materiali compositi finali, e questo è attribuibile al metodo di sintesi utilizzato, l'ultrasonificazione. Per avere un'ulteriore conferma di questo fatto, è stato eseguito un test fotocatalitico di miscelazione fisica tra questi due materiali sotto lampada UV.

Vengono pesati 0.0125g di TiO₂ DT-51 e 0.0026g di GO, in questo modo viene mantenuta una quantità di GO del 16% in peso, essendo questo il nostro valore di riferimento, ed una concentrazione di 0.1g/L. Le due polveri vengono poi inserite separatamente all'interno del batch di reazione, il quale viene poi posto sotto radiazione UV per 120min. I risultati ottenuti di conversione % vengono riportati in *Figura 4.17*.

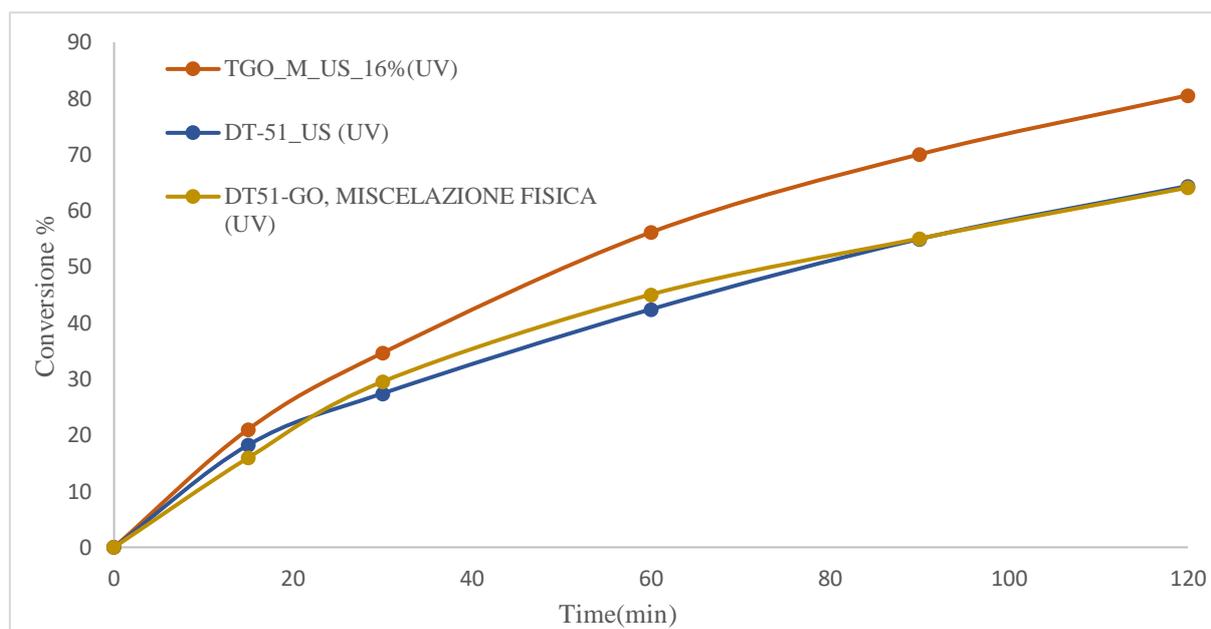


Figura 4.17 - Andamento della Conversione % dei campioni di TGO_M_US_16%, DT-51_US e DT51/GO miscelati fisicamente durante i 120min di test fotocatalitico

Come si può osservare dai dati sopra riportati, il materiale bifasico (TiO₂ e GO) mostra prestazioni comparabili alla TiO₂. Si può infatti notare come la miscela fisica di TiO₂/GO abbia prodotto alla fine dei 120min di test fotocatalitico un valore percentuale di conversione esattamente identico a quello della TiO₂ DT-51_US (vedi *Tabella 4.5*). Ciò conferma ulteriormente che il metodo di ultrasonificazione abbia effettivamente creato una sinergia tra i due componenti del composito TGO. È possibile concludere che il processo ad ultrasuoni ha efficacemente incorporato le particelle di TiO₂ all'interno degli strati di ossido di grafene, risultando un metodo efficace per la preparazione di fotocatalizzatori compositi, andando a produrre un miglioramento generale dell'attività fotocatalitica dei catalizzatori sviluppati^[15].

Un ulteriore test è stato effettuato utilizzando il composito dopo trattamento a ultrasuoni in sospensione (TGO_M_US_SOL), evitando l'essiccamento e successiva macinazione, con lo

scopo di sfruttare la massima dispersione delle particelle, quindi la massima esposizione superficiale massimizzando il contatto tra catalizzatore e RhB. Si è proceduto prelevando 0.4 mL di sospensione di composito in etanolo, in modo da tenere costante la concentrazione di catalizzatore pari a 0.1 g/L.

In *Tabella 4.6* viene riportato il risultato del test catalitico effettuato sulla sospensione (SOL), paragonato al TGO_M_US_16% preparato con la classica tecnica che prevede anche la fase di essiccazione. Il test è stato effettuato per entrambe le sorgenti luminose.

Tabella 4.6 - Valori di Conversione % a 120min relativi ai campioni di TGO al 16% w/w essiccato e in SOL

	UV	SUN2000
Campione	Conv. % a 120 min	Conv. % a 120 min
TGO_M_US_16%	81 ± 4.9	57 ± 3.7
TGO_M_US_16%_SOL	32	29

Contrariamente a quanto atteso, il campione in sospensione TGO_M_US_16%_SOL mostra un'attività fotocatalitica estremamente inferiore rispetto al medesimo campione che ha subito anche la fase di essiccamento. Si osserva una diminuzione della conversione % di RhB per entrambe le sorgenti luminose. Si presuppone che il trattamento termico finale necessario per produrre il fotocatalizzatore in polvere possa essere per omogeneizzare la struttura del materiale composito, migliorando quindi la sua capacità di degradazione fotocatalitica.

4.1.2.3 Test fotocatalitici dei materiali compositi a base di TiO₂ P25

Durante lo svolgimento di questo elaborato è stato deciso di sviluppare dei fotocatalizzatori a base di TiO₂ P25 in modo tale da poter apprezzare eventuali differenze di capacità fotodegradativa rispetto alla DT-51. I compositi TGO sono stati sintetizzati mantenendo le medesime condizioni operative utilizzate per i TGO a base di DT-51, in modo tale da poter effettuare un confronto finale. Anche in questo caso viene valutato come la differente percentuale in peso di GO presente all'interno del composito possa influire sulle performance del catalizzatore. Sono quindi stati sintetizzati i tre TGO aggiungendo diverse quantità di GO: 5, 9 e 16% in peso, come per i compositi a base di DT-51.

Sono stati poi sviluppati dei test fotocatalitici sempre utilizzando la reazione di fotodegradazione della Rodamina B, di seguito in *Figura 4.18* e in *Tabella 4.7* vengono riportati i risultati dei test effettuati per entrambe le sorgenti luminose, UV e solare.

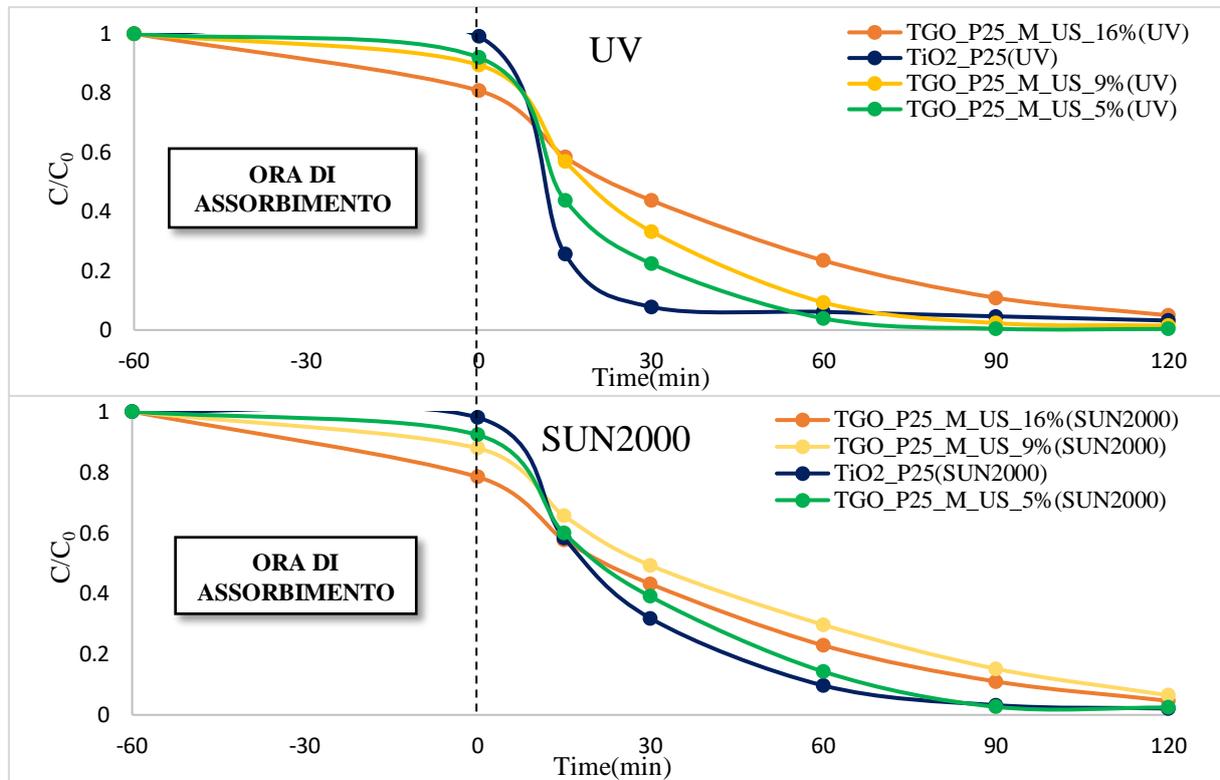


Figura 4.18 - Andamento della concentrazione dopo 60 min di buio e 120 min di test fotocatalitico sotto lampada UV e simulatore solare SUN2000

Tabella 4.7 - Valori di Conversione % e costanti di degradazione cinetica dei campioni compositi TGO_P25 e del singola TiO₂ P25

Campione	UV		SUN2000	
	Conv. % a 120 min	Costante cinetica, k (min ⁻¹)	Conv. % a 120 min	Costante cinetica, k (min ⁻¹)
TiO ₂ _P25	97	8.5 x 10 ⁻²	98	3.8 x 10 ⁻²
TGO_P25_M_US_5%	99	5.9 x 10 ⁻²	97	3.1 x 10 ⁻²
TGO_P25_M_US_9%	98	4.1 x 10 ⁻²	93	2.1 x 10 ⁻²
TGO_P25_M_US_16%	94	2.3 x 10 ⁻²	94	2.3 x 10 ⁻²

Come si osserva dal grafico riportato in *Figura 4.18* in cui viene valutata la diminuzione di concentrazione dopo l'ora di assorbimento al buio della singola TiO₂ P25 e dei TGO alle diverse percentuali in peso, i valori sono molto simili a quelli dei catalizzatori contenenti la DT-51, è quindi possibile stimare una bassa capacità assorbente anche in questo caso. I campioni presentano, sia sotto luce UV sia solare, elevatissime prestazioni fotocatalitiche con valori di

conversione % di RhB dopo 120 min prossimi al 100%. Si osserva che in questo caso la presenza di GO non è in grado di migliorare le prestazioni fotocatalitiche della TiO₂ P25 da sola che ha già conversione % prossima al 100%. È interessante sottolineare che la TiO₂ P25 è costituita principalmente da anatase ma presenta una certa quantità pari al 20% di fase rutilo^[16]. È possibile attribuire questa elevata attività fotocatalitica alla presenza delle due fasi cristalline (nonostante l'anatase sia considerata la fase fotocataliticamente attiva)^[17]. In conclusione, si può affermare che l'elevata capacità degradativa della TiO₂ P25 va a mascherare quello che è il possibile effetto sinergico tra TiO₂ e GO.

4.2 Compositi a base di biossido di titanio e nitruro di carbonio grafittico

La preparazione di materiali compositi a base di TiO₂ DT-51 accoppiati al nitruro di carbonio grafittico (*g-C₃N₄*) avviene attraverso due metodi:

1. Ultrasonificazione, seguendo le stesse condizioni sperimentali utilizzate per i compositi TGO. Ciò implica che il processo a ultrasuoni avvenga dopo aver sintetizzato precedentemente il *g-C₃N₄* attraverso polimerizzazione termica a partire da melammina (Figura 4.19) e successivo accoppiamento con TiO₂ DT-51.
2. Polimerizzazione termica del *g-C₃N₄* in situ a partire da melammina in presenza di TiO₂ DT-51, a tre differenti temperature: 450, 500 550 °C.

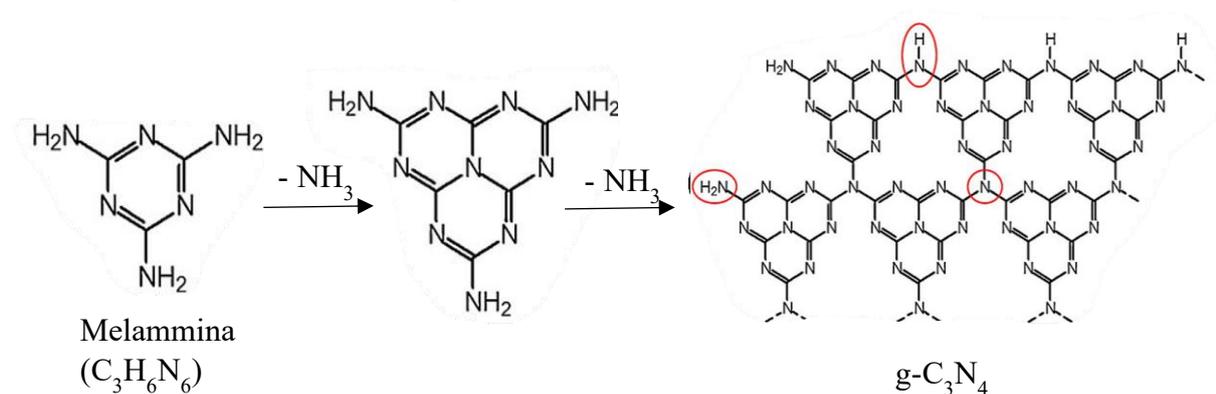


Figura 4.19 - Meccanismo di sintesi del *g-C₃N₄* a partire da melammina

Entrambe le tecniche hanno avuto come finalità la preparazione di catalizzatori compositi con una percentuale in peso di *g-C₃N₄* del 16%, valore preso come riferimento. I campioni prodotti vengono mantenuti in fase solida (polvere) e caratterizzati sia dal punto di vista chimico-fisico

sia funzionale (test fotocatalitici). I materiali con le relative sigle utilizzate per lo svolgimento delle caratterizzazioni vengono riassunti in *Tabella 4.8*:

Tabella 4.8 - Sigle e descrizioni dei campioni a base di DT51/g-C₃N₄

SIGLA CAMPIONE	DESCRIZIONE
TiO₂ DT-51	Prodotto commerciale in polvere CristalACTiV™
TiO₂ DT-51_US	TiO ₂ DT-51 dopo processo ad ultrasuoni per 1h
TiO₂ DT-51_CALCINATA500	TiO ₂ DT-51 ottenuta dopo processo di calcinazione a 500 °C
g-C₃N₄	Prodotto ottenuto a partire da melamina attraverso polimerizzazione termica alla temperatura di 550 °C
DT51_g-C₃N₄_US_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo 1h di ultrasonificazione, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso
DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 550 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso
DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 500 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso
DT51_g-C₃N₄_FORNO450_16%	Materiale composito costituito da DT-51 e g-C ₃ N ₄ ottenuto dopo polimerizzazione termica alla temperatura di 450 °C, con una % di g-C ₃ N ₄ del 16% in peso

4.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali compositi, TiO₂ DT-51/g-C₃N₄

Le proprietà chimico-fisiche dei campioni a base di TiO₂ DT-51/g-C₃N₄ sono state caratterizzate attraverso le seguenti tecniche:

1. Diffrattometria a raggi X (XRD) per analisi cristallografica
2. Spettroscopia ottica in riflettanza diffusa per la misura del band gap
3. Microscopia a scansione elettronica SEM-FEG per analisi morfologica
4. Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC) per la valutazione di eventuali perdite di peso e transizioni termiche

4.2.1.1 Caratterizzazione cristallografica

Anche per queste tipologie di fotocatalizzatori viene utilizzata l'analisi XRD per andare a identificare qualitativamente le fasi cristallografiche caratteristiche.

La Figura 4.20 mostra i pattern cristallografici dei campioni di g-C₃N₄, TiO₂ DT-51 e i materiali compositi sviluppati tramite trattamento termico, DT51_g-C₃N₄_FORNO550, 500 e 400 °C, e tramite tecnica di ultrasonificazione, DT51_g-C₃N₄_US.

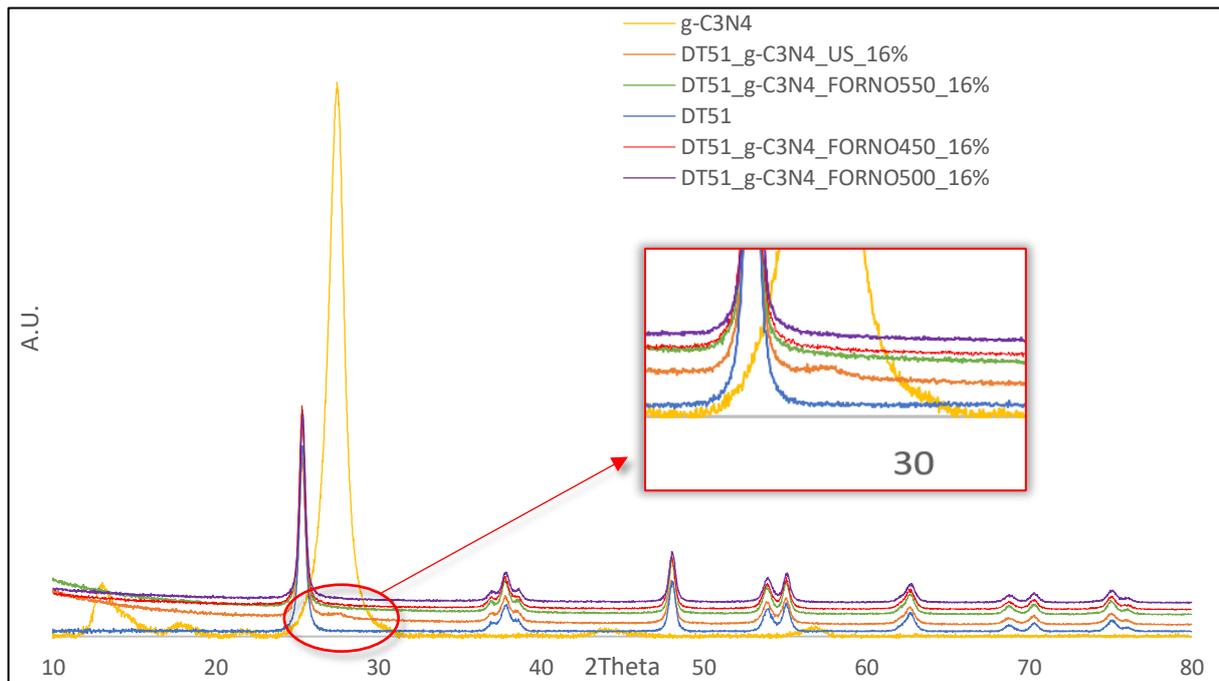


Figura 4.20 - Diffratogramma XRD di g-C₃N₄(giallo), TiO₂ DT-51(blu), DT51_g-C₃N₄_US_16%(arancione), DT51_g-C₃N₄_FORNO a 550, 500 e 450 °C (verde, viola e rosso)

Il biossido di titanio DT-51 è il medesimo utilizzato precedentemente per lo sviluppo dei campioni TGO, di conseguenza nel pattern riportato si possono apprezzare i picchi di una struttura puramente costituita da anatase. Come si osserva invece dal pattern relativo al campione di g-C₃N₄ (linea gialla), questo presenta due picchi caratteristici a $2\theta = 13^\circ$ e 27° . Il picco più intenso a circa 27° rappresenta il piano cristallografico (002) tipico dei sistemi grafittici ed è attribuito all'impilamento degli anelli aromatici coniugati tra i vari strati che compongono la struttura di questo materiale^[18]. Il picco meno intenso a 13° rappresenta invece il piano di diffrazione (001) del g-C₃N₄, indice della ripetizione planare dei legami a ponte che si instaurano tra gli azoti delle unità di tri-s-triazina. La presenza di questo segnale indica che i nano-fogli di g-C₃N₄ sono strutturalmente disordinati e di basso spessore, ciò è stato causato dalla diminuzione delle dimensioni planari durante il processo di ossidazione termica in aria che ha portato alla formazione di questo materiale^[19].

Andando a combinare la TiO₂ DT-51 con il g-C₃N₄ si osserva la quasi completa scomparsa del picco caratteristico a $2\theta = 27^\circ$ in tutti i materiali compositi sintetizzati tramite polimerizzazione termica (linea verde, rossa e viola). Probabilmente durante il trattamento termico in stufa svolto alle tre differenti temperature, la melammina si è degradata in modo eccessivo producendo un basso contenuto di nitruro di carbonio grafítico. Questo si traduce nell'identificazione della sola fase anatase anche nei compositi sintetizzati tramite polimerizzazione termica [20], come si può osservare in *Figura 4.20*, ipotizzando la presenza di minime quantità di g-C₃N₄.

D'altro canto, nel pattern cristallografico del campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% (linea arancione), ottenuto via trattamento di ultrasonificazione, è possibile apprezzare il picco caratteristico a $2\theta = 27^\circ$ corrispondente alla presenza di g-C₃N₄.

4.2.1.2 Misura del Band Gap

Con l'utilizzo della tecnica a spettroscopia ottica in riflettanza diffusa è stato possibile determinare l'energia di band gap dei catalizzatori a base di g-C₃N₄, confrontandoli con il valore di riferimento della TiO₂ DT-51, in modo da valutare se l'aggiunta di g-C₃N₄ possa diminuire il band gap, quindi spostare l'attività fotocatalitica nel range del visibile. I risultati vengono riportati in *Figura 4.21* e *Figura 4.22* e riassunti in *Tabella 4.9*.

Tabella 4.9 - Valori di Band Gap dei campioni di TiO₂ DT-51, g-C₃N₄ e dei fotocatalizzatori sviluppati

Materiale	E_g (eV)
DT-51_US	3.25
g-C ₃ N ₄	2.7
DT51_g-C ₃ N ₄ _US_16%	3.15 e 2.7
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO450_16%	3.3
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO500_16%	3.3
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO550_16%	3.3

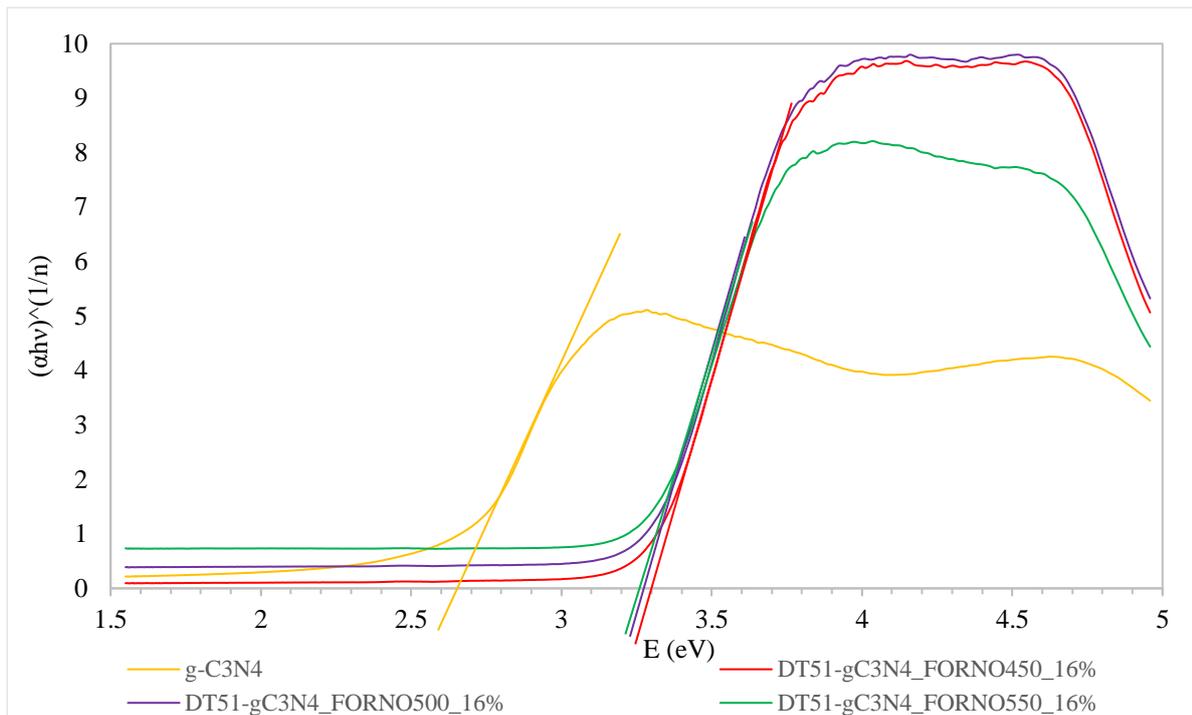


Figura 4.21 - Grafico di Tauc con estrapolazione dei valori di energia di band gap dei fotocatalizzatori sviluppati tramite trattamento termico

Come da letteratura il g-C₃N₄ presenta un valore di band gap di circa 2.7 eV, infatti questo polimero semiconduttore ha suscitato un enorme interesse nella fotocatalisi. Grazie al suo band gap, che corrisponde ad una lunghezza d'onda di 450-460nm, può essere utilizzato in applicazioni reali essendo attivo fotocataliticamente nel range della luce visibile^[21]. D'altro canto, questo materiale presenta una forte ricombinazione elettrone-lacuna a causa dell'elevata elettronegatività degli atomi di azoto presenti nella struttura che portano ad una minore coniugazione degli elettroni nel sistema, con conseguente diminuzione dell'attività fotocatalitica^[22].

Come si osserva però dai dati sopra riportati che riguardano i fotocatalizzatori preparati tramite polimerizzazione termica (Figura 4.21), la sintesi in situ di nitruro di carbonio grafítico non ha portato ad una diminuzione del valore del band gap, in quanto tutti e tre i catalizzatori presentano un valore di circa 3.3 eV. Si ha quindi un'ulteriore conferma del fatto che il contenuto di g-C₃N₄ all'interno di questi materiali è molto basso a tutte e tre le temperature utilizzate per la sintesi e non influisce sul valore di E_g finale, il quale si presenta quindi molto simile a quello ottenuto per la singola titania DT-51.

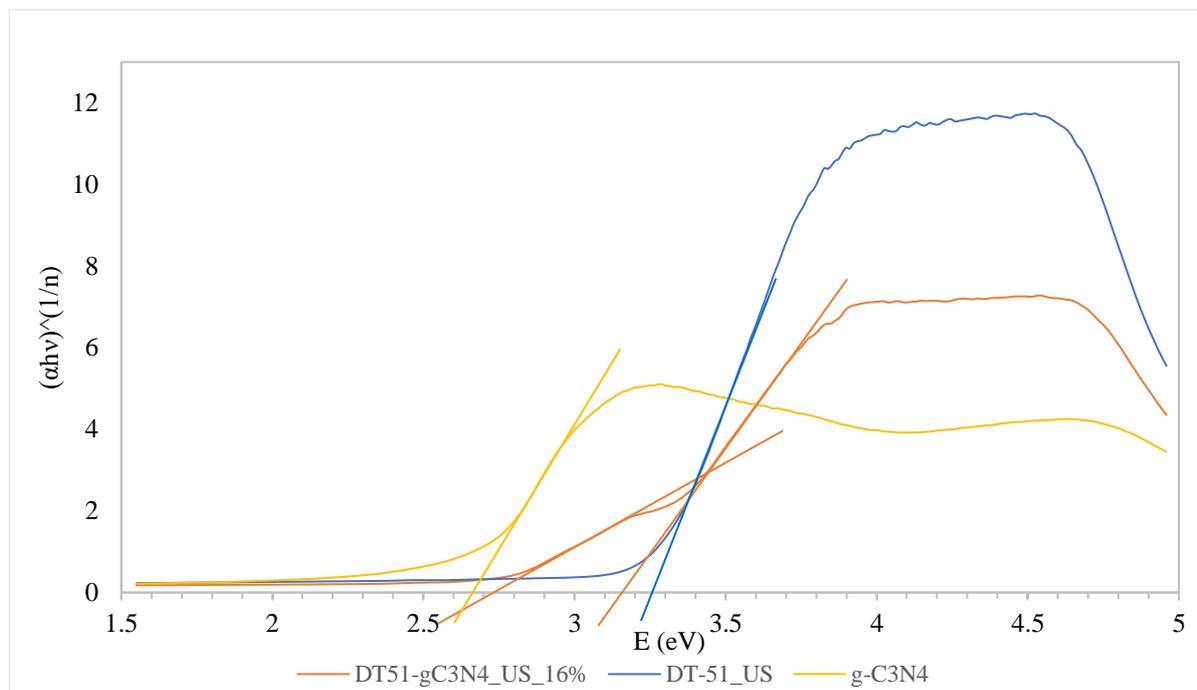


Figura 4.22 - Grafico di Tauc con estrapolazione dei valori di energia di band gap del fotocatalizzatore sviluppato tramite trattamento di ultrasonificazione

In Figura 4.22, viene riportato il campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% preparato tramite tecnica di ultrasonificazione confrontandolo con g-C₃N₄ e TiO₂ DT-51. La curva che rappresenta questo materiale è molto particolare, in quanto è possibile distinguere due tratti lineari che caratterizzano questa funzione, e di conseguenza determinare due valori di band gap: 2.7 e 3.15 eV. Questi valori rappresentano rispettivamente l'energia di band gap del g-C₃N₄ e della TiO₂ DT-51. Ciò è in linea con l'analisi XRD (Figura 4.20 – linea arancione), in cui si apprezza la presenza di entrambe le fasi. Avendo ottenuto due valori distinti di E_g , è possibile presupporre che nel campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% non si sia formato un legame sinergico tra le due fasi componenti g-C₃N₄ e TiO₂ DT-51.

4.2.1.3 Analisi morfologica

Con il supporto della microscopia a scansione elettronica SEM-FEG è stato possibile valutare la morfologia dei campioni preparati e il grado di integrazione dei materiali compositi.

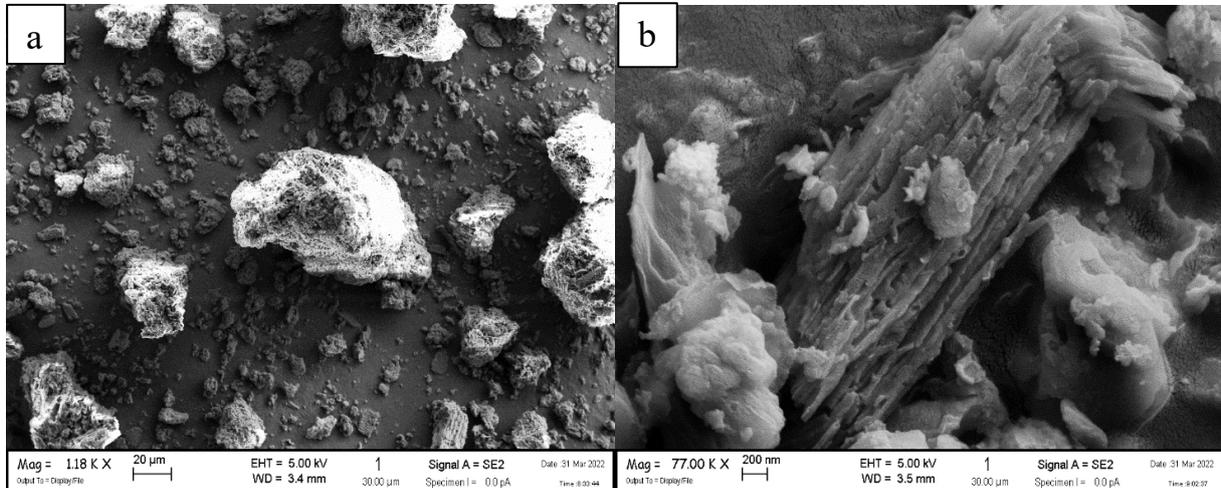


Figura 4.23 - Immagine SEM di $g-C_3N_4$ a diversi ingrandimenti

Per quanto riguarda il campione di $g-C_3N_4$, nelle immagini SEM rappresentate in *Figura 4.23* è possibile osservare la presenza di agglomerati di varie dimensioni micrometriche. Ad ingrandimenti superiori, in *Figura 4.23b*, si ha però la conferma della riuscita dell'ottenimento della tipica struttura a strati simile all'ossido di grafene, caratteristica del $g-C_3N_4$. Da studi di area superficiale riportati in letteratura^[20], questo materiale preparato nelle medesime condizioni riporta valori bassi di circa $10 \text{ m}^2/\text{g}$, ciò significa che effettivamente la struttura ottenuta è principalmente costituita da agglomerati di grandi dimensioni che ad ingrandimenti superiori si presentano come domini di nano-fogli impilati, i quali possiedono, se ottenuti singolarmente, un'area specifica maggiore^[19,23].

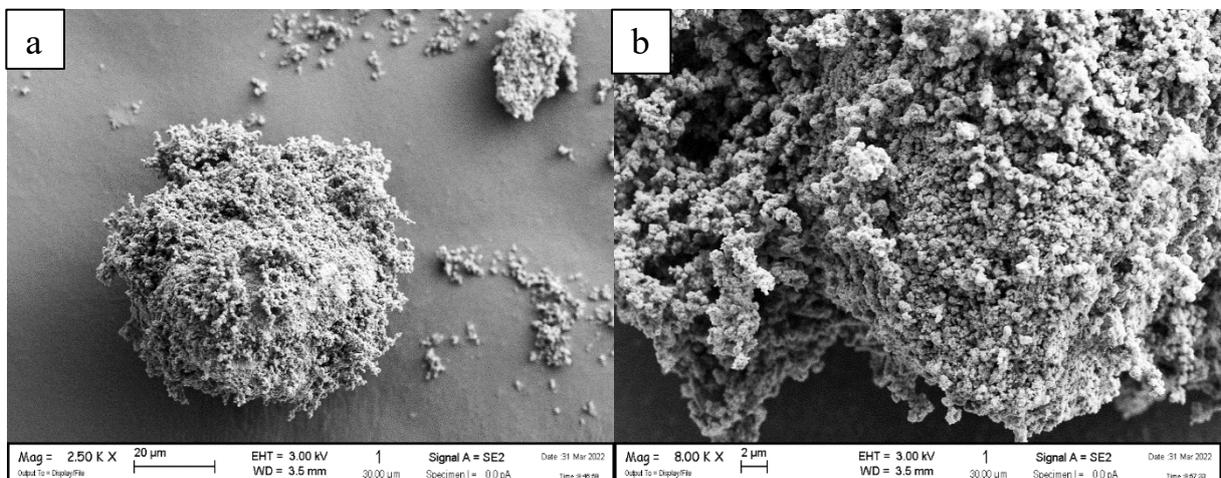


Figura 4.24 - Immagine SEM di DT51- $g-C_3N_4$ _FORNO550_16% a diversi ingrandimenti

Relativamente ai campioni compositi DT-51_g-C₃N₄_FORNO preparati tramite trattamento termico a tre differenti temperature, è stato preso come riferimento per l'analisi morfologica il campione ottenuto alla temperatura di 550 °C. In *Figura 4.24* vengono quindi riportate le immagini SEM raccolte per il campione di DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16%, e come si può osservare, prendendo come riferimento la morfologia della singola TiO₂ DT-51 (*Figura 4.6*), questa va effettivamente a depositarsi superficialmente ai blocchi di g-C₃N₄, nonostante il contenuto di questo materiale all'interno del composito sia relativamente basso, come osservato da diffrattogramma XRD (*Figura 4.20*). Non è però semplice distinguere gli agglomerati costituiti da DT-51 pura, essendo questa presente in percentuale preponderante. È quindi possibile presupporre dai risultati sopra riportati che all'interno della struttura del campione composito la TiO₂ è presente principalmente come fase singola e separata, ma sono comunque presenti dei domini dove i due materiali hanno interagito.

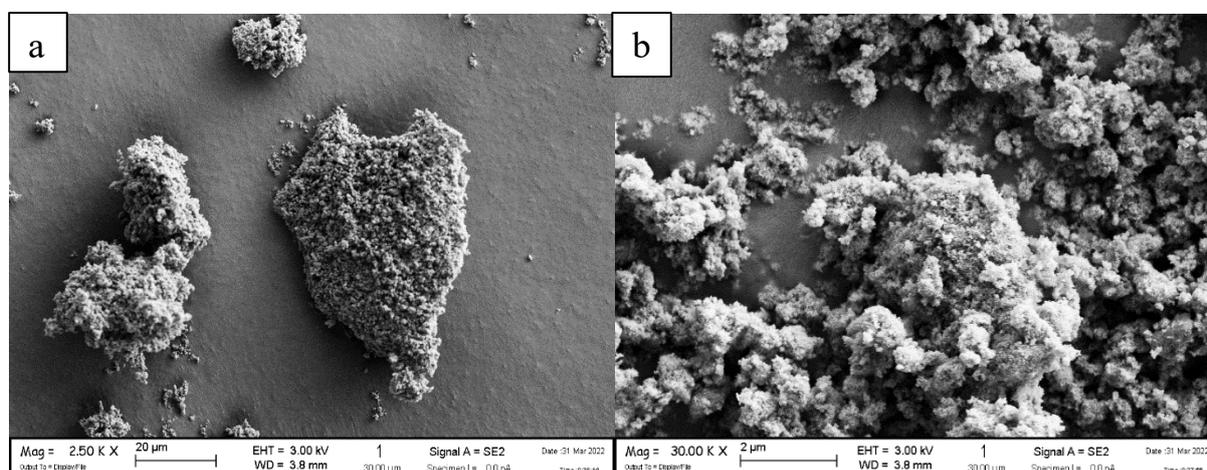


Figura 4.25 - Immagine SEM di DT51_g-C₃N₄_US_16% a diversi ingrandimenti

Una morfologia simile al campione di DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16% è osservata per il campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% preparato tramite tecnica di ultrasonificazione. Dalle immagini SEM riportate in *Figura 4.25* si osserva comunque una eterogeneità nella struttura del fotocatalizzatore, è però possibile vedere in modo più chiaro, in particolare aumentando l'ingrandimento (*Figura 4.25b*), come le particelle sferiche di dimensioni nanometriche di DT-51 vadano a depositarsi superficialmente sui blocchi micrometrici di g-C₃N₄. Il processo a ultrasuoni è stato quindi in grado di andare a disperdere in modo più efficace le particelle di TiO₂ DT-51, impedendo un'eccessiva aggregazione di queste e creando un'effettiva interazione con la struttura lamellare del g-C₃N₄^[24].

4.2.1.4 Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC)

Questa tecnica è stata utilizzata per andare a valutare le variazioni di peso che i materiali sviluppati subiscono mentre vengono riscaldati, da 25°C a 800°C in aria, in conseguenza alle eventuali decomposizioni che essi subiscono. Vengono inoltre misurati i flussi di calore associati alle transizioni termiche caratteristiche dei campioni in esame. I risultati relativi ai campioni di g-C₃N₄, DT51_g-C₃N₄_US_16%, e i tre materiali compositi DT51_g-C₃N₄_FORNO450, 500 e 550°C vengono riportati in *Figura 4.26*.

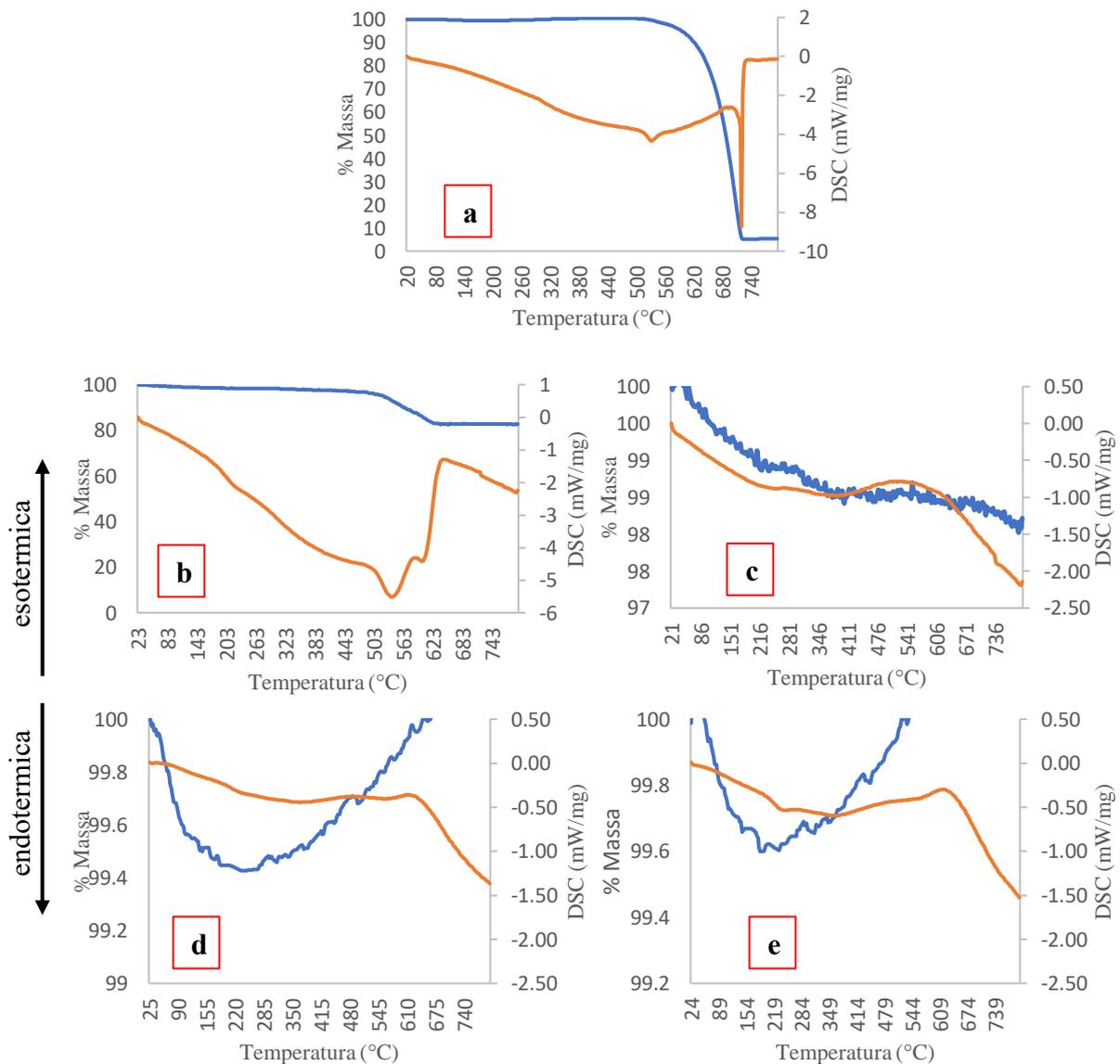


Figura 4.26 - Risultati dell'analisi TG(blù) e DSC (arancione) dei campioni di a) g-C₃N₄, b)DT51_g-C₃N₄_US_16%, c) DT51_g-C₃N₄_FORNO450_16%, d) DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16%, e) DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16%

La *Figura 4.26a* mostra i grafici TG (linea blu) e DSC (linea arancione) relativi al campione di g-C₃N₄. Vengono distinte principalmente due fasi: durante il riscaldamento da 25 °C a 540 °C il g-C₃N₄ ha assorbito lentamente il calore, come dimostrato da DSC. Quando la temperatura è stata aumentata da 540 a 720 °C, si è notata una drastica perdita di massa, che raggiunge circa il 100% fino a decomposizione completa e la presenza di un picco endotermico caratteristico. Viene quindi osservato un solo processo di combustione del g-C₃N₄, il quale può essere attribuito al processo di deaminazione della melammina che ha generato un'atmosfera di ammoniaca nel sistema chiuso all'interno del quale è contenuto il campione, in grado di migliorare la stabilità di questo materiale e limitare la combustione dei prodotti^[23].

Per quanto riguarda il materiale composito ottenuto tramite sintesi termica in situ del g-C₃N₄ a 550°C, DT51_g-C₃N₄_FORNO550 (*Figura 4.26e*), si osserva una perdita in peso molto bassa, circa il 2% e valori ancora inferiori si osservano per i catalizzatori sviluppati alle altre due temperature, 450 e 500 °C (*Figura 4.26c e 4.26d*). Per questi ultimi due campioni si osserva inoltre un aumento della massa %, e questo potrebbe essere dovuto a un processo di ossidazione degli elementi che costituiscono il campione. I dati termogravimetrici confermano i risultati ottenuti tramite le tecniche di caratterizzazione descritte precedentemente, dimostrando un minimo contenuto di g-C₃N₄ nei campioni ottenuti per polimerizzazione termica del g-C₃N₄ in situ a partire da melammina, in particolare per i campioni trattati alle temperature di 450 e 500°C^[20]. Ciò potrebbe essere dovuto ai siti acidi residui di SO₄²⁻ presenti sulla superficie del biossido di titanio DT-51, i quali potrebbero essere responsabili di processi acidi di cracking durante la polimerizzazione termica, con l'ottenimento finale di una percentuale estremamente bassa di g-C₃N₄. Per quanto riguarda il campione ottenuto mediante processo di ultrasonificazione, campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% (*Figura 4.26b*), si osserva una perdita in peso maggiore di circa il 17%, rispetto ai campioni ottenuti per polimerizzazione termica in situ. Considerando che il g-C₃N₄ ha una perdita totale, invece è attesa una perdita minima per TiO₂, è possibile presumere che la perdita sia attribuita quasi esclusivamente al g-C₃N₄, confermando la % del 16% aggiunta nel composito con TiO₂. Come si osserva per tutti i campioni compositi la temperatura di decomposizione del g-C₃N₄ è inferiore rispetto a quella del g-C₃N₄ puro, questo è dovuto alle nanoparticelle di TiO₂ distribuite superficialmente, che indeboliscono le forze di van der Waals presenti tra gli strati che compongono la struttura del nitruro di carbonio grafatico^[25].

4.2.2 Test fotocatalitici dei materiali compositi, TiO_2 DT-51/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Per la verifica delle prestazioni fotocatalitiche dei campioni a base di TiO_2 DT-51 e nitruro di carbonio grafítico, è stata utilizzata sempre come reazione modello la fotodegradazione della molecola di rodamina B (RhB), usando però questa volta un'unica sorgente luminosa, quella di maggiore interesse: la luce solare emessa dal simulatore SUN2000. Lo studio fotocatalitico ha avuto come finalità la verifica dell'efficienza delle capacità di conversione dei fotocatalizzatori, andando quindi a valutare quale dei due metodi di sintesi sviluppati, ultrasonificazione o polimerizzazione termica, fosse il più efficace da un punto di vista fotocatalitico.

I parametri di reazione sono gli stessi utilizzati per i campioni di TGO, per ogni test effettuato quindi è stata utilizzata una soluzione di RhB a 7 ppm ed una concentrazione di fotocatalizzatore di 0.1 g/L.

Prima di effettuare il test fotocatalitico è stata verificata ancora una volta la capacità assorbente dei fotocatalizzatori, lasciando per un'ora al buio la polvere di catalizzatore nella soluzione di RhB da degradare, con lo scopo di valutare un'eventuale diminuzione di concentrazione di quest'ultima. Per i seguenti test sono stati osservati i materiali compositi sviluppati tramite le due tecniche di sintesi precedentemente descritte, ultrasonificazione e polimerizzazione termica, i singoli TiO_2 DT-51 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$, e viene inoltre testato un campione di DT-51 calcinata a 500°C . Ciò è stato fatto per valutare se il trattamento termico sul biossido di titanio potesse portare a delle modificazioni strutturali e di conseguenza a delle variazioni nel comportamento fotocatalitico rispetto alla DT-51 tal quale, in modo tale poi da confrontare il risultato di questo campione con il fotocatalizzatore composito sintetizzato tramite polimerizzazione termica alla medesima temperatura (500°C).

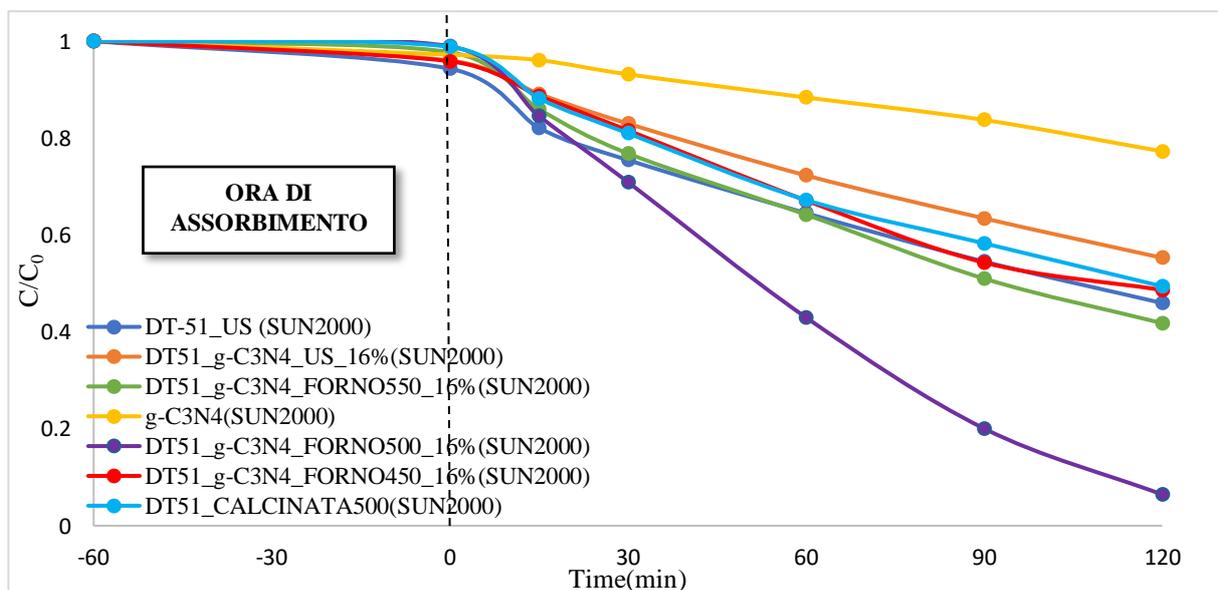


Figura 4.27 - Andamento della concentrazione dopo 60 min di buio e 120 min di test fotocatalitico sotto luce visibile

Come si può osservare dalla *Figura 4.27*, i materiali compositi hanno una bassa capacità di assorbimento, che se confrontata con quella dei materiali TGO trattati precedentemente (*Figura 4.14*), risulta essere addirittura inferiore. Questo probabilmente è dovuto alla struttura del g-C₃N₄ che risulta avere una capacità di assorbimento più bassa rispetto a quella del GO.

In *Figura 4.28* vengono riportati gli andamenti di conversione % dopo 120min di test fotocatalitico sotto radiazione solare, vengono presi come materiali di riferimento il g-C₃N₄ singolo, la TiO₂ DT-51_US e la TiO₂ DT-51_CALCINATA500 sottoposti alle medesime condizioni dei compositi, in modo tale da poter effettuare un confronto finale. In *Tabella 4.10* vengono riassunti i valori di conversione % al concludersi dei 120min di test e vengono riportate le costanti di degradazione cinetica k. Tutti i dati riportati fanno riferimento ad una singola misura, ad eccezione del campione di DT-51_US (in cui si riporta la media di tre repliche).

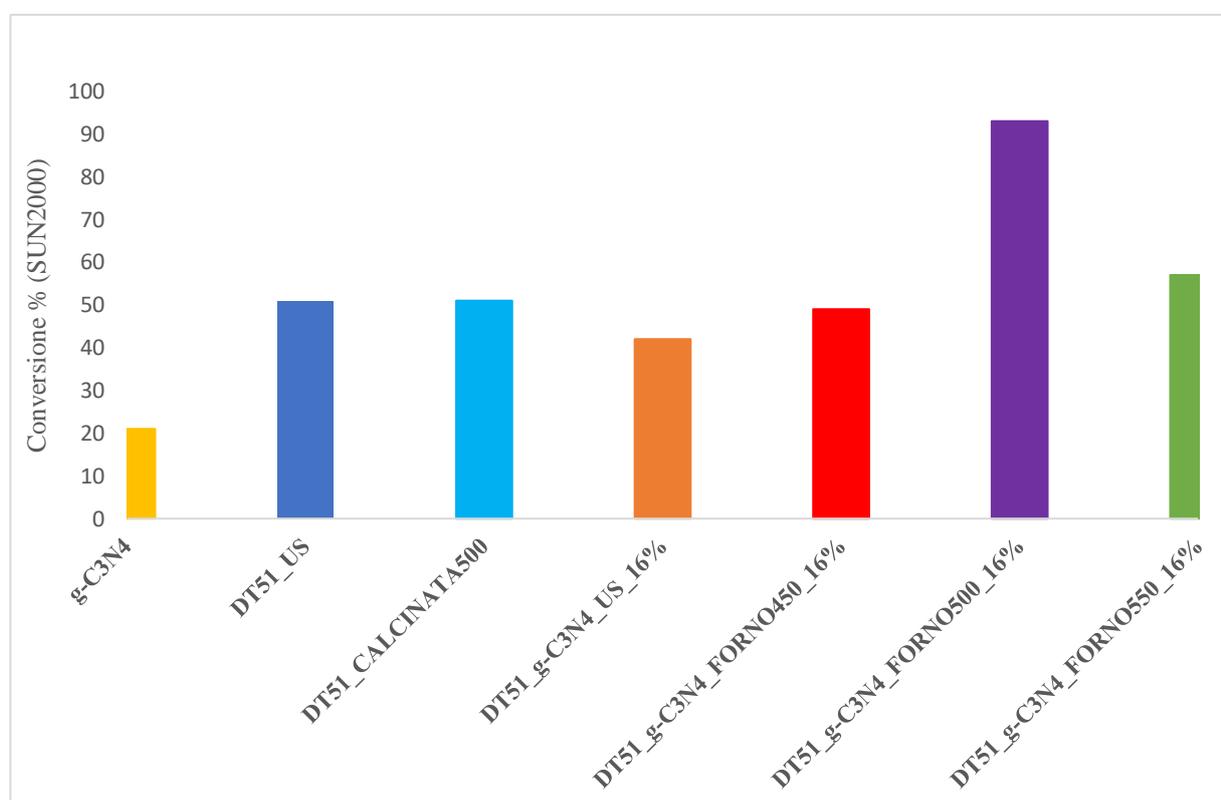


Figura 4.28 - Andamento della Conversione % di RhB dopo 120min di test fotocatalitico sotto luce solare (SUN2000)

Tabella 4.10 - Valori di Conversione % e costanti di degradazione cinetica dei campioni composti DT51_g-C₃N₄, e dei singoli g-C₃N₄, TiO₂ DT51_US, e DT51 calcinata a 500°C

Campione	SUN2000	
	Conv. % a 120 min	Costante cinetica, k (min ⁻¹)
DT-51_US	51 ± 2.8	5.8 x 10 ⁻³
DT51_CALCINATA500	51	4.5 x 10 ⁻³
g-C ₃ N ₄	21	1.9 x 10 ⁻³
DT51_g-C ₃ N ₄ _US_16%	42	4.6 x 10 ⁻³
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO450_16%	49	5.9 x 10 ⁻³
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO500_16%	93	2.2 x 10 ⁻²
DT51_g-C ₃ N ₄ _FORNO550_16%	57	7.0 x 10 ⁻³

Da letteratura^[19,20] il g-C₃N₄ è un promettente fotocatalizzatore, specialmente sotto luce visibile. Ciò purtroppo non è osservato attraverso i test fotocatalitici eseguiti in questo lavoro. Infatti, il campione g-C₃N₄ mostra valori di conversione % e una costante molto bassi, presentando le peggiori performance fotocatalitiche. È necessario considerare che, comparando i risultati con quelli della letteratura^[20,24,26], le condizioni sperimentali utilizzate da noi sono molto più restrittive. Infatti, in letteratura, è utilizzata una concentrazione di fotocatalizzatore maggiore nell'intervallo 0.5-1 g/L, quindi una concentrazione 5-10 volte superiore rispetto a quella utilizzata per lo svolgimento di questo elaborato.

I risultati sopra riportati hanno messo inoltre in evidenza la scarsa efficacia di accoppiamento tra biossido di titanio e nitrato di carbonio grafittico, in quanto solo due dei quattro fotocatalizzatori sviluppati presentano dei valori di conversione % superiori al singolo TiO₂ DT-51. Il campione di DT51_g-C₃N₄_US_16% non mostra un miglioramento dell'attività nel range del visibile rispetto alla sola DT-51 e ha una conversione % dopo 120min più bassa rispetto ai catalizzatori sviluppati tramite trattamento termico, con un valore del 42%. Da questi dati si evince che in questo caso, tramite processo a ultrasuoni, non si instaura un effetto sinergico tra le due fasi del composito, come invece osservato nei materiali a base di TGO. D'altro canto, il campione di DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16% presenta un valore di conversione % estremamente elevato, di circa il 93% e una costante cinetica k superiore di un ordine di grandezza rispetto agli altri materiali analizzati. Si è pensato che un'attività così elevata fosse dovuta ad eventuali transizioni di fase avvenute nella struttura della DT-51 durante il trattamento termico svolto sul composito. Ciò è però stato smentito in primis dal diffrattogramma XRD (Figura 4.20), il quale presenta picchi relativi solo alla struttura anatase, e nello specifico è stato svolto un test fotocatalitico con TiO₂ DT-51 calcinata alla stessa

temperatura di 500°C. I risultati hanno dimostrato che DT-51_US e DT51_CALCINATA500 hanno un'attività fotocatalitica confrontabile con valori di conversione dopo 120min di circa il 51%. Ciò dimostra che l'elevata prestazione fotocatalitica mostrata dal campione composito DT51_g-C₃N₄_FORNO500_16% non sia dovuta esclusivamente al trattamento termico a 500° che subisce la TiO₂.

Si presuppone che in questo materiale si vada a creare un sistema difettivo modificato proprio dalla presenza del nitrato di carbonio grafiteo, il quale decomponendosi permette agli atomi di azoto presenti di inserirsi all'interno della struttura della TiO₂ e favorire quindi il processo di separazione elettrone-lacuna che porta ad una maggiore attività fotocatalitica nel visibile.

Per quanto riguarda il campione trattato in stufa a 450°C, DT51_g-C₃N₄_FORNO450_16%, si ottiene un valore di conversione di 49%, quindi leggermente inferiore rispetto a quello ottenuto per la DT-51_US singola, al contrario del fotocatalizzatore DT51_g-C₃N₄_FORNO550_16% che presenta un valore leggermente superiore, 57%. È possibile quindi stabilire che il valore di temperatura utilizzato per il trattamento termico necessario per la sintesi dei materiali compositi è un parametro molto importante che influisce in modo incisivo sull'attività fotocatalitica.

Per ogni campione analizzato si è osservata, come per i fotocatalizzatori a base di TGO, una diminuzione di colore rosa della soluzione di RhB (senza viraggio all'arancio/giallo, vedi *Figura 4.16*), ed è quindi possibile confermare che il meccanismo che avviene è la rottura della struttura cromofora della rodamina B (RhB) il cui meccanismo è mostrato in *Figura 4.1*^[14].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Guerrero-Contreras J., Caballero-Briones F., “Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method”, *Materials Chemistry and Physics*, **2015**, Vol. 153, 209-220
- [2] K. Becerra-Paniagua D., M. Sotelo-Lerma, Hu H., “Highly oxidized and exfoliated graphene using a modified Tour approach”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2019**, 30:3973–3983
- [3] M.S. Adly, Sh.M. El-Dafrawy, S.A. El-Hakam, “Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes”, **2019**, *Jmr&t Journal of Materials Research and Technology*, 8(6):5610-5622
- [4] Li X., Liu Y., Yang P., Shi Y., “Visible light-driven photocatalysis of W, N co-doped TiO₂”, *Particuology*, **2013**, Vol. 11, Issue 6, Pages 732-736
- [5] Basavarajappaa P. S., Shivaraj B. Patil, Ganganagappaa N., Reddy R. K., Anjanapura V., Raghu, Ch. Venkata R., “Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2020**, Vol. 45, Issue 13, 7764-7778
- [6] Purkayasthaa M. D., Silb S., Singhc N., Rayb P.P., Darbhac K. G., Bhattacharyya S., Mallicke A. I., Majumdera T.P., “Sonochemical synthesis of nanospherical TiO₂ within graphene oxide nanosheets and its application as a photocatalyst and a Schottky diode”, *FlatChem*, **2020**, Vol. 22, 2452-2627
- [7] Medri V., Servadei F., Bondoni R., Murri A. N., Vaccari A., Landi E., “Nano-to-macroporous TiO₂ (anatase) by cold sintering process”, *Journal of the European Ceramic Society*, **2019**, Vol. 39, Issue 7, 2453-2462
- [8] Giraud, F., Couble, J., Geantet, C., Guilhaume, N., Loridant, S., Gros, S., Porcheron, L., Kanniche, M., Bianchi, D., “Experimental Microkinetic Approach of DeNO_x by NH₃ on VO₅/WO₃/TiO₂ Catalysts. 5. Impacts of the NH₃H₂O Coadsorption on the Coverage of Sulfated TiO₂-Based Solids”, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 24619–24633
- [9] ASTM, Zeta potential of colloids in water and wastewater ASTM Standard D 4187–82. American Society for Testing and Materials, **1985**
- [10] Krishnamoorthya K., Veerapandian M., Yunb K., Kim J., “The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation”, *Carbon*, **2013**, Vol. 53, Pages 38-49
- [11] N. Lambert T., A. Chavez C., Hernandez-Sanchez B, Lu P., S. Bell N., Ambrosini A., Friedman T., J. Boyle T., R. Wheeler D., and L. Huber D., “Synthesis and

- Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites”, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 19812–19823
- [12] Yan H., Tao X., Yang Z., Li K., Yang H., Li A., Cheng R., “Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue”, *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, Vol. 268, 191-198
- [13] Minella M., Sordello F., Minero C., “Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂”, *Catalysis Today*, **2017**, Vol. 281, Part 1, 29-37
- [14] Ortelli S., Blosi M., Albonetti S., Vaccari A., Dondi M. & Costa A. L., “TiO₂ based nano-photocatalysis immobilized on cellulose substrates”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2014**, 276, 58–64
- [15] Guo J., Zhu S., Chen Z., Li Y., Yu Z., Liu Q., Li J., Feng C., Zhang D., “Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst”, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, Volume 18, Issue 5, 1082-1090
- [16] Raj A. J. K., Viswanathan B., “Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile”, *Indian Journal of Chemistry*, **2009**, Vol. 48A, pp. 1378-1382
- [17] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., and Matsumura M., “Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases”, *Journal of Catalysis*, **2001**, Vol. 203, 82–86
- [18] Lei Ge, “Synthesis and photocatalytic performance of novel metal-free g-C₃N₄ photocatalysts”, *Materials Letters*, **2011**, 65, 2652–2654
- [19] Zhang H., Liu F., Wu H., Cao X., Sun J., Lei W., “In situ synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light”, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 40327
- [20] Li J., Zhang M., Li Q., Yang J., “Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst”, *Applied Surface Science*, **2017**, Vol. 391, Part B, Pages 184-193
- [21] Acharya R., Parida K., “A review on TiO₂/g-C₃N₄ visible-light- responsive photocatalysts for sustainable energy generation and environmental remediation”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, Vol. 8, Issue 4, 10389
- [22] Liang J., Yang X., Wang Y., He P., Fu H., Zhao Y., Zou Q., An X., “A review on g-C₃N₄ incorporated with organics for enhanced photocatalytic water splitting”, *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 12898

- [23] Yan S. C., Li S. Z., Zou G. Z., “Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine”, *Langmuir*, **2009**, 25(17), 10397–10401
- [24] Song G., Chu Z., Jin W., Sun H., “Enhanced performance of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for degradation of organic pollutants under visible light”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2015**, Vol. 23, Issue 8, 1326-1334
- [25] Du X., Bai X., Xu L., Yang L., Jin P., “Visible-light activation of persulfate by TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants”, *Chemical Engineering Journal*, **2020**, Vol. 384, 123245
- [26] Pattnaik P., Behera A., Martha S., Acharya R., Parida K., “Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation”, **2019**, Vol. 54, pages 5726–5742

Capitolo 5 – Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato condotto uno studio finalizzato allo sviluppo di materiali compositi a base di nano-TiO₂ impiegabili nel campo della depurazione delle acque reflue, al fine di ottenere materiali facilmente maneggiabili e a basso costo, che consentano di trattare gli effluenti abbattendo il contenuto di inquinanti organici. A tale scopo, sono stati progettati due sistemi compositi in grado di ampliare le proprietà fotocatalitiche della titania nel campo della luce visibile, essendo la titania attiva principalmente nel range di lunghezze d'onda degli UV a causa del suo ristretto band gap.

Inizialmente è stato deciso di accoppiare alla TiO₂ DT-51, tramite tecnica ad ultrasuoni, l'ossido di grafene (GO), un materiale di grande interesse scientifico in quanto possiede proprietà morfologiche ed elettroniche uniche, e contiene superficialmente numerosi gruppi funzionali reattivi dell'ossigeno, creando nanocompositi (TGO). L'obiettivo è stato quello di ottimizzare i fotocatalizzatori compositi andando a variare il contenuto in peso di GO per cercare di ottenere le migliori performance di conversione fotocatalitica. Tramite le tecniche di caratterizzazione svolte, in particolare XRD e SEM, è stato possibile osservare l'effettiva riuscita della tecnica di sintesi di ultrasonificazione, in quanto la TiO₂ è andata effettivamente a depositarsi sulla tipica struttura stratificata del GO creando un materiale composito. Nello specifico, i risultati dei test fotocatalitici hanno messo in evidenza l'effetto sinergico tra le due fasi nei nanocompositi TGO dove questi hanno mostrato maggiore attività fotocatalitiche rispetto alla singola TiO₂, sotto entrambi gli irraggiamenti UV e solare. La diminuzione del band gap nei composti (3.15-3.10 eV) rispetto alla singola TiO₂ (3.25 eV) risulta non significativa con risultati di attività fotocatalitica maggiore sotto luce UV rispetto alla luce solare. L'ottimizzazione del contenuto in peso di GO ha permesso di definire che il migliore composito è quello con un contenuto pari al 16%.

È stato deciso inoltre di accoppiare al GO un'altra tipologia di TiO₂, la P25. Si è però osservato che in questo caso la presenza di ossido di grafene non è stata in grado di migliorare le prestazioni fotocatalitiche della TiO₂ P25 singola, che ha già conversione percentuale prossima al 100%, sotto entrambe le sorgenti luminose: UV e solare.

Nella seconda fase di questo elaborato la TiO₂ DT-51 è stata accoppiata ad un altro materiale di tipo carbonioso, il nitrato di carbonio grafite (g-C₃N₄), un materiale semiconduttore che ha suscitato un grande interesse nella fotocatalisi grazie alla sua potenziale attività fotocatalitica nel range della luce visibile, dato il basso band gap pari a 2.7 eV. Per la sintesi dei composti

costituiti da TiO_2 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sono state utilizzate due tecniche, ultrasonicazione e polimerizzazione termica in situ a 550, 500 e 450°C, con l'intento di andare a valutare quale dei due metodi fosse il più efficace a migliorare l'attività fotocatalitica di questi catalizzatori. Le caratterizzazioni chimico-fisiche eseguite (XRD, band gap e TGA-DSC) hanno mostrato fin da subito però che i campioni sintetizzati tramite trattamento termico presentavano un minimo contenuto di $\text{g-C}_3\text{N}_4$, al contrario del campione ottenuto tramite ultrasonicazione, in cui viene confermata la percentuale nominale del 16% nel composito. Dai test fotocatalitici è però emerso che solo i campioni in cui il $\text{g-C}_3\text{N}_4$ è stato sintetizzato termicamente in situ a 500 e 550°C presentavano dei valori di conversione fotocatalitica maggiori rispetto alla singola TiO_2 DT-51. In particolare, il campione prodotto a 500°C dopo 120 minuti di test ha mostrato una conversione di Rodamina B (utilizzata come modello di inquinante) del 93%. Si è ipotizzato che l'elevata attività fotocatalitica del campione composito TiO_2 DT-51/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizzato via polimerizzazione termica in situ a 500°C, sia dovuta ad eventuali transizioni di fase avvenute nella struttura della DT-51 durante il trattamento termico svolto sul composito. Ciò è però stato smentito in primis dal diffrattogramma XRD, infatti il campione di TiO_2 trattato termicamente a 500°C nelle medesime condizioni del composito presentava picchi relativi solo alla struttura anatase. Ciò è ulteriormente confermato dai risultati dei test fotocatalitici, in cui si osserva che TiO_2 DT-51 e il campione trattato termicamente a 500°C mostrano le stesse performance fotocatalitiche con i medesimi valori di conversione % di rodamina. La sorprendente elevata attività fotocatalitica mostrata dal composito TiO_2 DT-51/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizzato via polimerizzazione termica in situ a 500°C può essere spiegata attraverso due ipotesi: 1) effettivamente è stato creato un materiale composito con una percentuale in peso di $\text{g-C}_3\text{N}_4$ estremamente bassa ma che porta comunque ad un effetto sinergico tra i due componenti del catalizzatore; 2) si è formato un sistema difettivo modificato proprio dalla presenza del nitrato di carbonio grafittico, il quale decomponendosi permette agli azoti di inserirsi all'interno della struttura della TiO_2 e favorire quindi il processo di separazione elettrone-lacuna che porta ad una maggiore attività fotocatalitica nel visibile. Per completare lo studio sarebbero necessarie ulteriori caratterizzazioni chimico-fisiche e altri test funzionali.

Esistono ancora numerose sfide nel controllare le funzionalità e le prestazioni fotocatalitiche del biossido di titanio nanostrutturato, in particolare è essenziale sensibilizzare la TiO_2 con fasi che permettano al materiale fotocatalitico finale di essere attivo nel range della luce visibile. In questo elaborato, l'uso di GO e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ accoppiati a TiO_2 ha permesso di ottenere compositi con attività fotocatalitica superiore alla singola TiO_2 , nonostante non si apprezzò un miglioramento nel range del visibile. L'introduzione di GO e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ è estremamente

promettente, in quanto essi non solo possono esibire una migliore cinetica ma sono in grado di andare a inibire la ricombinazione delle cariche fotogenerate grazie alla sinergia che è in grado di crearsi all'interno del materiale composito. In questo elaborato è stato inoltre verificato che l'ultrasonicazione è una tecnica valida per la sintesi di materiali compositi. Per uno studio più completo, sarebbe necessario andare ad investigare altre tipologie di tecniche, variare altri parametri e cercare di capire più a fondo la termodinamica e la cinetica delle reazioni interfacciali sulle superfici di queste strutture. La comprensione delle dinamiche di questi meccanismi sarà di grande utilità per progettare approcci ancora più efficaci nel migliorare le prestazioni fotocatalitiche della TiO_2 , e permettere l'utilizzo di questo materiale come catalizzatore per la degradazione di contaminanti organici nelle acque reflue.