

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BARI
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Tesi di Laurea Sperimentale

**Catalizzatori nanocristallini accoppiati:
nuovi sistemi per la fotocatalisi ambientale**

Relatori:

Prof.ssa Angela Agostiano

Dott.ssa Maria Lucia Curri

Laureanda: Michela Corricelli

ANNO ACCADEMICO 2003/2004

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Obiettivi della tesi	1
1.2 Semiconduttori nanocristallini	3
1.3 Nanomateriali nella fotocatalisi ambientale	5
1.4 Caratteristiche e vantaggi dei semiconduttori nanocristallini accoppiati	8
2. Risultati sperimentali	12
2.1 Materiali e metodi	12
2.2 Sintesi di semiconduttori nanodimensionati	13
2.3 Tecniche di caratterizzazione spettroscopica dei semiconduttori nanocristallini	18
2.4 Tecniche di monitoraggio della fotodegradazione di inquinanti organici	20
2.5 Tecniche di deposizione	21
3. Fotodegradazione del Carbofuran	22
3.1 Carbofuran	22
3.2 Degradazione del Carbofuran	24
3.2.1 Influenza della radiazione luminosa	27
3.2.2 Influenza del rapporto CdS/TiO ₂	28
4. Decolorazione Methyl Red	37

4.1	Methyl Red	37
4.2	Processo di fotodegradazione	38
4.2.1	Influenza del pH	39
4.2.2	Influenza della composizione del catalizzatore	45
4.2.3	Influenza della concentrazione iniziale di Methyl Red	47
	Conclusioni	49
	Bibliografia	51

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Obiettivi della tesi

Negli ultimi anni i nanomateriali hanno suscitato un forte interesse nella comunità scientifica, grazie alla possibilità di modulare le loro caratteristiche chimico-fisiche variando semplicemente le loro dimensioni. Inoltre la presenza di proprietà dipendenti dalla forma, oltre che dalle dimensioni, rende ancora più peculiare il ruolo svolto dalle procedure di sintesi, nell'ambito delle metodologie chimiche. Recentemente, infatti, sono state messe a punto tecniche sintetiche che permettono di effettuare un buon controllo sia delle dimensioni sia della forma dei nanocristalli. L'insieme di tutte queste proprietà e caratteristiche ha promosso l'utilizzo di nanocristalli in campi applicativi anche molto diversi tra loro, quali ad esempio l'optoelettronica, la conversione dell'energia luminosa e la fotocatalisi. In particolare, nell'ambito delle applicazioni fotocatalitiche, la fotodegradazione condotta in presenza di semiconduttori nanodimensionati costituisce un caso di studio di grande interesse, in considerazione dell'elevato potenziale applicativo in campo ambientale.

Le tecniche di fotodegradazione con semiconduttori nanodimensionati si collocano all'interno di un panorama più ampio qual è quello delle tecniche AOP (*Advanced Oxidation Process*), volte alla degradazione di inquinanti organici in matrici acquose.

Tra i catalizzatori nanocristallini (NC), grande importanza ha il TiO_2 , che unisce elevate capacità degradative ad una facile reperibilità. In letteratura sono riportati numerosi esempi di inquinanti mineralizzati per mezzo del TiO_2 NC: Uniblue A [8], Methyl Red e Methyl Orange [6, 8], Carbofuran [27], antracene e acido formico [5], acido 3-clorosalicilico [22] sono solo alcuni esempi.

Il processo di fotodegradazione ha inizio nel momento in cui la radiazione luminosa, di opportuna lunghezza d'onda, colpisce il semiconduttore e crea la coppia buca-elettrone. La buca e l'elettrone fotogenerati, sono responsabili dell'ossidazione e della riduzione di specie chimiche adsorbite sulla superficie del semiconduttore e di opportuno potenziale redox.

L'accoppiamento di nanomateriali di composizione e caratteristiche differenti può aumentare l'efficienza dei processi fotocatalitici. Infatti l'accoppiamento può migliorare la separazione di carica del fotocatalizzatore riducendo in tal modo la probabilità di ricombinazione tra la buca e l'elettrone, responsabile della diminuzione dell'efficienza di degradazione.

Il presente lavoro di tesi è finalizzato a testare l'efficienza fotocatalitica di semiconduttori nanocristallini accoppiati per la degradazione di inquinanti organici in matrice acquosa.

Il lavoro ha riguardato i seguenti processi fotodegradativi:

- fotodegradazione del Carbofuran per mezzo di catalizzatori costituiti dall'accoppiamento di semiconduttori nanocristallini con opportuno band gap (CdS e TiO_2);
- fotodegradazione del Methyl Red catalizzata da nanocompositi TiO_2 -Ag.

La degradazione ha inizio con la formazione di radicali organici (RO^\bullet) in seguito alla reazione dell'inquinante con radicali ossidrilici ($^\bullet\text{OH}$) o per fotolisi diretta. I radicali (RO^\bullet) danno luogo ad una serie di reazioni di ossidazione con l'ossigeno che portano alla finale mineralizzazione del composto organico. Nell'ambito di questo lavoro sono stati esaustivamente investigati i processi di mineralizzazione degli inquinanti sopra elencati. Si è verificato

l'effetto di diversi parametri sperimentali, quali concentrazioni del catalizzatore, tipo di sorgente luminosa, pH.

1.2 Semiconduttori nanocristallini

I semiconduttori nanocristallini sono oggetto di grande attenzione per la possibilità di modificarne le proprietà chimico-fisiche variando le dimensioni, mantenendo inalterata la loro composizione chimica. I semiconduttori nanodimensionati hanno caratteristiche intermedie tra quelle dei sistemi atomici e quelle dei solidi di volume. Quando le dimensioni del cristallo sono paragonabili con la lunghezza d'onda di De Broglie, un portatore di carica che si muove all'interno del nanocristallo può essere descritto per mezzo del modello quantomeccanico della particella nella scatola. In questo caso il diagramma energetico di un materiale nanocristallino avrà una struttura intermedia tra il continuo di livelli tipico del solido di volume e la struttura discreta associata agli atomi e alle molecole. In particolare si osserverà il fenomeno della discretizzazione agli estremi delle bande (Fig. 1.1). Inoltre, si osserva un contemporaneo allargamento del *band-gap*, ovvero un aumento della differenza energetica tra la banda di valenza e quella di conduzione: l'allargamento aumenta col diminuire del diametro delle particelle.

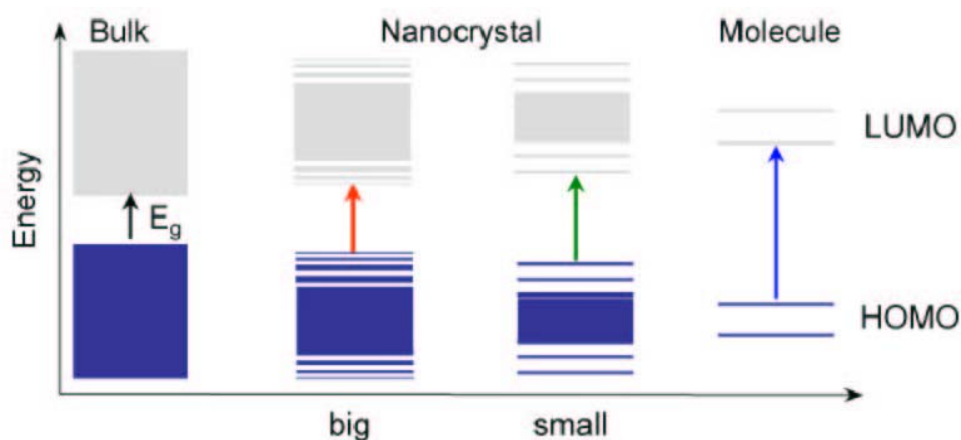


Figura 1.1: discretizzazione del *band-edge* al diminuire delle dimensioni.

La dipendenza delle proprietà chimico-fisiche dalle dimensioni dei semiconduttori nanodimensionati, può essere attribuita a due fattori: all'aumento del numero degli atomi superficiali rispetto alla frazione totale e al fatto che le proprietà intrinseche dei nanocristalli vengono profondamente influenzate da fenomeni di confinamento quantico [1]. Infatti, nei nanocristalli, il contributo all'energia libera degli atomi superficiali ha particolare importanza, essendo questi una frazione rilevante degli atomi totali: di conseguenza, proprietà termodinamiche come l'abbassamento della temperatura di fusione e l'aumento della pressione di transizione solido-solido saranno strettamente dipendenti dalle dimensioni. I fenomeni di confinamento quantico dipendono da una diversa densità dei livelli energetici elettronici a seconda delle dimensioni. Come è già stato detto, il diminuire del diametro delle particelle causa un aumento dell'energia di *band-gap* (E_g) e una discretizzazione dei livelli energetici in prossimità del *band-edge*. Ma E_g è la minima energia necessaria a creare una coppia buca-elettrone: la sua dipendenza dalle dimensioni può essere osservata per mezzo di misure di assorbimento. Infatti, poiché il diminuire del diametro delle particelle causa un aumento di E_g , si avrà un assorbimento in corrispondenza di lunghezze d'onda minori: si osserverà un *blue-shift* del picco di assorbimento. Se lo spostamento verso lunghezze d'onda minori è indice della diminuzione delle dimensioni, la larghezza del picco permette di valutare la distribuzione dei diametri delle particelle nanostrutturate: minore è la distribuzione, più stretto apparirà il picco.

Mentre la banda di valenza e quella di conduzione sono ben separate nel caso dei semiconduttori, nei metalli si ha una sovrapposizione che conferisce maggiore mobilità agli elettroni (Fig. 1.2).

Inoltre metalli quali argento e oro mostrano un picco di assorbimento, definito plasmone, nella regione del visibile: questo è causato dall'oscillazione collettiva degli elettroni nella banda di conduzione, indotta dalla radiazione elettromagnetica incidente [17].

In particolare, nel caso di metalli nanodimensionati di forma cilindrica, *rod-like*, si osservano due plasmoni di assorbimento relativi alla risonanza degli elettroni in direzione trasversale e longitudinale.

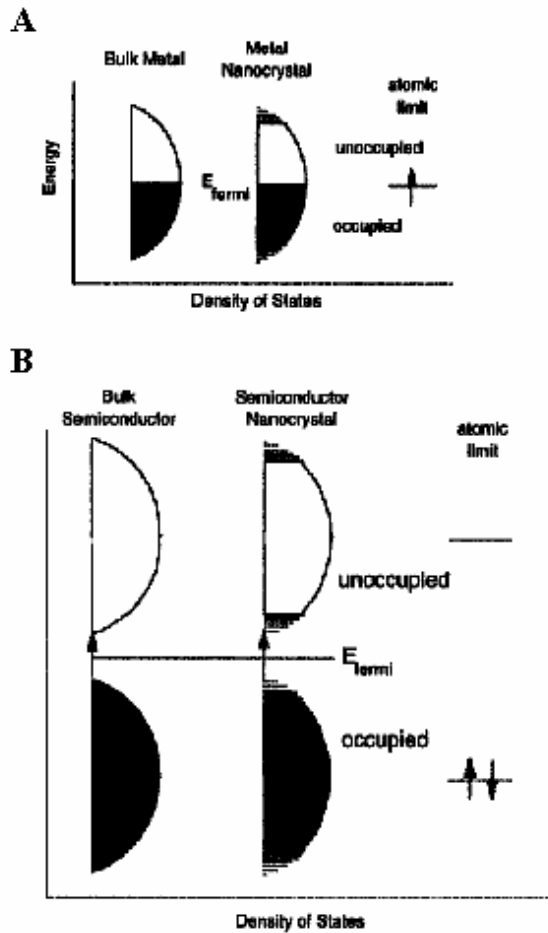


Figura 1.2: densità dei livelli energetici (A) nel metallo, (B) nel semiconduttore. In entrambi i casi si può osservare una discretizzazione dei livelli in corrispondenza del band-edge, ma se nel caso del metallo il livello di Fermi si trova nel centro di una banda, nel semiconduttore, è localizzato tra due bande. Ciò conferisce una maggiore mobilità agli elettroni del metallo.

1.3 Nanomateriali nella fotocatalisi ambientale

Con l'espressione *Advanced Oxidation Process* (AOP) si indica tutta una serie di procedure finalizzate alla degradazione ossidativa di composti organici disciolti o dispersi in mezzi acquosi attraverso tecniche catalitiche e

fotochimiche [18]. In particolare, tali processi si basano sulla formazione iniziale di radicali organici (RO^\bullet), derivanti dalla fotolisi diretta o in seguito a reazione con radicali ossidrilici ($^\bullet OH$), che danno luogo a una serie di trasformazioni con l'ossigeno, che porta alla finale mineralizzazione dell'inquinante organico. Le varie tecniche si differenziano sostanzialmente per il modo in cui il radicale $^\bullet OH$, specie estremamente reattiva [30], è prodotta: H_2O_2/UV , O_3/UV , $H_2O_2/O_3/UV$ e TiO_2/UV .

Di particolare importanza è l'utilizzo, come catalizzatori, di ossidi di metalli con proprietà di semiconduttori con diametro dell'ordine del nanometro, come il TiO_2 NC. In tali semiconduttori, quando irradiati con una radiazione di energia pari o superiore a quella di *band-gap*, si ha la formazione di coppie buca-elettrone responsabili di processi ossido-riduttivi di sostanze organiche adsorbite o che diffondono sulla loro superficie. Dopo la sua creazione, la coppia buca elettrone può subire diversi processi (Fig. 1.3). Si può infatti avere la ricombinazione della coppia fotogenerata in superficie (percorso A) o nel volume (percorso B), con conseguente rilascio di calore.

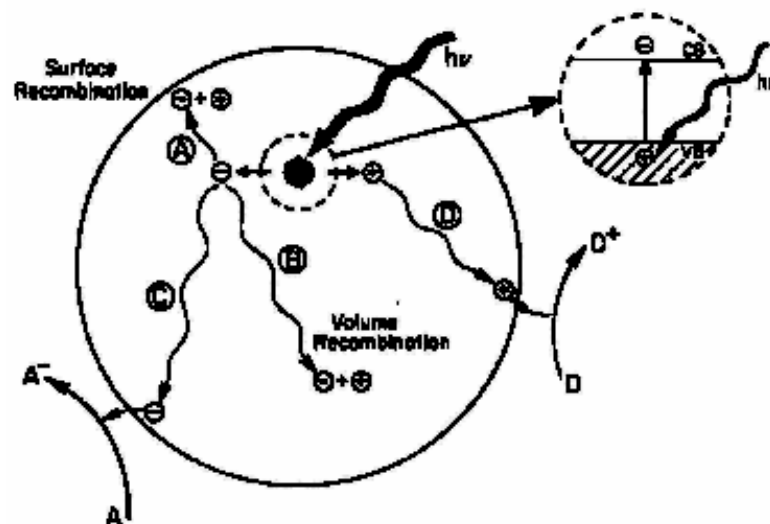


Figura 1.3: possibili percorsi di diseccitazione della coppia buca-elettrone fotogenerata.

Oppure l'elettrone e la buca possono raggiungere la superficie dove il primo riduce specie quali l'ossigeno (percorso C) mentre il secondo ossida specie

tipicamente donatrici di elettroni (percorso D). E' quest'ultimo il meccanismo efficace nei processi di fotodegradazione.

Affinché si abbia l'ossidazione di una specie da parte della buca, è necessario che il suo potenziale si trovi a valori più negativi della banda di valenza del semiconduttore. Optando per un semiconduttore con un ampio *band-gap*, si potrebbe ossidare una grande varietà di specie chimiche, in considerazione dell'ampio potenziale di ossidazione. Tuttavia la diminuzione della frazione di radiazione solare con frequenza sufficientemente alta da generare la coppia buca-elettrone renderebbe il processo meno efficace.

Analizzando nel dettaglio il meccanismo, una volta che la radiazione elettromagnetica, di opportuna lunghezza d'onda, ha generato la coppia buca-elettrone:

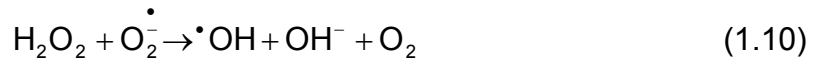


la buca può ossidare H₂O o ioni ⁻OH presenti sulla superficie del catalizzatore portando alla formazione di radicali [•]OH:



Se si lavora in presenza di ossigeno, questo può fungere da accettore di elettroni ed essere ridotto dall'elettrone fotogenerato: anche in questo caso si ha la finale produzione di radicali [•]OH [19]:





Un grande vantaggio derivante dall'uso di semiconduttori nanodimensionati deriva dall'elevato rapporto superficie/volume, ovvero di una maggiore densità di siti attivi che garantisce rese maggiori dell'attività fotocatalitica [15]. L'efficienza di catalizzatori in sospensione è stata ampiamente documentata, ma vi sono degli svantaggi derivanti dal loro recupero dopo il processo di fotodegradazione che risulta costoso e tecnologicamente difficoltoso: si è optato perciò per un catalizzatore depositato, nonostante l'immobilizzazione implichi la perdita di parte dei siti attivi. Un substrato idoneo deve essere trasparente alla radiazione senza condizionare la reattività del catalizzatore, si può pertanto utilizzare, in dipendenza del range di radiazione investigato, il vetro o il quarzo [21].

1.5 Caratteristiche e vantaggi dei semiconduttori nanocristallini accoppiati

Nel corso degli ultimi anni, sono stati compiuti enormi progressi nel campo della fotocatalisi mediante utilizzo di semiconduttori: il TiO_2 NC ha dimostrato elevata efficienza di degradazione e, al contempo, è sostanzialmente non-tossico, reperibile e, tipicamente, poco costoso. Ulteriori studi sono in corso finalizzati all'ottimizzazione della separazione buca-elettrone.

I fattori che provocano un abbassamento della resa di fotodegradazione sono la ricombinazione diretta tra la buca e l'elettrone e la presenza di difetti superficiali. Quest'ultimi, infatti, unitamente alle possibili impurezze presenti sulla superficie del semiconduttore, ne modificano la struttura elettronica,

introducendo stati discreti nel *band-gap*: tali livelli causano ricombinazioni a più bassa energia o svolgono l'azione di trappole per gli elettroni, impedendone la migrazione verso la superficie.

Un aumento dell'efficienza di separazione di carica si può ottenere accoppiando due catalizzatori, come nel caso di CdS/TiO₂ NC o TiO₂/Ag NC.

CdS/TiO₂ NC. Il band-gap del TiO₂ bulk ha un'ampiezza di 3,2 eV, e tale ampiezza aumenta quando ci si sposta in regime nanodimensionato, pertanto la sua fotoattività è limitata nell'UV. Il CdS, invece, è un semiconduttore caratterizzato da un'energia di band-gap pari a 2,5 eV, arrivando fino a 3,24 eV nel caso di nanocristalli di 2 nm: la frequenza della radiazione visibile resta, perciò, anche in regime di confinamento quantico, ancora sufficiente da promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Quando la radiazione visibile colpisce i semiconduttori NC accoppiati CdS/TiO₂, si ha la formazione della coppia buca-elettrone nel CdS, seguita dal trasferimento dell'elettrone nella banda di conduzione del TiO₂ (Fig. 1.4). Poiché la banda di valenza del TiO₂ è più positiva, la buca non viene trasferita, ma rimane nel CdS [13].

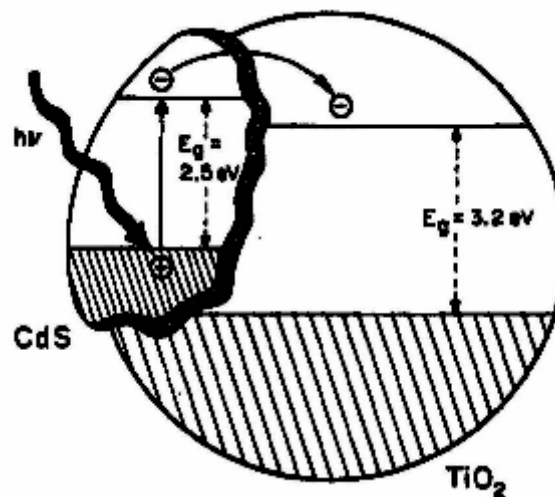


Figura 1.4: meccanismo di trasferimento elettronico nel semiconduttore accoppiato CdS-TiO₂.

Il trasferimento elettronico è in competizione con i fenomeni di ricombinazione nel CdS. Affinché abbia luogo è necessario che la differenza energetica tra le bande di conduzione del CdS e del TiO_2 sia favorevole. Tale differenza, a parità di altre condizioni, è tanto maggiore quanto minori sono le dimensioni del CdS [24]. Inoltre l'uso dei semiconduttori accoppiati CdS/ TiO_2 NC può risultare in un aumento della stabilità alla fotocorrosione del CdS in presenza del TiO_2 [4,23].

TiO₂/Ag NC. Analogamente al caso precedente, l'accoppiamento del TiO_2 NC con nanoparticelle di metallo quale l'argento, è finalizzato a limitare la ricombinazione tra la buca e l'elettrone fotogenerati [26]. Il trasferimento elettronico può essere meglio compreso analizzando quanto accade all'interfaccia tra il TiO_2 e l'argento. Il livello di Fermi (E_F) in un semiconduttore nanodimensionato si trova nella zona di *band-gap*, tra la banda di valenza e quella di conduzione: la sua posizione è in equilibrio con la coppia redox corrispondente alla specie da fotodegradare. Prima dell'illuminazione, nella banda di conduzione del TiO_2 , non vi sono elettroni (Fig. 1.5, A).

In seguito ad irradiazione UV, si ha la generazione della coppia buca-elettrone. Se il solvente (o comunque una specie adsorbita sulla superficie del TiO_2), è in grado di sottrarre le buche, si avrà un accumulo di elettroni nel TiO_2 : il livello di Fermi risulterà spostato verso la banda di conduzione.

La giunzione TiO_2/Ag non è ohmica in natura: dopo che tutti gli ioni Ag^+ sono stati ridotti, gli elettroni fotogenerati vengono trasferiti nel metallo, dove si accumulano proprio grazie alla lenta azione del solvente. Il livello di Fermi dell'argento si sposta di conseguenza fino ad equilibrare il livello di Fermi del TiO_2 (Fig. 1.5, B) [18].

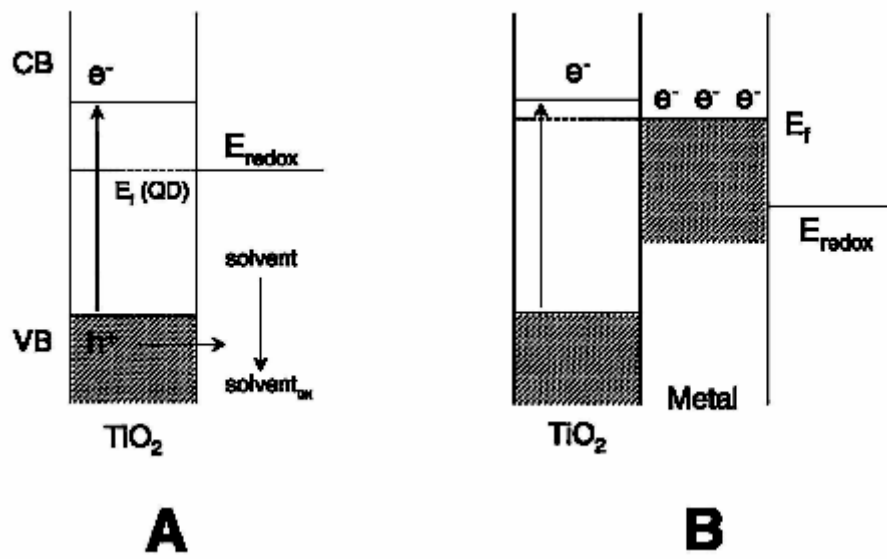


Figura 1.5: meccanismo di trasferimento elettronico nel semiconduttore accoppiato TiO₂/Ag.

CAPITOLO 2

Risultati sperimentali

2.1 Materiali e metodi

Il lavoro sperimentale si è articolato in due fasi, per le quali sono stati impiegati, rispettivamente:

- CdS *nanodots* con OLEA come agente di *capping* in CHCl₃, di diametro pari a 4,2 nm;
- TiO₂ anatasio *nanorod*, con OLEA come agente di *capping*, in CHCl₃, con dimensioni pari a 25-30 nm di lunghezza e 3 nm di diametro;
- Carbofuran (2,2-dimetil-2,3-diidro-1-benzofuran-7-il-metilcarbamate) (Riedel-de-Haen);
- H₂O bidistillata;

e:

- TiO₂/Ag nanocristallino in CHCl₃;
- TiO₂ anatasio *nanorod*, con OLEA come agente di *capping*, in CHCl₃, con dimensioni pari a 25-30 nm di lunghezza e 3 nm di diametro;
- Methyl Red (acido 2 – {[4 – (dimetilamino)fenil] diazenil}benzoico) (Aldrich);
- H₂O bidistillata;

I semiconduttori nanocristallini utilizzati nel seguente lavoro sono stati sintetizzati presso il Laboratorio Nanomateriali della sezione di Bari

dell'Istituto per i Processi Chimico Fisici del CNR presso cui è stata svolta la presente tesi secondo i metodi descritti nel Paragrafo 2.2.

I catalizzatori sono stati immobilizzati su lastre da microscopia in vetro, preventivamente lavate con acetone (Aldrich) e alcool isopropilico (Aldrich).

Le misure di pH sono state effettuate con un pHmetro dotato di microelettrodo Crison. Gli esperimenti di fotodegradazione sono stati condotti utilizzando quali sorgenti di radiazione visibile una lampada al tungsteno da 250 W, una sorgente di radiazione riprodotte lo spettro solare dotata di una lampada ad arco a xenon da 150 W e, come sorgente UV, una lampada a mercurio a media pressione da 200 W.

Gli spettri di assorbimento UV-vis sono stati registrati per mezzo di uno spettrofotometro Varian Cary 5. Gli spettri di riflettanza sono stati registrati per mezzo di uno spettrofotometro Varian Cary 3, dotato di sfera di integrazione. Le misure di emissione sono state effettuate per mezzo di uno spettrofluorimetro Varian Cary Eclipse.

2.2 Sintesi di semiconduttori nanodimensionati

Data la stretta dipendenza delle proprietà chimiche e fisiche dei semiconduttori nanodimensionati dalle dimensioni, ma anche dalla forma dei nanocristalli, è evidente il ruolo fondamentale svolto dalla sintesi. Una procedura sintetica ottimale deve consentire il controllo del diametro finale e della distribuzione delle dimensioni dei cristalli. I metodi di sintesi messi a punto permettono il controllo delle dimensioni delle particelle usando le opportune quantità di precursori; la lunghezza della catena alifatica del tensioattivo utilizzato per la sintesi può influire sulle condizioni di crescita mentre il tipo di agente di *capping* sulla solubilità dei nanocristalli. Le condizioni di reazione possono determinare la distribuzione delle dimensioni delle particelle. Negli ultimi anni sono stati ottimizzati protocolli sintetici che permettono il controllo delle dimensioni e della forma dei semiconduttori

nanocristallini; vengono di seguito riportati i metodi adottati nella sintesi dei catalizzatori usati in questo lavoro: CdS, TiO₂ e TiO₂/Ag nanocristallini.

CdS NC. Il controllo delle dimensioni viene attuato modulando opportunamente nel corso della sintesi variabili quali temperatura, tipo e concentrazione del tensioattivo, rapporto molare dei precursori, tempo di reazione. Per ottenere nanocristalli con strette distribuzioni dimensionali, è necessario separare il processo di nucleazione da quello di crescita. Questo scopo può essere ottenuto considerando che il processo di adsorbimento-desorbimento del tensioattivo dalla superficie del semiconduttore nanodimensionato è un processo cinetico, quindi regolato dalla temperatura: se questa è elevata, si avrà uno scambio veloce, che può essere rallentato abbassando la temperatura. La sintesi viene condotta in un solvente non-coordinante, ottadecene, (ODE), in presenza di una molecola legante, l'acido oleico, a partire da CdO e zolfo elementare, S. La reazione avviene in ambiente atmosferico, alla temperatura di 300°C e in costante agitazione meccanica. Il controllo sulle dimensioni è assicurato dalla concentrazione dei precursori, opportunamente pesati, e facendo proseguire la reazione per un tempo determinato: ad esempio, nanocristalli di 4-5 nm, sono tipicamente ottenuti utilizzando un rapporto di Cd:S pari a 5:1 e facendo proseguire la reazione per 8 minuti (Figura 2.1).

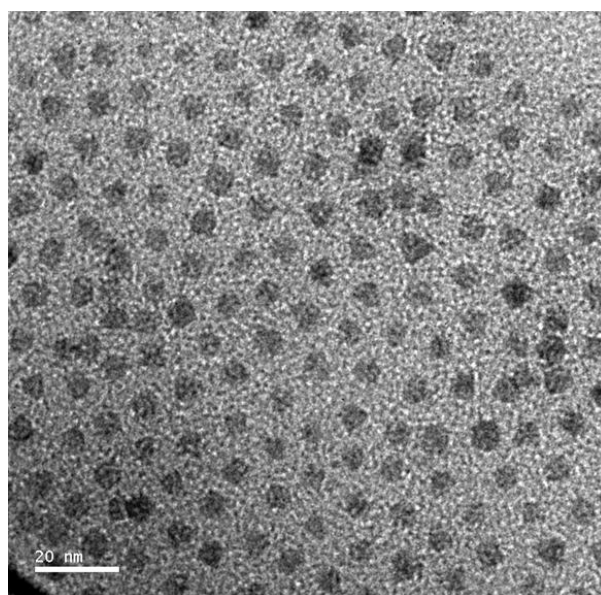


Figura 2.1: immagine TEM di CdS NC sintetizzati come descritto precedentemente [7].

La soluzione così ottenuta viene dissolta in un uguale volume di soluzione $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1. Si centrifuga per facilitare la separazione tra le due fasi: il surnatante è recuperato e diluito con EtOH in rapporto 1:20. La centrifugazione promuove la precipitazione dei nanocristalli, che, una volta allontanato il solvente, si sciolgono nella minima quantità di CHCl_3 necessaria [31].

TiO_2 NC. Il TiO_2 NC anatasio viene sintetizzato in seguito all'idrolisi del tetraisopropossido di titanio (TTIP) in presenza di un agente di *capping*: l'acido oleico (OLEA). La forma finale dei nanocristalli è determinata dalla modalità con cui l'idrolisi avviene e dal rapporto molare OLEA/TTIP. Se l'acqua viene aggiunta velocemente nell'ambiente di reazione, è favorita la crescita anisotropa dei cristalli, e si ottengono TiO_2 NC *rod-like* (Figura 2.2). Se, invece, si aggiunge etilenglicole (EG), l'acqua è rilasciata lentamente nell'ambiente di reazione, quale prodotto della reazione di esterificazione dell'acido oleico con l'EG: i cristalli in questo caso avranno una forma sferica. In entrambi i casi la reazione viene condotta in atmosfera di azoto, per evitare l'idrolisi prematura dei cristalli e in costante agitazione meccanica. Il TiO_2 NC così ottenuto viene solubilizzato in cloroformio.

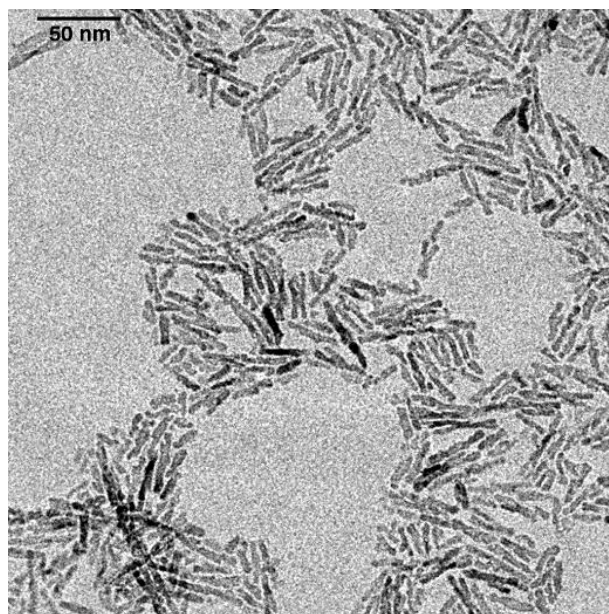


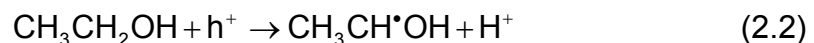
Figura 2.2: immagine TEM di TiO_2 *nanorods* sintetizzati come descritto precedentemente [10].

L'efficienza catalitica dei semiconduttori nanodimensionati può essere limitata dalla ricombinazione buca-elettrone: l'entità di tale ricombinazione è maggiore se i cristalli sono di forma sferica. I nanocristalli *rod* assicurano un maggiore rapporto superficie/volume, ovvero un maggior numero di siti attivi. Inoltre, la maggiore delocalizzazione dei portatori di carica, che sono liberi di muoversi lungo il cristallo, riduce la probabilità di avere ricombinazione [9].

TiO₂/Ag NC. I precursori utilizzati nella sintesi di TiO₂/Ag NC sono: TiO₂ NC anatasio *rod* con OLEA come agente stabilizzante, sintetizzato come descritto precedentemente, e AgNO₃ in CHCl₃/EtOH. La stabilità dei nanocristalli è determinata dal rapporto molare TiO₂:AgNO₃ che deve essere compreso tra 100:1 e 1:1. La sintesi viene condotta in atmosfera di azoto e in costante agitazione meccanica. La reazione ha inizio nel momento in cui il reattore viene illuminato con radiazione UV e la radiazione che colpisce il TiO₂ NC crea la coppia buca-elettrone (2.1): il tempo di irradiazione determina le dimensioni finali dei nanocristalli.

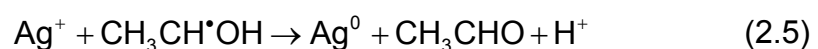


Poiché l'ambiente di reazione è anidro e disareato, le buche vengono sequestrate dai solventi organici: CHCl₃ e EtOH (2.2) e (2.3).



La (2.2) è termodinamicamente favorita.

Gli ioni Ag⁺ adsorbiti sulla superficie del TiO₂ vanno incontro a riduzione:



La (2.4) è termodinamicamente favorita: se la reazione è condotta in assenza di EtOH, non si osservano variazioni nella velocità di deposizione.

La struttura dei nanocompositi così ottenuti, costituiti da TiO_2/Ag NC, è schematizzata in Figura 2.1. Tale geometria deriva dal fatto che, nel TiO_2 NC *rod*, il lato più corto è anche quello più reattivo: su di esso avviene la riduzione dell'argento. Appena l'argento viene ridotto, forma istantaneamente degli aggregati le cui dimensioni aumentano fino ad ottenere strutture simili a quelle mostrata in Figura 2.1. In tali aggregati il TiO_2 NC è ricoperto di molecole di OLEA, l'agente di *capping*, che orienta la testa polare verso il TiO_2 NC e la coda alifatica verso il solvente organico, il cloroformio.

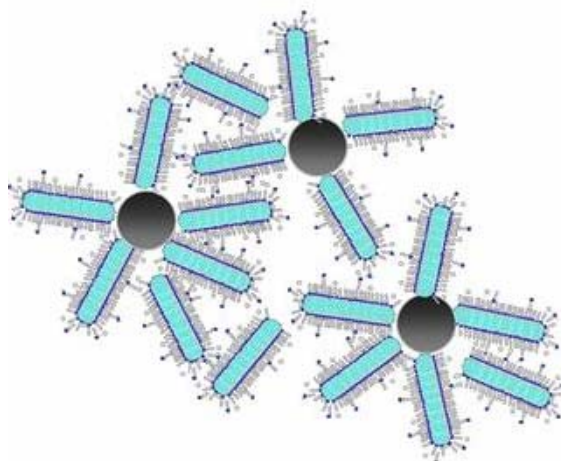


Figura 2.3: schema degli aggregati TiO_2/Ag NC.

In questo tipo di strutture, il TiO_2 NC oltre a promuovere la sintesi fotocatalitica dell'argento, funge anche da agente stabilizzante delle particelle di argento metallico in un solvente apolare come il cloroformio. Tale ruolo risulta particolarmente vantaggioso, in quanto ovvia alla presenza di molecole di *capping*, lasciando virtualmente "nuda" la superficie delle particelle di metallo. Il vantaggio consiste nella capacità di minimizzare fenomeni di aggregazione tra le nanoparticelle metalliche, che tuttavia potrebbero essere facilmente ossidate alla superficie del metallo, soprattutto

in seguito a fotolisi. I leganti organici, inoltre, potrebbero provocare una ulteriore diminuzione dell'attività fotocatalitica in quanto, da un lato essi occupano siti attivi del metallo, e dall'altro danno origine ad un ingombro sterico che rende difficoltoso l'approccio del reagente alla superficie del metallo [10].

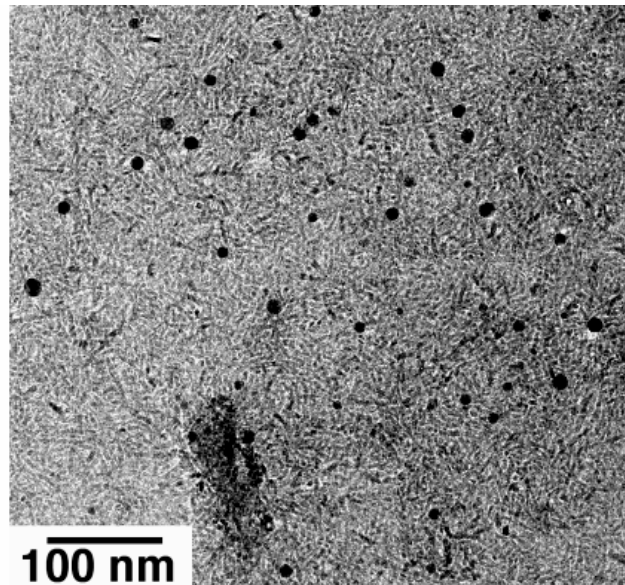


Figura 2.4: immagine TEM di TiO_2/Ag NC sintetizzati come descritto precedentemente [9].

La figura 2.4 mostra una tipica immagine TEM dei semiconduttori accoppiati TiO_2/Ag NC sintetizzati come spiegato precedentemente [9].

2.3 Tecniche di caratterizzazione spettroscopica di semiconduttori nanocristallini

Le spettroscopie ottiche di assorbimento ed emissione sono tecniche fondamentali per ottenere informazioni circa la struttura elettronica di semiconduttori. Quando la radiazione luminosa incide sul campione, se di opportuna lunghezza d'onda, causa il salto di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Si genera, così, l'eccitone, ovvero la coppia

buca-elettrone, legata per mezzo di un'interazione coulombiana. Ma il sistema ha la tendenza a ripristinare lo stato di equilibrio: l'elettrone decade dal livello a maggiore energia a quello a minore energia emettendo radiazione elettromagnetica.

Nel caso di semiconduttori depositati su vetrini, si effettuano misure di riflettanza, sfruttando la riflessione della radiazione da parte del campione. Dopo che la radiazione interagisce con il campione, essa viene riflessa in tutte le direzioni: la sfera di integrazione raccoglie tutta la radiazione riflessa, aumentando il rapporto segnale-rumore.

Il raggio riflesso dal campione dopo l'interazione con la radiazione luminosa, è costituito da due componenti: il raggio riflesso speculare (R_s) e il raggio riflesso diffuso (R_d) (Figura 2.6).

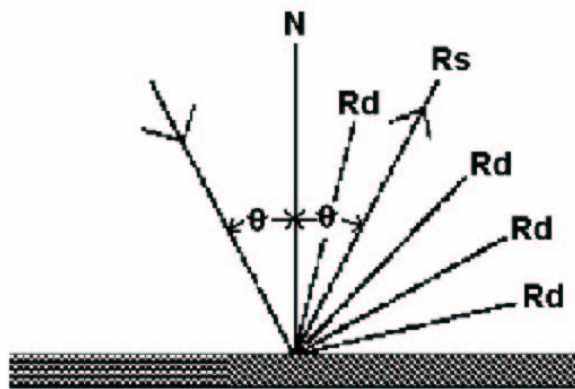


Figura 2.6: rappresentazione schematica dell'interazione della radiazione con il campione.

Nel primo caso la radiazione è riflessa., con un angolo pari a quello di incidenza. Nel secondo, invece, si ha la diffusione isotropa del raggio luminoso. Essa è dotata di due vani porta-campione: uno per il campione e l'altro per il riferimento. Il riferimento è costituito da una pasticca di politetrafluoroetilene (PTFE). Il PTFE ha doti di riflessione e diffusione notevoli: può rappresentare, con buona approssimazione, un diffusore perfetto. La geometria è tale che la radiazione diffusa viene raccolta e misurata, mentre quella riflessa fuoriesce dalla sfera attraverso la fenditura d'entrata. Le pareti interne della sfera sono ricoperte di solfato di bario: un

composto che assicura una riflettività maggiore a 0,98 nella regione UV-visibile.

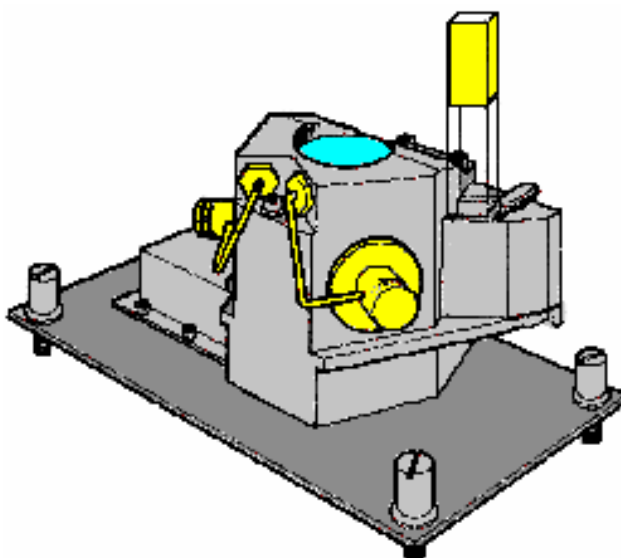


Figura 2.5: schema della sfera di integrazione.

2.4 Tecniche di monitoraggio della fotodegradazione di inquinanti organici

La spettroscopia di assorbimento UV-vis permette di effettuare determinazioni qualitative e quantitative del campione in esame. La radiazione UV-visibile di opportuna lunghezza d'onda, incidente sul composto organico, modifica la distribuzione degli elettroni all'interno della molecola. I gruppi caratterizzati da assorbimento nella regione del visibile sono definiti cromofori ed è proprio la loro presenza a conferire colore alle molecole. L'assorbimento di un fotone è associato ad una determinata transizione elettronica, le più importanti sono: $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. La prima è associata all'assorbimento, da parte di un doppio legame carbonio-carbonio, di un fotone, in seguito al quale si ha la transizione di un elettrone dall'orbitale π a quello π^* di antilegame. L'energia associata a questa transizione si trova intorno ai 180 nm. La seconda transizione è associata al

legame carbonilico e si osserva quando un elettrone del *lone pair* dell'ossigeno viene eccitato e va ad occupare il livello π^* di antilegame. I picchi relativi ad una transizione di questo tipo si trovano attorno ai 290 nm. Anche la fotoluminescenza permette di ottenere informazioni importanti sulla struttura elettronica e sulla caratterizzazione quantitativa del campione. Quando la molecola è eccitata, si trova in uno stato di non-equilibrio: ha la tendenza a tornare sullo stato fondamentale e può farlo seguendo percorsi radiativi e non radiativi. La resa quantica di fluorescenza è influenzata da una serie di parametri su alcuni dei quali si può operare in modo tale che la fluorescenza sia il percorso di disattivazione preferenziale. La presenza di sistemi ad elevata coniugazione, un'elevata rigidità strutturale, l'assenza di atomi pesanti favoriscono la fluorescenza. L'aumento della temperatura e la presenza di ossigeno disciolto, invece, aumentano la probabilità di processi alternativi.

La fluorescenza è una tecnica molto sensibile che permette di fare determinazioni di campioni fino a 10^{-11} M, mentre l'assorbimento non scende al di sotto di 10^{-5} M.

2.5 Tecniche di deposizione

Prima della deposizione i vetrini sono stati lavati tenendoli prima per 10 minuti in acetone e poi per altri 10 minuti in alcool isopropilico, sempre a 50°C e sono stati asciugati poi con azoto. La deposizione è stata effettuata per *casting*: 250 μ l di soluzione del catalizzatore nanodimensionato sono stati depositi sulla superficie del vetrino, pari a 3,6 cm². L'evaporazione del solvente e la successiva manipolazione del campione è effettuata in condizioni tali da preservarlo da contaminazione da polveri o sostanze organiche.

CAPITOLO 3

Fotodegradazione del Carbofuran

3.1 Carbofuran

Il Carbofuran (2,2-dimetil-2,3-diidro-1-benzofuran-7-il-metilcarbamate) è un pesticida e nematicida usato nelle coltivazioni di verdure, ortaggi, girasoli, cotone, caffè, tabacco (Fig. 3.1). Quantità seppur minime del composto possono accumularsi nei terreni circostanti e nelle acque reflue, grazie alla sua elevata resistenza: la completa distruzione del Carbofuran è necessaria, essendo questo potenzialmente pericoloso per gli organismi viventi.

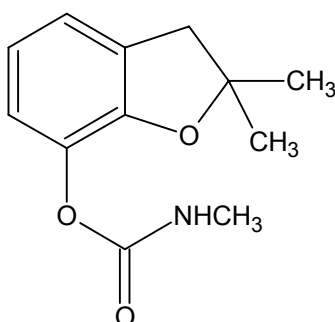


Figura 3.1: struttura del Carbofuran.

L'Agenzia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US EPA) ha stabilito il livello massimo consentito del contaminante (MCL) nella misura di 0,04 mg/L. L'evaporazione dai terreni non è rilevante, sebbene se ne possa avere una, sia pur minima, volatilizzazione dalle piante [27]. Il Carbofuran mostra

una certa resistenza in ambiente acido e neutro, ma è instabile in ambiente alcalino, in cui subisce idrolisi basica [27]. Il pesticida è un inibitore reversibile dell'enzima colinesterasi: nell'uomo, viene assorbito dal tratto gastrointestinale e attraverso la pelle. La LD₅₀ orale riportata è di 11 mg/kg, mentre la LD₅₀ cutanea è 10000 mg/kg. In considerazione della sua elevata tossicità risulta particolarmente rilevante lo studio di metodologie e procedure che permettano l'abbattimento dell'inquinante.

Lo spettro di assorbimento del Carbofuran (Figura 3.2) presenta un massimo a 276 nm, attribuibile a transizioni $n \rightarrow \pi^*$ del legame carbonilico.

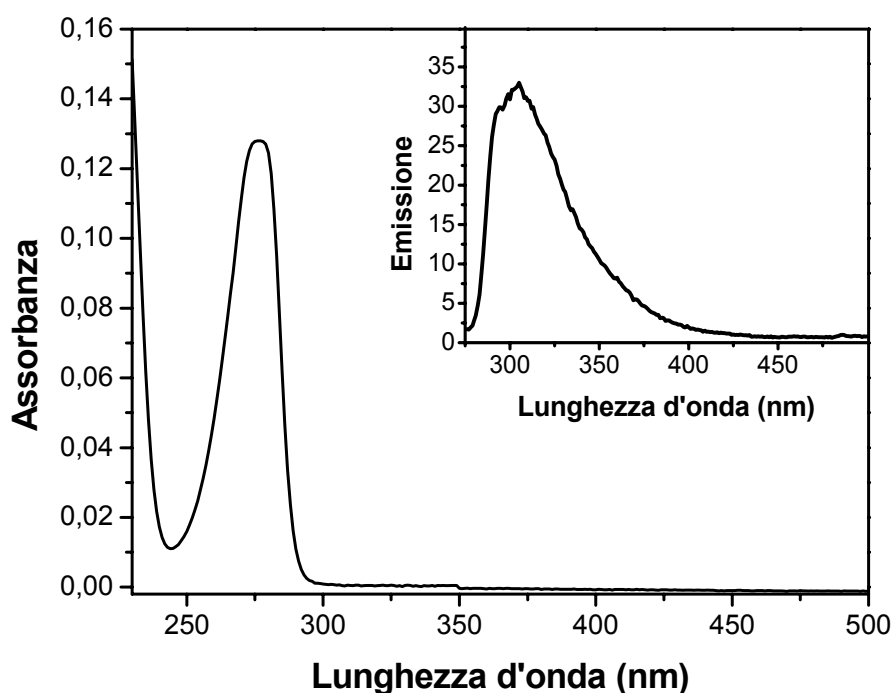


Figura 3.2: spettro di assorbimento di una soluzione di Carbofuran 10^{-4} M. Inset: spettro di emissione, $\lambda_{exc} = 265$ nm.

Eccitando a 265 nm si ottiene uno spettro di emissione che presenta un massimo a 303 nm (Figura 3.2, inset).

In letteratura sono riportati tentativi di degradazione del Carbofuran per mezzo di TiO₂ NC depositato su lastre di vetro e per mezzo di lampada UV

[27]. In 15 ore si è ottenuta la completa degradazione del Carbofuran secondo la reazione (3.1).



I dati spettroscopici hanno evidenziato la formazione di un intermedio, anch'esso distrutto dopo le 15 ore e di cui non è riportata la struttura.

3.2 Degradazione del Carbofuran

I catalizzatori accoppiati sono stati preparati a partire da:

- TiO_2 NC *rod-like* con OLEA come agente di *capping*, in soluzione di cloroformio. Le dimensioni sono 25-30 nm di lunghezza e 3 nm di diametro;
- CdS NC di dimensioni pari a 4,2 nm in CHCl_3 . Vengono riportati gli spettri di assorbimento ed emissione (Figura 3.3).

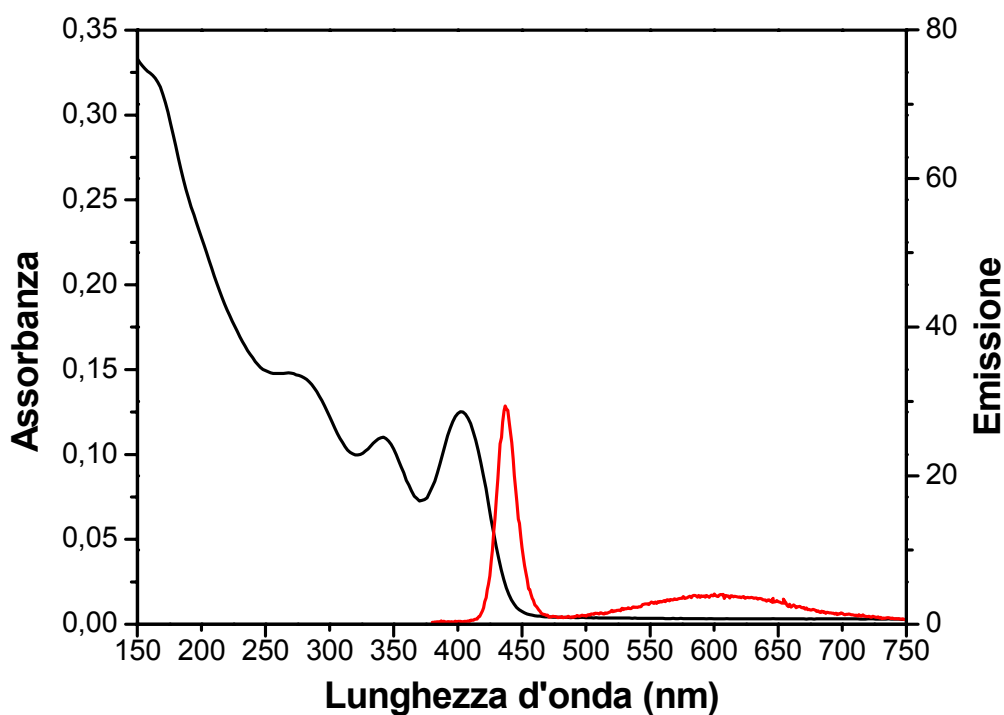


Figura 3.3: spettro assorbimento del CdS. Inset: spettro emissione del CdS ($\lambda_{\text{exc}}=325$ nm).

Lo spettro di assorbimento presenta tre picchi in corrispondenza di 427 nm, 396 nm e 357 nm. Eccitando il campione a 325 nm si ottiene uno spettro di fluorescenza che mostra un massimo a 438 nm. Non si osserva la banda dei difetti che tipicamente si trova a minore energia: ciò permette di supporre che tutti gli elettroni vengano eccitati sulla banda di conduzione.

Tutti gli esperimenti di fotodegradazione sono stati condotti in ambiente neutro, nel quale il pesticida ha dimostrato la maggiore resistenza. Per studiare l'effetto delle quantità relative dei due semiconduttori, sono stati preparati 5 catalizzatori accoppiati, caratterizzati da diversi rapporti CdS/TiO₂ NC come riportato in Tabella 3.1.

catalizzatore	CdS/TiO₂(%_{peso})
1	0,2 %
2	0,1 %
3	0,025 %
4	0,01 %
5	0,003 %

Tabella 3.1: %_{peso} caratterizzanti i semiconduttori CdS/TiO₂ NC usati negli esperimenti di fotocatalisi.

Tutti i sistemi sono stati caratterizzati spettroscopicamente. In Figura 3.4 sono riportati gli spettri di assorbimento ed emissione del catalizzatore 1. Lo spettro di assorbimento mostra solo il picco a 427 nm del CdS NC: gli altri due sono mascherati dalla banda di assorbimento del TiO₂ NC. Lo spettro di emissione (Figura 3.4, inset) mostra il *quenching* del picco a 438 nm, confermando così l'avvenuto trasferimento elettronico fotoindotto dal CdS NC al TiO₂ NC.

I semiconduttori accoppiati così preparati sono stati depositati per *casting* sui supporti in vetro, secondo la procedura descritta nel Paragrafo 2.4.

Il reattore è costituito da una cuvetta di quarzo di dimensioni 1x1 cm, contenente la soluzione di Carbofuran 10⁻⁴ M. Il vetrino che supporta il

catalizzatore è stato appoggiato alla parete interna della cuvetta, perpendicolarmente alla sorgente luminosa.

Gli esperimenti di degradazione sono stati condotti utilizzando sia una lampada solare sia una visibile, in ambiente atmosferico e in costante agitazione meccanica.

Spettri di assorbimento ed emissione sono stati registrati nel corso dell'esperimento, interrompendo l'illuminazione in corrispondenza della misura, prelevando aliquote di soluzione. Il processo di degradazione è stato fermato dopo 17 ore di illuminazione.

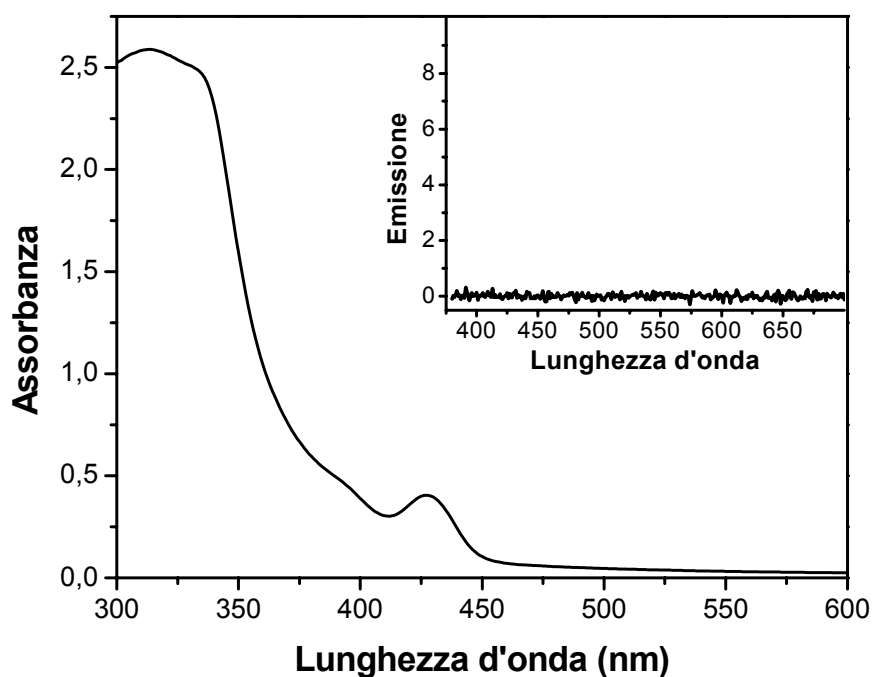


Figura 3.4: spettro di assorbimento del catalizzatore accoppiato CdS/TiO₂ caratterizzato da una %_{peso} del 0,2%. Inset: spettro di emissione, ottenuto eccitando a 325 nm.

Influenza della radiazione luminosa

Gli esperimenti di fotodegradazione sono stati condotti irradiando con una lampada visibile ed una lampada in grado di riprodurre lo spettro solare, per testare l'effetto del diverso range di lunghezze d'onda delle sorgenti.

A tale scopo i campioni di catalizzatori accoppiati, costituiti da CdS/TiO₂ NC, nei diversi rapporti descritti in Tabella 3.1, depositati su vetro, sono stati utilizzati per fotodegradare una soluzione di Carbofuran 10⁻⁴ M, sottoposta a 17 ore di illuminazione. La percentuale di degradazione in funzione del tempo è stata valutata considerando il massimo di emissione del Carbofuran, a 303 nm. In Figura 3.5 è riportato il diagramma relativo al catalizzatore 1 (0,2 %_{peso}).

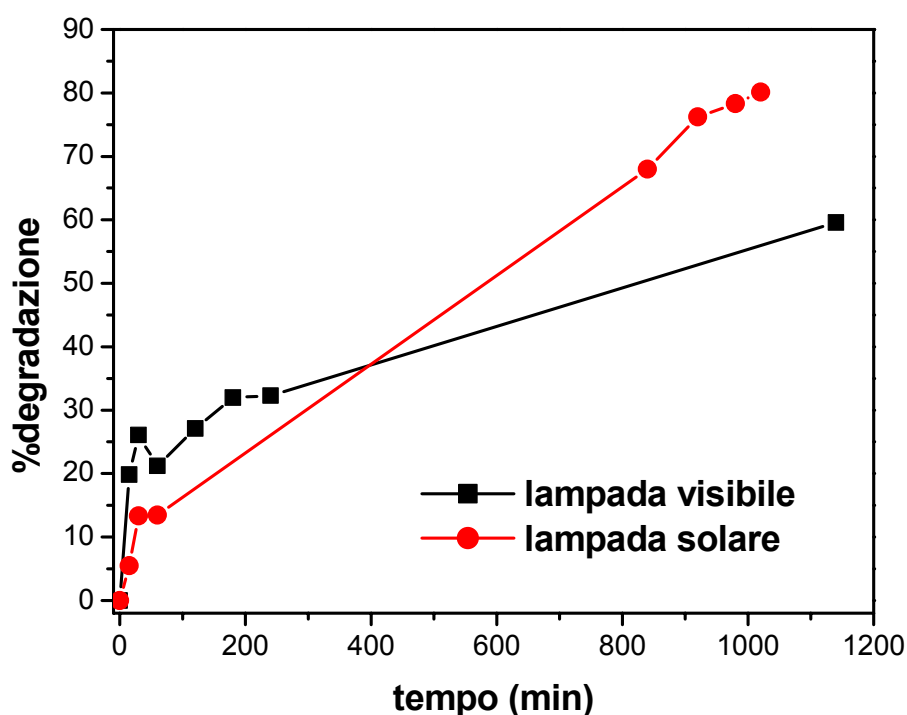


Figura 3.5: %degradazione del Carbofuran in presenza del catalizzatore accoppiato CdS/TiO₂ caratterizzato da una %peso pari a 0,2%.

I risultati ottenuti, mostrano come, a parità di tempo di illuminazione, utilizzando la lampada solare si raggiungano percentuali di degradazione più

elevate. La maggiore efficienza del catalizzatore illuminato con la lampada solare è spiegabile considerando il ruolo di sensibilizzatore svolto dal CdS NC nei confronti dei *nanorods* di TiO_2 . La radiazione visibile che colpisce il catalizzatore accoppiato, genera infatti una coppia buca-elettrone nel CdS NC. Poiché la banda di conduzione del TiO_2 NC si trova a potenziali più positivi, si ha il trasferimento degli elettroni dalla banda di conduzione del CdS NC a quella del TiO_2 NC. Tuttavia la piccola frazione di radiazione UV presente nella radiazione solare è in grado di eccitare direttamente il TiO_2 NC, fotogenerando la coppia buca-elettrone ed aumentando così l'efficienza del processo.

I risultati di questi esperimenti hanno suggerito di utilizzare la lampada solare per le prove successive.

3.2.2 Influenza del rapporto CdS/TiO₂

E' stato studiato l'effetto del rapporto CdS/TiO₂ sui processi di fotodegradazione. A tale scopo soluzioni di Carbofuran 10^{-4} M sono state sottoposte a fotodegradazione in presenza dei 5 catalizzatori CdS/TiO₂ elencati in Tabella 3.1, per 17 ore. I tipici andamenti degli spettri di assorbimento e fluorescenza sono riportati in Figura 3.6.

Nelle prime ore di illuminazione si osservano, per quanto riguarda l'assorbimento, un aumento dell'assorbanza in corrispondenza del massimo, mentre la fluorescenza mostra una significativa diminuzione di intensità in corrispondenza del picco principale a 303 nm. Dopo 14 ore di illuminazione, si osserva una trasformazione del picco di assorbimento che risulta slargato e spostato ad energie maggiori. Inoltre, si osserva la comparsa di una banda di emissione intorno ai 427 nm.

Dopo 17 ore di irradiazione, tuttavia, non solo i picchi di assorbimento ed emissione, ma anche la banda di fluorescenza a 427 nm, risultano abbattuti. Tale comportamento potrebbe essere spiegato ammettendo la formazione,

nel corso della degradazione, di un prodotto secondario, responsabile della banda di fluorescenza intorno ai 427 nm, che, assorbendo nella stessa zona del Carbofuran, causa l'aumento dei valori di assorbanza nelle prime fasi della degradazione.

Anche tale prodotto secondario, comunque risulta abbattuto dopo 17 ore di degradazione.

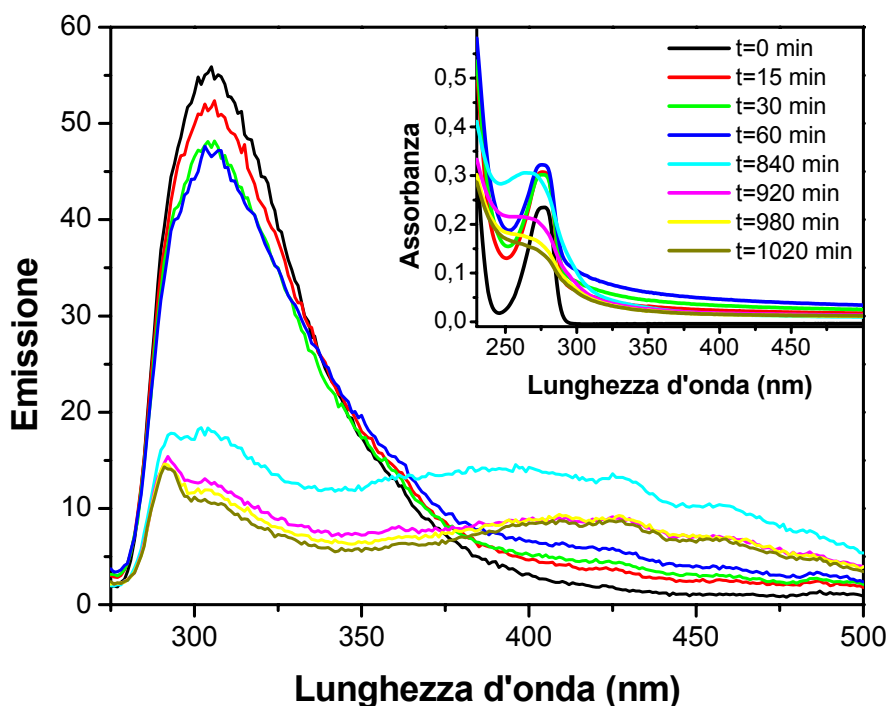


Figura 3.6: evoluzione degli spettri di fluorescenza ed assorbimento (inset) nelle 17 ore di degradazione. CdS/TiO₂ caratterizzati da una percentuale in peso pari a 0,2%.

Il confronto dell'efficienza dei 5 catalizzatori è stato condotto relativamente al picco di fluorescenza a 303 nm (Figura 3.7), per evitare possibili interferenze tra il Carbofuran e il prodotto secondario di degradazione.

I risultati ottenuti per i vari rapporti di CdS/TiO₂, opportunamente confrontati con i risultati degli esperimenti condotti in assenza di catalizzatore, mostrano che maggiore è la quantità di CdS nel catalizzatore, più alta è l'efficienza di abbattimento del picco di emissione. In particolare, le percentuali di

abbattimento dell'emissione maggiori sono state ottenute in corrispondenza dei catalizzatori 1 e 2 (0,2%_{peso} e 0,1%_{peso}, rispettivamente). Basse efficienze sono state invece osservate in presenza del solo TiO₂ la cui prestazione appare essere inferiore a quelle ottenute per qualsiasi campione di semiconduttore accoppiato, indipendentemente dal rapporto utilizzato.

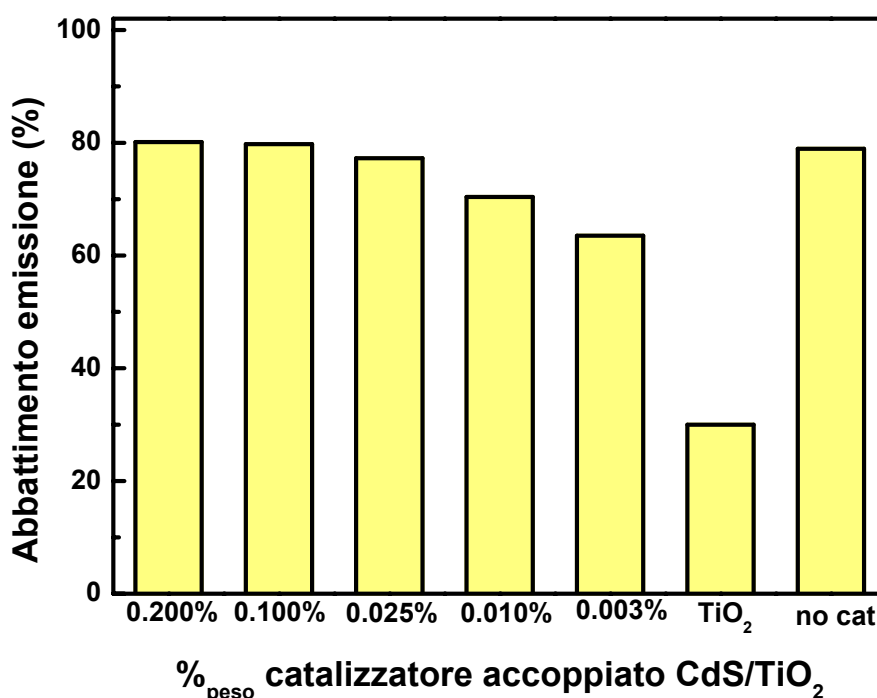


Figura 3.7: abbattimento % del picco di emissione del Carbofuran, valutata a 303 nm.

Tali risultati dimostrano come la sensibilizzazione operata da CdS NC sia indispensabile per rendere il TiO₂ NC attivo in presenza della radiazione solare.

Un dato apparentemente sorprendente deriva dalla degradazione in assenza di catalizzatore: la sola radiazione solare sembrerebbe avere un'efficienza nell'abbattimento del picco di emissione confrontabile con quella dei migliori catalizzatori, raggiungendo percentuali di abbattimento dell' 80%.

In Figura 3.8 vengono riportate le concentrazioni di Carbofuran dopo 17 ore di illuminazione, rapportate alla concentrazione iniziale che è 10⁻⁴ M, ovvero

22 ppm: questi risultati sono stati ottenuti per mezzo di HPLC-MS [7]. Il primo dato fondamentale è quello relativo alla degradazione condotta in assenza di catalizzatore, che mostra l'incapacità della sola radiazione solare di mineralizzare il Carbofuran. La discrepanza con i dati di fluorescenza nel caso della degradazione condotta in assenza di catalizzatore, può essere spiegata ammettendo la formazione, per fotolisi diretta, di prodotti secondari che causano il *quenching* dell'emissione del Carbofuran.

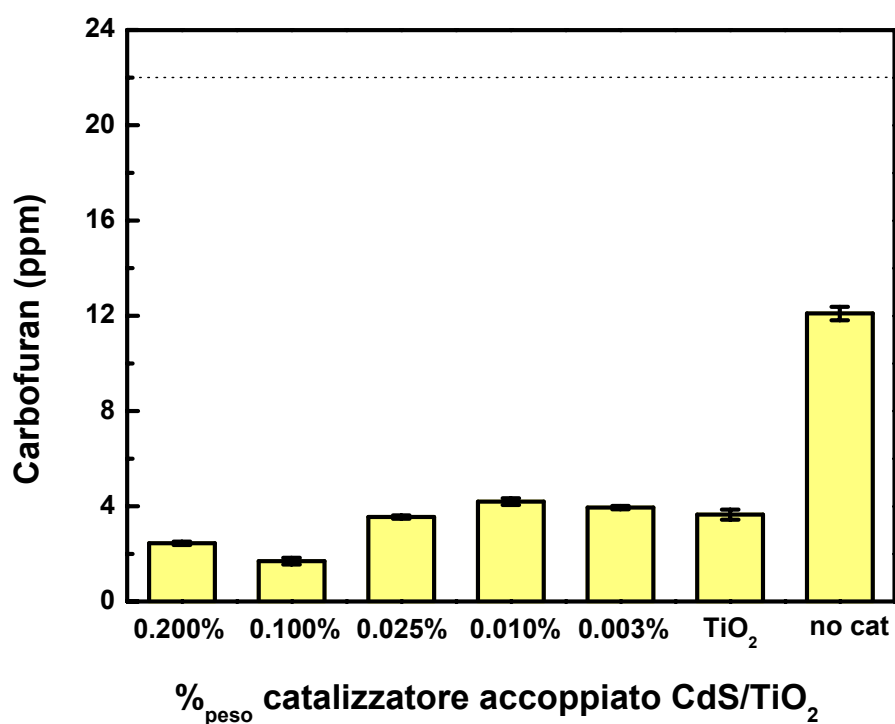


Figura 3.8: concentrazione di Carbofuran in soluzione dopo 17 ore di irradiazione. La linea tratteggiata indica la concentrazione iniziale di Carbofuran: 22 ppm.

Tra i catalizzatori CdS/TiO₂ NC, il 2 (0,1%_{peso}) è quello che mostra le maggiori capacità degradative. I catalizzatori a più bassa concentrazione di CdS (0,025 %_{peso}, 0,010%_{peso} e 0,003%_{peso}), hanno un'efficienza bassa, confrontabile con quella del solo TiO₂. Tuttavia anche concentrazioni troppo elevate di CdS NC sembrano portare ad una diminuzione dell'efficienza di

abbattimento, come riscontrato per il catalizzatore 1, caratterizzato da una percentuale in peso pari a 0,2%. Una spiegazione di questo andamento potrebbe venire dall'effetto contrastante di due fattori: se la maggiore concentrazione di CdS NC sembra aumentare l'efficienza del catalizzatore grazie al suo ruolo di sensibilizzatore del TiO₂ NC, bisogna considerare che, essendo il TiO₂ NC il catalizzatore vero e proprio, una concentrazione troppo elevata di CdS NC possa causare una diminuzione del numero dei siti attivi, risultando così in una diminuita efficienza catalitica [7].

Come è stato già detto, l'esame degli spettri di assorbimento ed emissione suggerisce la presenza di intermedi di degradazione. Le analisi condotte sulle soluzioni dopo 17 ore di irradiazione, mediante HPLC-MS mostrano la presenza di più prodotti che indicano l'esistenza di due meccanismi di reazione [7].

La radiazione elettromagnetica che colpisce il catalizzatore accoppiato causa la formazione della coppia buca-elettrone nel CdS NC: mentre l'elettrone viene trasferito nella banda di conduzione del TiO₂ NC, la buca viene sottratta da ioni ⁻OH e da H₂O e, in seguito alle (1.2)/(1.11), si ha la formazione di ^{*}OH.

Il primo meccanismo prevede che il radicale ossidrilico formatosi attacchi l'anello del pesticida: i prodotti 1, 2 e 3 presentati nella Tabella 3.2 sono coerenti con questo meccanismo.

Una seconda possibilità è che la radiazione provochi l'apertura dell'anello in seguito a fotolisi diretta: il prodotto 4 in Tabella 3.2 confermerebbe questo secondo meccanismo. Si può affermare che uno dei prodotti presenti nella Tabella 3.2 assorbe nella stessa zona del Carbofuran ed è responsabile dello slargamento e dello *shift* del picco di assorbimento e della comparsa della banda di emissione a 427 nm, come si può osservare in Figura 3.6.

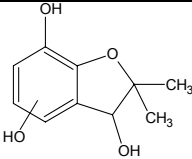
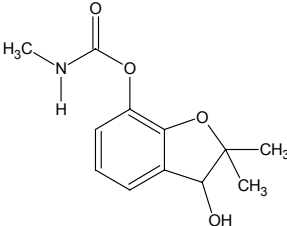
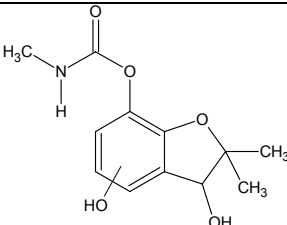
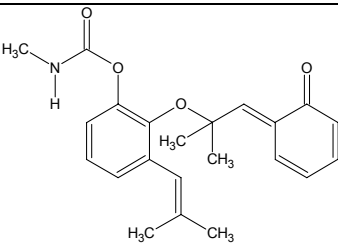
prodotto	formula di struttura
1	
2	
3	
4	

Tabella 3.2: formule molecolari dei prodotti secondari rivelati dall' HPLC-MS sulla soluzione di Carbofuran sottoposta a 17 ore di illuminazione in diverse condizioni sperimentali.

In Figura 3.9 è stato riportato l'andamento della fluorescenza, valutata a 427 nm, in funzione del tempo di irradiazione.

L'intensità di fluorescenza è proporzionale, a parità di altri fattori, alla concentrazione della specie: l'andamento a campana indica che, inizialmente, la specie non è presente in soluzione, ma col procedere dell'illuminazione si osserva la sua formazione e il progressivo aumento della sua concentrazione. In seguito a tempi lunghi di illuminazione, tuttavia, l'intensità di emissione diminuisce perché il catalizzatore sta distruggendo tale prodotto.

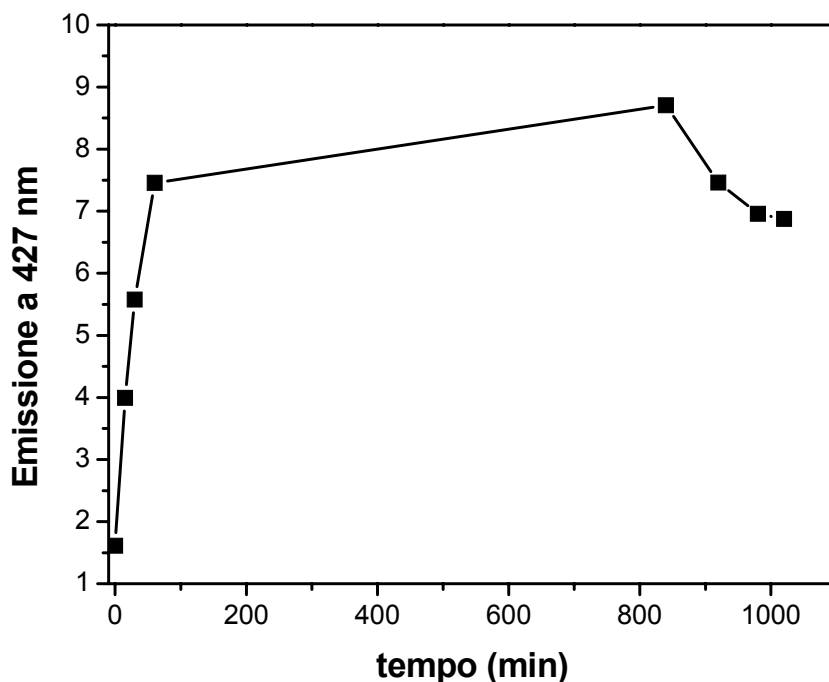


Figura 3.9: fluorescenza a 427 nm in funzione del tempo di irradiazione del Carbofuran in presenza del catalizzatore CdS/TiO₂ caratterizzato da una percentuale in peso pari a 0,1%.

Come era stato detto nel Paragrafo 1.4, uno dei vantaggi derivanti dall'accoppiamento di CdS NC e TiO₂ NC è la stabilità che viene conferita al CdS NC, un semiconduttore notoriamente poco stabile, in quanto soggetto alla fotocorrosione. Il solfuro di cadmio tende a reagire con le buche fotogenerate secondo la (3.2): il risultato è il rilascio, in acqua, di Cd²⁺, un pericoloso inquinante.



In Figura 3.10 sono stati riportati gli spettri di riflettanza registrati sul catalizzatore accoppiato (soluzione 1, 0,2%_{peso}) depositato sul vetrino, prima e dopo l'esperimento di fotodegradazione. Al tempo t=0, si possono osservare i tre picchi del CdS NC già visti nella Figura 3.3. In seguito a 17

ore di illuminazione, il picco principale a 427 nm risulta slargato e *blue-shifted*: ciò indica che il catalizzatore ha subito delle modificazioni nel corso dell'esperimento di degradazione.

Lo *shift* del picco a lunghezze d'onda maggiori indica una diminuzione del diametro delle particelle che può essere attribuito alla fotocorrosione. Esperimenti condotti sul solo CdS NC depositato in presenza di acqua, hanno portato il completo distacco del catalizzatore dal vetrino e la comparsa di un picco poco intenso a 440 nm, probabilmente a causa del passaggio in soluzione dello stesso CdS NC. Questo picco, tuttavia, non è stato osservato quando l'acqua è stata irradiata in presenza del catalizzatore accoppiato. La fotocorrosione ha inizio nel CdS NC con la sottrazione, da parte dell'ossigeno molecolare, degli elettroni fotoeccitati.

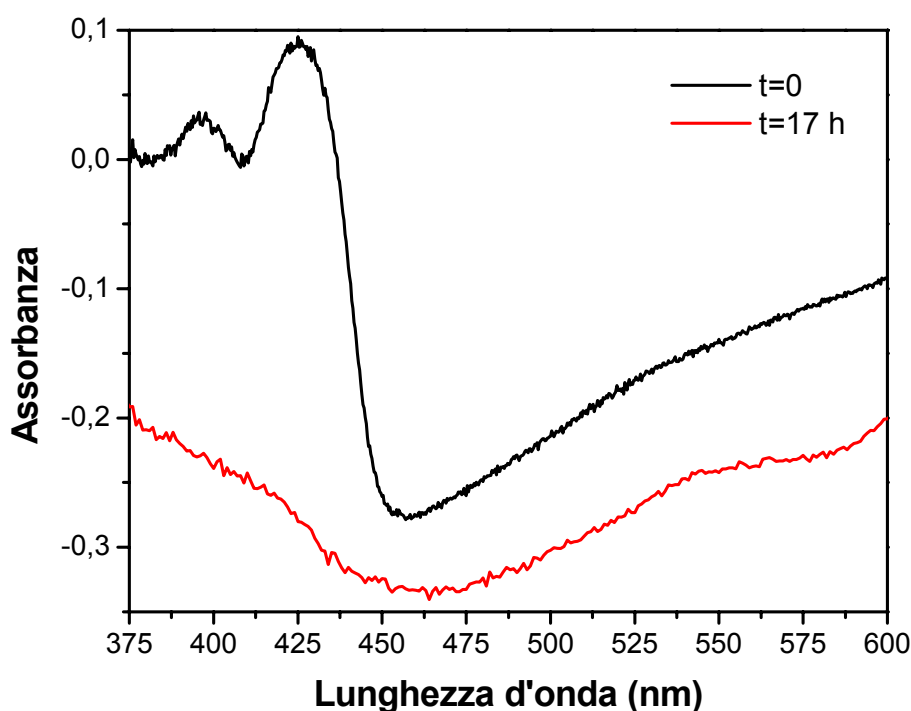


Figura 3.10: spettri di riflettanza del catalizzatore accoppiato CdS/TiO₂ depositato su lastrine in vetro, prima e dopo un esperimento di fotocatalisi. Il catalizzatore è caratterizzato da una percentuale in peso pari a 0,2%.

Nel momento in cui il CdS NC fa parte del catalizzatore accoppiato, gli elettroni eccitati passano velocemente nella banda di conduzione del TiO_2 NC: si può pensare che tale iniezione di elettroni possa in qualche modo minimizzare la fotocorrosione e impedire il passaggio in soluzione del CdS NC. I vetrini rimangono intatti se irradiati in assenza di acqua: ciò significherebbe che la fotocorrosione è causata dalla reazione tra le buche fotogenerate e gli ioni OH^- o molecole di H_2O secondo le (1.2)/(1.11) che porta alla finale formazione di radicali ossidrilici.

CAPITOLO 4

Decolorazione del Methyl Red

4.1 Methyl Red

Il Methyl Red (acido 2-[[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benzoico) è un composto organico appartenente alla classe dei coloranti azoici (Fig. 4.1). È usato come indicatore di pH: a pH inferiori di 4,2 il suo colore è rosso mentre a pH superiori di 6,2 vira verso il giallo.

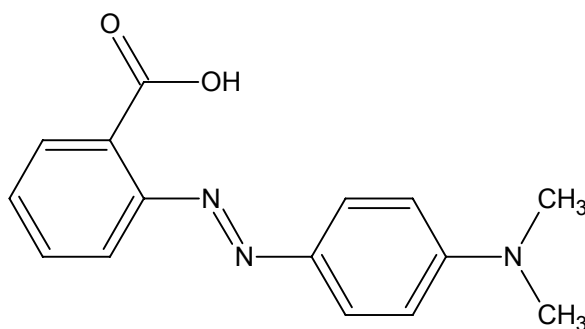


Figura 4.1: struttura del Methyl Red.

Poiché il colore del Methyl Red varia col pH, esso è caratterizzato da uno spettro di assorbimento dipendente dal pH (Fig. 4.2). A pH acidi, si possono osservare un picco intenso a 524 nm, relativo alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del gruppo dimetilaminico, ed uno meno intenso a 294 nm, attribuibile alle transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ dell'anello aromatico. A pH basico e neutro, i picchi

risultano spostati ad energie maggiori: il primo a 429 nm, il secondo a 256 nm.

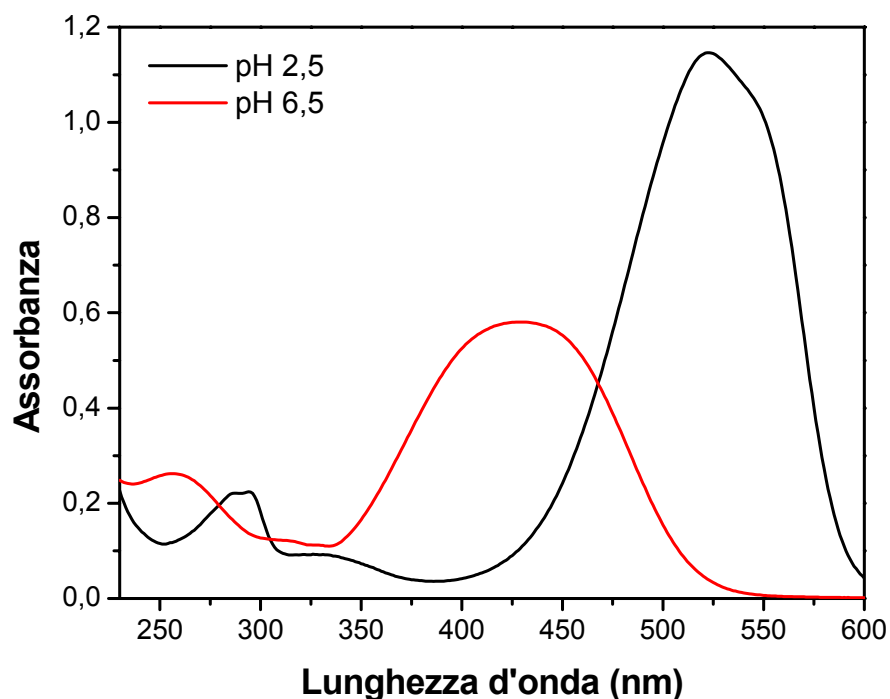


Figura 4.2: spettri di assorbimento di una soluzione di Methyl Red $3 \cdot 10^{-5}$ M, in funzione del pH.

4.2 Processo di fotodegradazione

I catalizzatori usati sono TiO_2 NC e TiO_2/Ag NC sintetizzati con i metodi visti nel Paragrafo 2.2: sono stati depositati per *casting*, secondo la procedura vista nel Paragrafo 2.5, su lastre in vetro. Il reattore è costituito da una cuvetta di quarzo di dimensioni 1x1 cm, contenente la soluzione di Methyl Red, $3 \cdot 10^{-5}$ M. Il supporto in vetro con il catalizzatore depositato è stato appoggiato contro la parete interna della cuvetta, perpendicolarmente alla sorgente luminosa. Gli esperimenti di degradazione sono stati condotti in presenza di una sorgente UV, in ambiente atmosferico e in costante

agitazione meccanica. Aliquote di soluzione sono state periodicamente prelevate e, su di esse, sono stati registrati spettri di assorbimento. L'illuminazione è stata interrotta dopo 3 ore.

4.2.1 Influenza del pH

Gli esperimenti di fotodegradazione sono stati condotti a tre valori di pH, per potere determinare le condizioni ottimali di lavoro. Il pH desiderato è stato ottenuto aggiungendo le quantità necessarie di HCl o NaOH 0,1 M.

In Figura 4.3 sono stati riportati gli spettri di assorbimento della soluzione di Methyl Red in funzione del tempo: 3 ore di illuminazione con lampada UV sono sufficienti per decolorare completamente la soluzione, sia in presenza del catalizzatore accoppiato $\text{TiO}_2/\text{Ag NC}$ sia del solo $\text{TiO}_2 \text{ NC}$.

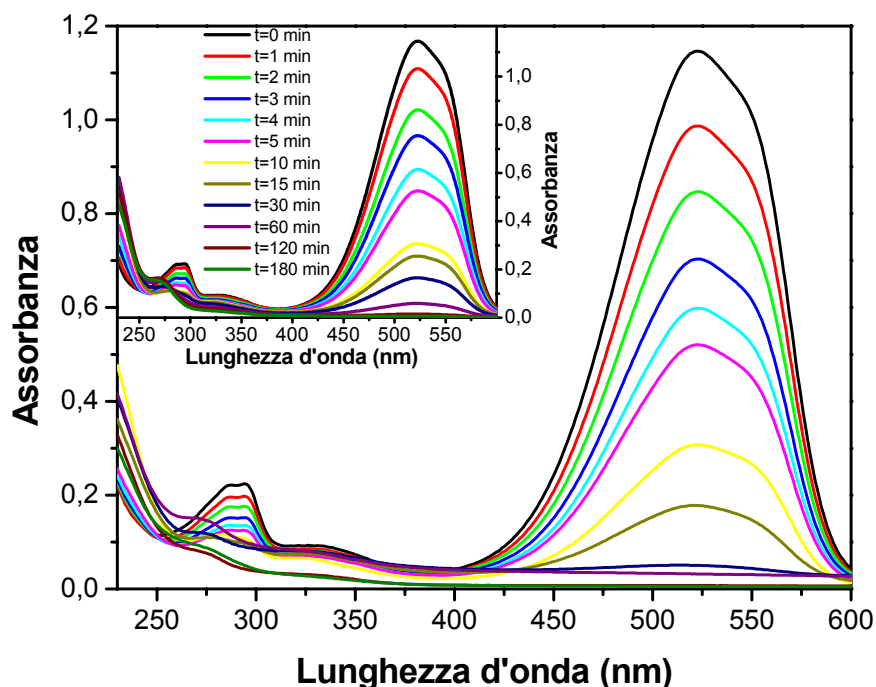


Figura 4.3: spettri di assorbimento del Methyl Red in funzione del tempo di illuminazione a pH 2,5 in presenza del catalizzatore accoppiato TiO_2/Ag . Inset: in presenza del solo TiO_2 .

Dopo mezz'ora di irradiazione, si osserva uno slargamento del picco a 294 nm che, contemporaneamente, si sposta ad energie maggiori. Questo risultato può essere spiegato dalla presenza di possibili intermedi di reazione che assorbono in tale zona. Tuttavia, in seguito alle 3 ore di illuminazione, anche tale picco viene abbattuto.

In letteratura vengono riportati i risultati di analisi HPLC-MS condotte su campioni di Methyl Red a pH acido, sottoposte a fotocatalisi in presenza del solo TiO_2 [6]. Vengono mostrate le strutture di prodotti secondari che sono stati individuati e che dimostrano che la degradazione del colorante può avvenire sostanzialmente secondo due meccanismi differenti (Tabella 4.1).

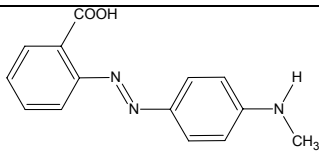
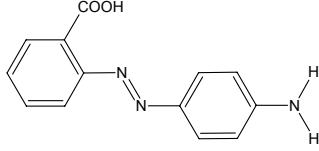
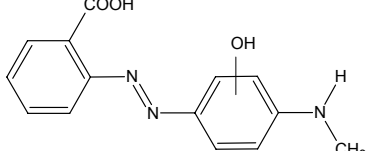
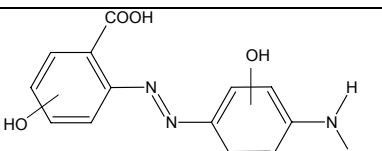
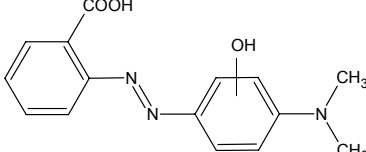
prodotto	formula di struttura
1	
2	
3	
4	
5	

Tabella 4.1: risultati di analisi HPLC-MS condotte sulla soluzione di Methyl Red in seguito a 3 ore di illuminazione.

Il primo prevede la rottura omolitica del legame azoto-carbonio del gruppo amminico e la successiva sostituzione del gruppo metile con un atomo di idrogeno. Nel secondo, invece, si ha la sostituzione su uno dei due anelli benzenici di un atomo di idrogeno con un gruppo $-OH$ (Tabella 4.1): in seguito si ha l'apertura dell'anello, che porta alla finale mineralizzazione del colorante. Lo *shift* del picco a 294 nm può essere attribuito alla trasformazione del Methyl Red in uno di questi intermedi che, tuttavia, in seguito alle 3 ore di illuminazione, viene distrutto.

L'esperimento di degradazione è stato quindi condotto a pH 6,5. Nel caso del catalizzatore accoppiato, dopo un minuto di illuminazione, si osserva una modifica dello spettro dovuta ad una variazione di pH da 6,5 ad acido (Fig. 4.4). Tale fenomeno è totalmente assente nel caso del TiO_2 .

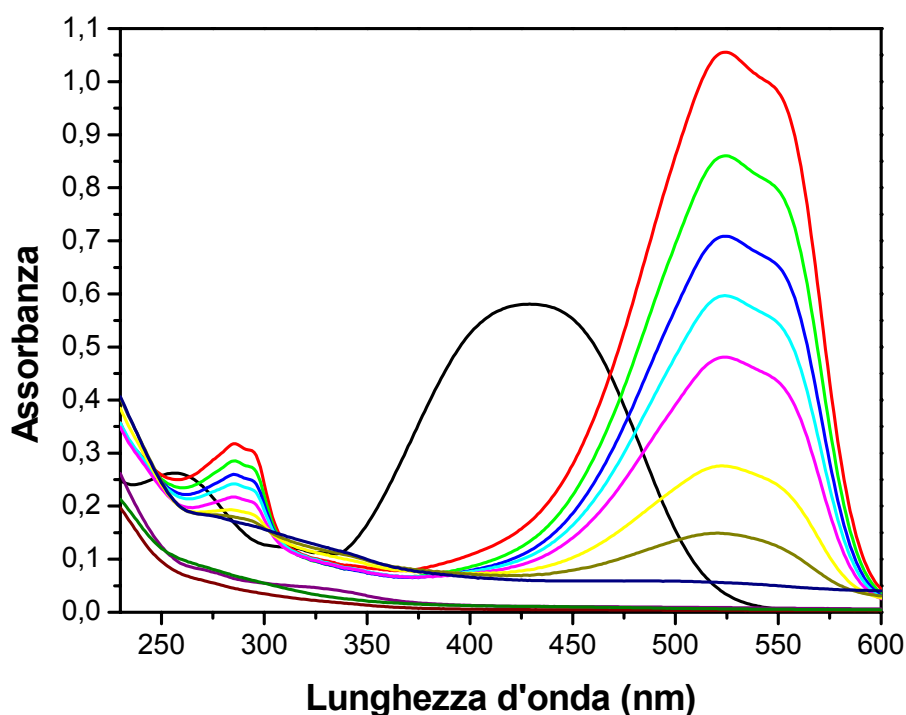


Figura 4.4: spettri di assorbimento del Methyl Red in funzione del tempo di illuminazione a pH 6,5 in presenza del catalizzatore accoppiato TiO_2/Ag .

Tale effetto può essere razionalizzato sulla base del fatto che la radiazione UV incidente su TiO₂/Ag NC crea una separazione di carica nel TiO₂ NC, con conseguente trasferimento degli elettroni fotogenerati nella banda di conduzione del metallo, che si trova a valori di potenziale più positivi. Il trasferimento di elettroni causa una diminuzione della densità elettronica nel TiO₂ NC che provoca un aumento dell'acidità dei gruppi –OH presenti sulla sua superficie [26]. Tuttavia, poiché il valore di pH 6,5, al quale l'esperimento è stato condotto, coincide con l'intervallo di viraggio, si possono grandi variazioni nello spettro del colorante. Tale ipotesi è confermata dal fatto che il pH non varia quando la degradazione è condotta al buio.

L'illuminazione a pH 12 non ha portato i risultati visti nei casi precedenti: 3 ore di illuminazione non sono state sufficienti ad abbattere il picco di assorbimento, né nel caso del catalizzatore accoppiato TiO₂/Ag NC, né in quello del solo TiO₂ NC.

La concentrazione di Methyl Red in funzione del tempo di irradiazione è stata calcolata per mezzo della legge di Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (4.1)$$

dove b è la lunghezza del cammino ottico, pari a 1 cm. Il coefficiente di assorbimento molare è stato calcolato per mezzo di rette di taratura: su di un grafico sono stati riportati i valori di assorbanza, in corrispondenza del massimo di assorbimento, in funzione della concentrazione: un *fitting* dei dati ha dato i valori di ϵ riportati in Tabella 4.2.

pH=2,5	$\epsilon(524\text{nm}) = 31394,153\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$
pH=6,5	$\epsilon(429\text{nm}) = 18050,847\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$
pH=12	$\epsilon(429\text{nm}) = 18910,082\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$

Tabella 4.2: valori di ϵ calcolati in corrispondenza di pH=2,5 e pH=6,5.

In Figura 4.6 è riportata la concentrazione % in funzione del tempo di irradiazione, per il TiO_2 NC e per il catalizzatore accoppiato, a valori di pH pari a 2,5, 6,5 e 12 (Fig. 4.6).

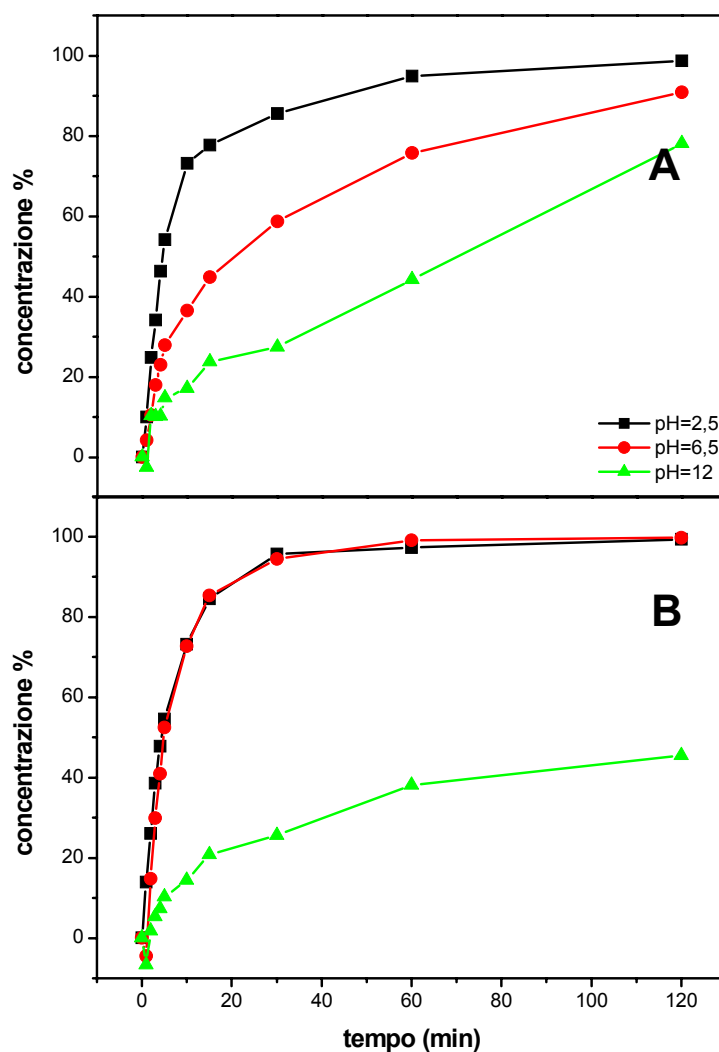
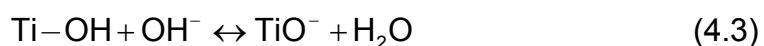


Figura 4.6: andamento della concentrazione percentuale in funzione del tempo, al variare del pH, in presenza solo di TiO_2 (A) e del catalizzatore accoppiato TiO_2/Ag (B).

Il solo TiO_2 NC mostra una buona efficienza di degradazione sia a pH 2,5 sia a 6,5: ma la degradazione a pH acido avviene con una cinetica più veloce. Il catalizzatore accoppiato TiO_2/Ag NC mostra abbattimenti del 100% già dopo 1 ora di irradiazione sia a pH 2,5 sia a 6,5. Sebbene entrambi i catalizzatori mostrano scarse efficienze di degradazione a pH 12, il catalizzatore

accoppiato sembra risentire maggiormente del pH alcalino: dopo 2 ore di illuminazione, infatti, la concentrazione è stata abbattuta solo del 40%.

Il pH induce variazioni nello stato di ionizzazione della superficie del TiO_2 , a causa degli equilibri acido-base (4.2) e (4.3).



Il TiO_2 nanodimensionato è caratterizzato da un punto isoelettrico pari a 5,1 [16]: la sua superficie sarà carica positivamente o negativamente a pH inferiori o superiori al punto isoelettrico, rispettivamente. Nel Methyl Red è il gruppo carbossilico il responsabile dell'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore: poiché la pK_a del Methyl Red è 5,3, a pH estremi è possibile pensare ad una repulsione elettrostatica con la superficie del TiO_2 . Tuttavia, per entrambi i catalizzatori pH 2 è la condizione ottimale di degradazione: ciò perché ci sono altri fattori che influiscono sulla fotocatalisi. Infatti, se la superficie del TiO_2 è carica positivamente, si può pensare che gli elettroni raggiungano più velocemente la superficie, minimizzando la probabilità di avere la ricombinazione tra buca ed elettrone. A pH alcalini, invece, si osserva un abbassamento della resa di degradazione probabilmente dovuto ad una instabilità del film di TiO_2 , già riscontrata in letteratura anche per film costituiti da TiO_2 P25 Degussa, uno dei catalizzatore più stabile attualmente presente in commercio [14,20]. Inoltre studi FT-IR su acido oleico adsorbito su TiO_2 P25 Degussa hanno dimostrato che a pH basici la catena alchilica dell'acido può interagire direttamente con il catalizzatore attraverso il doppio legame esponendo il gruppo carbossilico all'ambiente acquoso e rendendo così possibile il passaggio in acqua dell'ossido [28,29] Questa ipotesi è corroborata dalla presenza di Ti nella soluzione dopo la fotodegradazione, come dimostrato tramite misure ICP (*Inductively Coupled Plasma*) su soluzioni acquose a pH basico esposte a TiO_2 NC depositato [6]

4.2.2 Influenza della composizione del catalizzatore

E' stato valutato l'effetto della composizione del catalizzatore sull'efficienza delle reazioni di decolorazione del Methyl Red, conducendo esperimenti in presenza dei semiconduttori accoppiati TiO_2/Ag NC e del solo TiO_2 NC.

In Fig. 4.7 sono riportate le concentrazioni percentuali in funzione del tempo di irradiazione a pH 2,5 (A) e pH 6,5 (B).

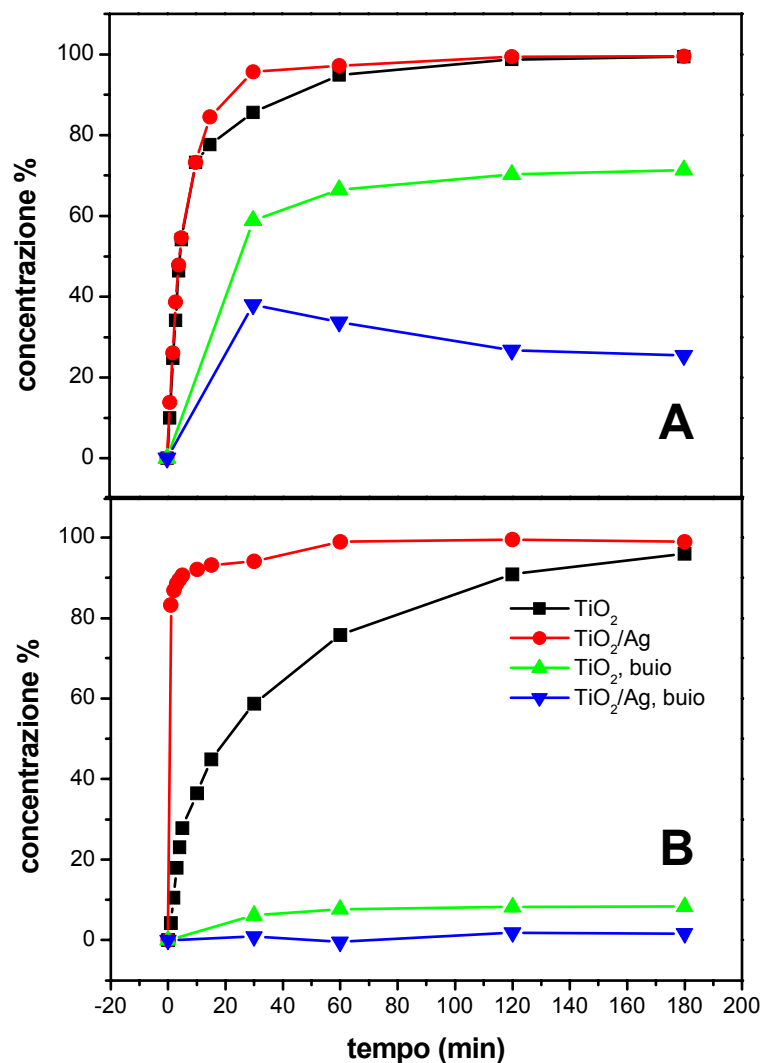


Figura 4.7: dipendenza della concentrazione percentuale in funzione del tempo a pH 2,5 (A) e pH 6,5 (B).

A pH acido, sia il TiO_2 che il TiO_2/Ag mostrano buone capacità catalitiche, ma il TiO_2/Ag raggiunge più velocemente il massimo di degradazione (Fig. 4.7, A). A pH 6,5 il catalizzatore accoppiato mostra una cinetica più veloce: già dopo un'ora la soluzione di Methyl Red è stata decolorata; inoltre la concentrazione percentuale dopo le 3 ore di irradiazione raggiunge il 100% (Fig. 4.7, B). La presenza della sorgente UV è indispensabile alla formazione della coppia buca-elettrone responsabile dei processi di ossidazione alla superficie del catalizzatore.

Esperimenti condotti al buio in presenza dei due diversi catalizzatori, depositati sia a pH 2,5 e 6,5 mostrano un lieve abbattimento del picco del colorante dovuto al suo adsorbimento sulla superficie del titanio come dimostrato dagli spettri di riflettanza. Tale interazione può essere dovuta al gruppo $-\text{COOH}$ del colorante che è in grado di formare legami bidentati con il catalizzatore. È importante notare che gli spettri di riflettanza registrati sulla lastrina prima e dopo un classico esperimento di fotocatalisi mostrano che anche il colorante adsorbito sul catalizzatore viene completamente abbattuto in presenza di radiazione UV (Figura 4.8).

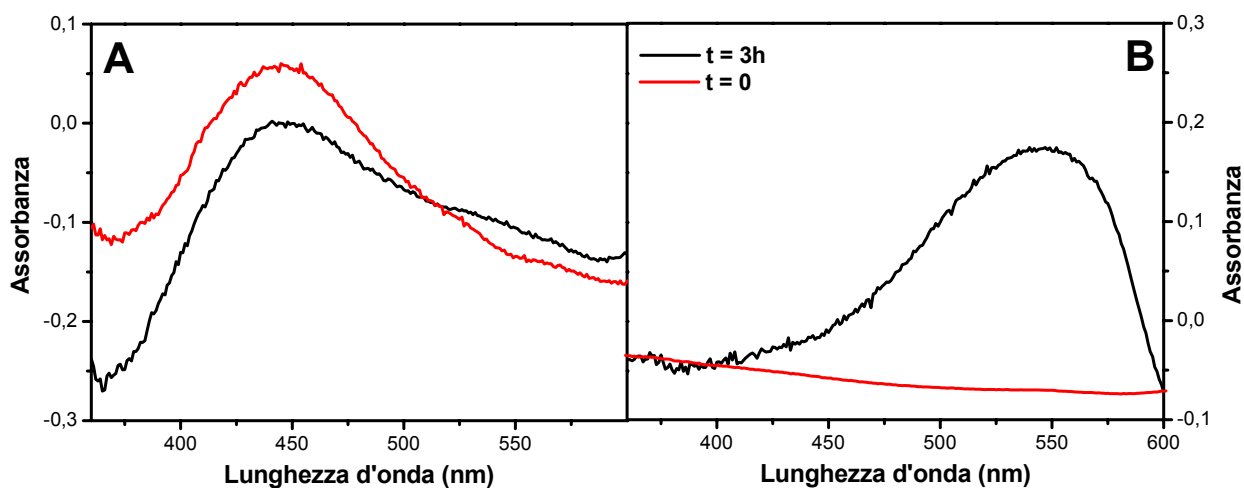


Figura 4.8: Spettri di riflettanza registrati sui catalizzatori accoppiati TiO_2/Ag NC depositati prima e dopo l'esperimento di fotodegradazione condotto a pH 2,5. Si può osservare che il picco di assorbimento del Methyl Red è assente. A 450 nm compare il plasmon dell'argento NC (A). Spettri di riflettanza registrati sul TiO_2 NC depositato prima e dopo l'esperimento di

foto-degradazione condotto al buio e a pH 2,5. Dopo 3 ore compare il picco di assorbimento del Methyl Red a 524 nm (B).

4.2.3 Influenza della concentrazione iniziale di Methyl Red

Gli esperimenti di degradazione sono stati condotti a pH 2,5, utilizzando le concentrazioni iniziali di Methyl Red riportate in Tabella 4.3. La concentrazione massima del colorante di $3 \cdot 10^{-5}$ M è stata dettata dal valore di massima solubilità del colorante in acqua, mentre il valore minimo di concentrazioni è stato dettato dal limite di rivelabilità mediante spettroscopia di assorbimento.

soluzione	concentrazione (mol/l)
1	$3,00 \cdot 10^{-5}$
2	$2,66 \cdot 10^{-5}$
3	$1,94 \cdot 10^{-5}$
4	$7,89 \cdot 10^{-6}$

Tabella 4.3: concentrazioni iniziali delle soluzioni di Methyl Red negli esperimenti di foto-degradazione.

In Figura 4.8 è stata riportata la concentrazione percentuale in funzione del tempo di irradiazione al variare della concentrazione iniziale di Methyl Red in presenza dei due catalizzatori, rispettivamente. In entrambi i casi la concentrazione iniziale di colorante sembra non influire sull'efficienza di degradazione. Gli esperimenti condotti in presenza di TiO_2 mostrano lievi differenze nella cinetica, ma non è stata individuata nessuna relazione di dipendenza della % di abbattimento dalla concentrazione iniziale di Methyl Red.

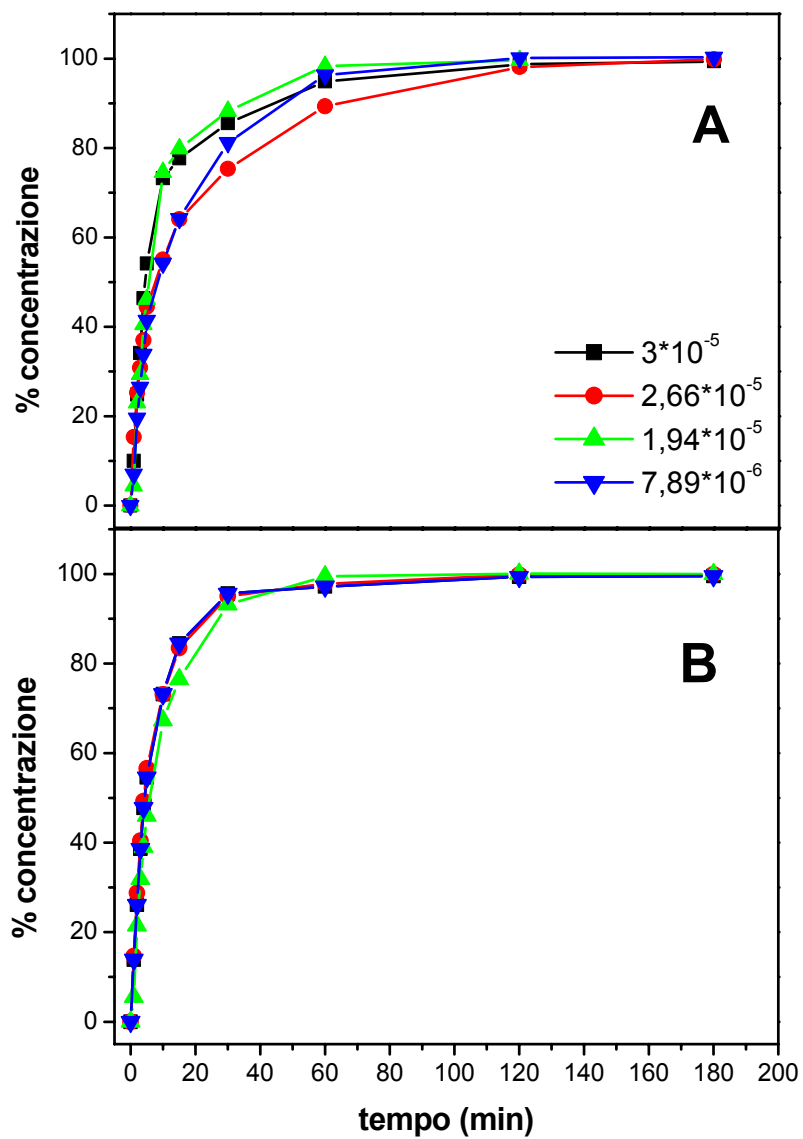


Figura 4.8: dipendenza della concentrazione percentuale dalla concentrazione iniziale di Methyl Red in presenza di TiO₂ (A) e di TiO₂/Ag (B).

Conclusioni

In questo lavoro è stata sperimentata l'efficacia fotocatalitica di semiconduttori nanocristallini accoppiati nella degradazione di inquinanti organici non biodegradabili, dissolti in matrice acquosa.

E' stata infatti studiata la fotodegradazione di un pesticida, il Carbofuran, in presenza di CdS/TiO₂ NC in diversi rapporti molari. I risultati sperimentali hanno dimostrato che l'irraggiamento con radiazione simulante lo solare è più efficace di quello prodotto da una lampada a largo spettro nel visibile. Inoltre, il catalizzatore accoppiato è risultato essere più efficiente del solo TiO₂ NC. I vantaggi derivanti dal catalizzatore accoppiato sono stati messi in evidenza anche da una maggiore stabilità alla fotocorrosione del CdS nel sistema TiO₂/CdS NC, rispetto al solo CdS NC, che, tuttavia, ha subito delle modificazioni nel corso dell'esperimento di degradazione.

La protezione della superficie del CdS attraverso processi di "silanizzazione" (secondo una tecnica già utilizzata con successo in campo biologico allo scopo di rendere i nanocristalli di CdSe biocompatibili) potrebbe efficacemente ovviare agli inconvenienti riportati. Una seconda possibilità prevede la crescita di uno strato di TiO₂ sulla superficie del CdS evitandone così il contatto diretto con l'acqua. Inoltre la mancanza di modifiche nello spettro di riflettanza del CdS illuminato non a contatto della soluzione acquosa suggerisce la possibilità di utilizzare efficacemente il sistema CdS-TiO₂ per catalisi in fase gas indotta da luce visibile.

La seconda fase del lavoro ha visto lo studio della fotodegradazione di un colorante azoico, il Methyl Red, in presenza di TiO₂/Ag NC e TiO₂ NC. Il processo di degradazione è stato monitorato mediante spettroscopia di assorbimento. E' stato osservato che il pH ottimale è 2,5. Inoltre, l'accoppiamento risulta essere efficace: la degradazione in presenza del catalizzatore accoppiato è stata più efficiente di quella condotta in presenza del solo TiO₂ NC. Infine, la concentrazione iniziale di Methyl Red non mostra alcun effetto sugli andamenti delle reazioni di degradazione.

Per valutare l'applicabilità dei nanocompositi per la fotodegradazione di sistemi in matrici reali sarà comunque necessario un attento studio dei prodotti della reazione e un'analisi della soluzione acquosa dopo il processo degradativo per valutare l'eventuale rilascio di titanio ed argento nell'ambiente circostante.

Bibliografia

- [1] A.P. Alivisatos, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13226;
- [2] J.L. Blackburn, D.C. Selmarten, A.J. Nozik, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 14154;
- [3] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *Journal of Nanoparticle Research* 1, (1999) 439;
- [4] W. Chengyu, S. Huamei, T. Ying, Y. Tongsuo, Z. Guowu, *Separation and Purification Technology*, 32 (2003) 357;
- [5] G. Chester, M. Anderson, H. Read, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 71 (1993) 291;
- [6] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, *Applied Catalysis*, 55 (2005) 81;
- [7] R. Comparelli, *Tesi di dottorato in Chimica dei Materiali Innovativi*, Università degli Studi di Bari, *Nanomaterial For Environmental Applications*, 2004;
- [8] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, *Materials Science & Engineering C*, 23 (2003) 707;
- [9] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *Journal of American Chemical Society*, 125 (2003) 14539;
- [10] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, D. Laub, *Journal of American Chemical Society*, 126 (2004) 3868;
- [11] P.D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, A. Agostiano, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 9623;
- [12] M.L. Curri, R. Comparelli, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Materials Science & Engineering C*, 23 (2003) 285;
- [13] S. Hotchandani, P.V. Kamat, *Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 6834;
- [14] N.A. Hamill, L.R. Weatherley, C. Hardacre, *Applied Catalysis BEnvironment*, 30 (2001) 49;
- [15] P.V. Kamat, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 267;

- [16] P.V. Kamat, D. Meisel, Elsevier, (1996) 417;
- [17] P.V. Kamat, Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 7729;
- [18] P.V. Kamat, Pure and Applied Chemistry, 74 (2002) 1693;
- [19] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chemical Reviews, 93 (1993) 671;
- [20] A. Mills, R.S. Davies, D. Worsley, Chem. Commun., (1994) 2677;
- [21] R.L. Pozzo, M.A. Baltanàs, A.E. Cassano, Catalysis Today, 39 (1997) 219;
- [22] J. Sabate, M. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, C.G. Hill, Journal of Catalysis, 127 (1991) 167;
- [23] S. Sakthivel, S.U. Geissen, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, A. Vogelpohl, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 148 (2002) 283;
- [24] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, Journal of American Chemical Society, 109 (1987) 6632;
- [25] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 11439;
- [26] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Langmuir, 19 (2003) 469;
- [27] K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne. I.R.M. Kottegoda, Wat. Res., 31 (1997) 1909;
- [28] P.J. Thistlewaite, M.S. Hook, Langmuir, 16 (2000) 4993;
- [29] P.J. Thistlewaite, M.L. Gee, D. Wilson, Langmuir, 12 (1996) 6487;
- [30] M. Tomkiewicz, Catalysis Today, 58 (2000) 115;
- [31] F. Zezza, R. Comparelli, M. Striccoli, M.L. Curri, R. Tommasi, A. Agostiano, M. Della Monica, Synthetic Metals, 139 (2003) 597.