

Sintesi di biossido di titanio come fotopromotore per la degradazione di inquinanti organici

Il biossido di titanio (TiO_2) è un materiale biologicamente e chimicamente inerte (cioè non tossico e stabile), relativamente poco costoso, utilizzato come **fotocatalizzatore** (o **fotopromotore**) per la degradazione di composti organici o inorganici in soluzione o fase gas sotto irraggiamento UV. La capacità di promuovere tali trasformazioni chimiche lo rendono molto interessante per applicazioni nell'ambito del disinquinamento ambientale, come il **miglioramento** della qualità dell'aria (*autopulizia* di facciate edilizie; abbattimento del livello di ossidi di azoto da emissioni automobilistiche in tunnel) o dell'**acqua** (degradazione di fenolo, acido *p*-coumarico, acido cloroacetico, etc.).

Quale proprietà del TiO_2 gli permette di agire da fotocatalizzatore?

Ogni trasformazione ha bisogno di energia perché possa compiersi. La fonte di energia più pulita e rinnovabile che abbiamo a disposizione sul nostro pianeta è quella solare. TiO_2 è in grado di assorbire l'energia solare e renderla disponibile per decomporre sostanze inquinanti attraverso reazioni chimiche. Questa proprietà è dovuta al fatto che tale ossido è un semiconduttore, ovvero un materiale con proprietà di conduzione elettriche intermedie tra quelle tipiche di un **metallo** (conduttore) ed un **isolante** (non conduttore). Per spiegare tali proprietà si può ricorrere alla teoria delle **bande elettroniche** (Figura 1).

Gli atomi che costituiscono un solido sono legati tra loro mediante **legami chimici** che coinvolgono gli **elettroni** di legame. Gli elettroni dell'intero materiale occupano dei **livelli energetici**, riempiendo per primi quelli liberi a più bassa energia. Al crescere del numero di atomi che costituisce il materiale, cresce il numero di elettroni che formano i legami e il numero di livelli che li ospitano. Quando i livelli sono in numero molto elevato e con energie simili, formano delle **bande continue**. Le bande sono comuni a tutto il materiale e gli elettroni possono muoversi liberamente in esse in tutto il solido (elettroni **delocalizzati**)

Se la banda elettronica (detta **banda di valenza**) non è completamente piena di elettroni, è possibile il movimento di elettroni e quindi la conduzione. Il materiale così descritto è un **conduttore** di elettroni.

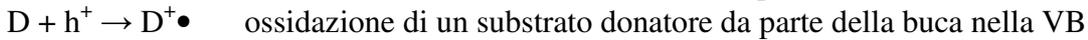
Se la banda di valenza è, invece, completamente piena di elettroni, non è possibile occuparla con altri elettroni. Esiste, tuttavia, un'altra banda a energia superiore, non contigua con la banda di valenza, detta **banda di conduzione**. Le bande sono separate da un'energia ben definita (**gap** di energia) e gli elettroni possono essere promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione se si fornisce al sistema un'energia superiore al gap (interazione materia-radiazione elettromagnetica, cioè assorbimento di **fotoni**).

Se il gap è troppo elevato per l'energia fornita, nessun elettrone può superarlo ed il materiale si comporta da **isolante**. Se il gap non è molto elevato, parte degli elettroni può passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una buca nella prima e occupando livelli energetici nella seconda. Un materiale con queste proprietà è un **semiconduttore**.

Il TiO_2 è un semiconduttore con gap di circa 3 eV, energia corrispondente alle radiazioni nel campo dell'ultravioletto. La Figura 2 mostra l'interazione tra la radiazione e il semiconduttore. Quando l'energia $h\nu$ dei fotoni incidenti è superiore a quella del band gap (E_g), si ha la promozione di un elettrone (e^-) alla banda di conduzione (CB) e la conseguente formazione di una buca (hole, h^+) nella banda di valenza (VB).

I processi catalitici coinvolgono proprio queste buche ed elettroni cosiddetti **liberi**, che possono reagire con specie adsorbite da soluzione acquosa o dall'aria sulla superficie del biossido di titanio. Le specie che accettano elettroni sono le specie ossidanti che subiscono un processo di riduzione

(tipo l'ossigeno dell'aria); le specie che accettano buche sono le specie riducenti che subiscono un processo di ossidazione (ad esempio i metalli):



Le specie prodotte sono ioni **radicalici**, a loro volta in grado, attraverso reazioni complesse, di portare la maggior parte delle sostanze **organiche inquinanti** a **CO₂**, ovvero rimuovere completamente il contaminante organico dal fluido. Il processo complessivo quindi è equivalente alla totale combustione (o **mineralizzazione**) di un inquinante organico per opera di radiazione solare, mediato da un opportuno fotocatalizzatore (il TiO₂).

Affinché il fotocatalizzatore sia efficiente, queste reazioni devono risultare preponderanti rispetto ai processi di ricombinazione buca-elettrone che possono avvenire nel bulk o sulla superficie stessa.

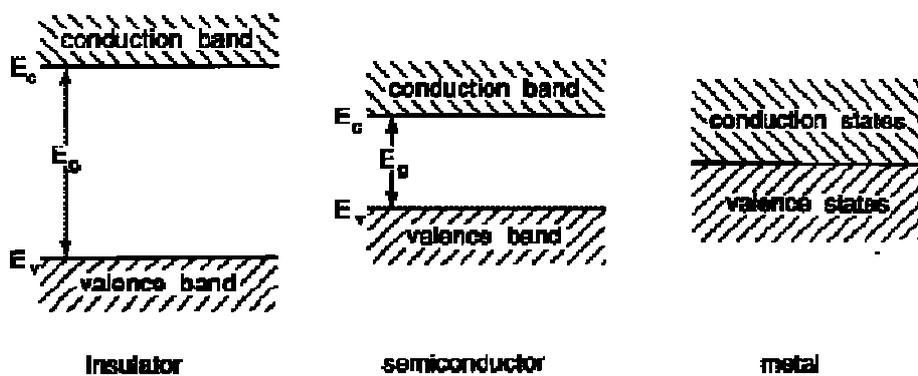


Fig. 1: Bande di conduzione e valenza in materiali isolanti (destra) semiconduttori (centro) e conduttori (sinistra).

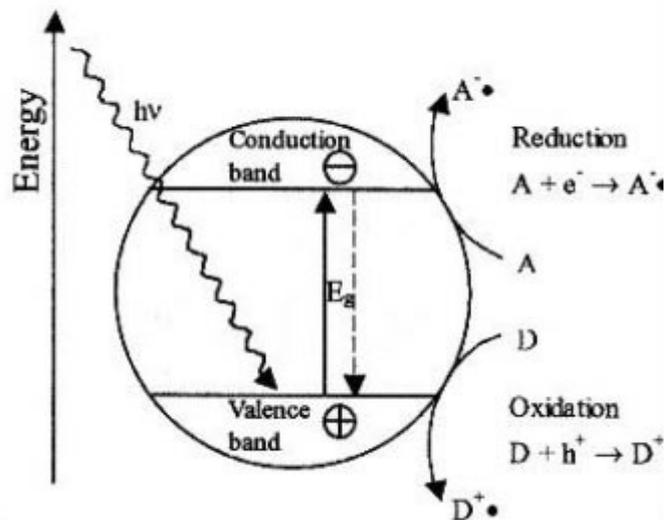


Fig. 2: Interazione tra un fotone ($h\nu$) e un semiconduttore. La transizione elettronica lascia un buco ($+ o h^+$) nella banda di valenza ed un elettrone libero nella banda di conduzione ($- o e^-$). Buchi ed elettroni possono reagire con specie donori (D) e accettori (A) di elettroni.

L'importanza di un'elevata estensione superficiale

Come in molti altri casi (oggetto di studio della **chimica applicata alla scienza dei materiali**) perché il materiale TiO_2 abbia elevata efficienza come foto catalizzatore deve possedere peculiari caratteristiche: specifica **fase cristallina**, particolare **morfologia**, peculiare **composizione chimica** e dimensioni dell'ordine del **nanometro** (cioè il materiale viene prodotto come polveri di diametro medio del milionesimo di metro)

Il biossido di titanio cristallizza in tre principali fasi, anatasio, rutilo e brookite, che presentano diverse differenze strutturali e funzionali.

Le strutture di rutilo, anatasio, brookite, possono essere discusse in termini di catene di ottaedri TiO_6 ; esse si differenziano per la distorsione degli ottaedri e per la sequenza di assemblaggio delle catene. L'anatasio è formato da ottaedri connessi fra loro nei vertici; nel rutilo, le connessioni si hanno negli spigoli; infine nella brookite, sia vertici che spigoli sono connessi (Fig.3).

Di tutti i polimorfi, la fase più diffusa è l'anatasio. Dati termodinamici individuano il rutilo come la fase più stabile a tutte le temperature e fino a pressioni superiori a 60 kbar. Nonostante l'entalpia di trasformazione per la transizione anatasio \rightarrow rutilo sia bassa (da -1.3 a -6.0 ± 0.8 kJ/mol), la maggiore diffusione in natura dell'anatasio è dovuta all'elevata energia di attivazione del processo (possibile solo oltre i 1200 K)

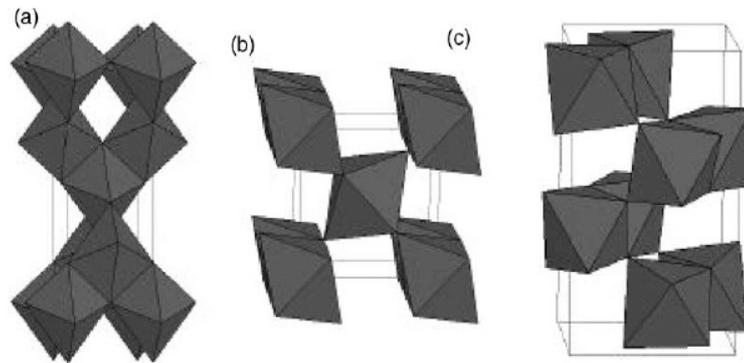


Fig.3: struttura cristallina di anatasio (a), rutilo (b), e brookite (c).

Studi condotti sulla dimensione delle particelle, affermano che la relativa stabilità delle fasi si inverte quando le dimensioni raggiungono valori molto bassi, a causa degli effetti legati all'energia di superficie. L'anatasio è quindi la fase termodinamicamente più stabile a dimensioni inferiori a 14 nm, la brookite è più stabile fra 14 e 35 nm, e il rutilo infine è il più stabile a dimensioni superiori ai 35 nm.

Sia anatasio, sia rutilo, sono comunemente usati in fotocatalisi, anche se l'anatasio sembra mostrare, nella maggior parte dei casi, una maggiore efficienza fotocatalitica. È stato proposto che questa maggiore reattività sia dovuta ad un valore leggermente più elevato del livello di Fermi, ad una minore capacità di assorbire ossigeno e ad un elevato grado di idrossilazione della superficie (i.e., numero dei gruppi idrossidi sulla superficie). Tuttavia, sono riportate reazioni in cui entrambe le fasi cristalline hanno la stessa fotoreattività o in cui il rutilo ha un'efficienza maggiore. Inoltre, ci sono diversi studi che affermano che il biossido di titanio di fase mista anatasio/rutilo, come il Degussa P25 (80 % anatasio e 20 % rutilo), mostra un'attività fotocatalitica maggiore rispetto alle fasi pure.

In generale, l'attività fotocatalitica del biossido di titanio non può essere razionalizzata solo in funzione del rapporto anatasio/rutilo, ma sembrano giocare un ruolo fondamentale sulla fotoattività anche altre proprietà, quali la mesoporosità ed un'ampia distribuzione della dimensione dei pori.

Esperienza in laboratorio.

L'esperienza prevede la sintesi di nanoparticelle di TiO_2 , la deposizione del materiale ottenuto su di un supporto e un test di attività fotocatalitica.

A. Preparazione del materiale

Il TiO_2 può essere preparato in laboratorio secondo diverse strategie di sintesi. Il metodo utilizzato in questo caso per ragioni di semplicità e di didattica è una precipitazione diretta dell'ossido in ambiente acido a caldo. Il precursore di TiO_2 è il titanio ossicloruro ($TiOCl_2$). Questo composto in soluzione diluita e a caldo non è stabile, libera acido cloridrico (HCl) ed il titanio forma l'ossido insolubile (precipita). Dopo alcuni istanti infatti, a causa della reazione (1), si osserva la precipitazione di una polvere bianca finissima di ossido di titanio.



Il pH della soluzione è controllato mediante l'aggiunta di un volume noto di idrossido d'ammonio (NH_4OH). Le caratteristiche del prodotto di sintesi possono essere controllate mediante l'opportuna scelta della concentrazione del $TiOCl_2$, del pH, della temperatura e del tempo di reazione.

Le polveri sono recuperate per flocculazione e filtrazione, lavate ed essiccate. Successivamente, una piccola quantità di polvere è ridispersa in acqua. La sospensione è deposta su un supporto ed essiccata in stufa.

B. Test fotocatalitico

Sul TiO_2 supportato è deposta una goccia di colorante organico. Il campione è quindi sottoposto a irraggiamento UV, generato da lampada. L'irraggiamento artificiale simula, in maniera accelerata, l'effetto che la radiazione solare avrebbe sul campione per lunghi tempi di esposizione. Gli studenti potranno rilevare nel tempo la variazione di colore associata alla reazione di decomposizione del colorante organico e verificare l'efficienza del campione da loro preparato.

Preparazione di TiO₂

Reagenti

TiOCl₂ 7.5 %

NH₄OH 28%

Tritox

Prima giornata

TiOCl ₂ (g)	NH ₄ OH (g)	H ₂ O (g)	NH ₄ OH (g) Dopo precip
15.82	6.42	77.76	12 ca.

1. Predisporre stativo, piastra riscaldante e pinze di sostegno.
2. Preparare un bicchiere dal 600 ml con circa **300** ml di acqua e portare ad ebollizione sulla piastra.
3. **Indossare guanti e occhiali, operare sempre sotto cappa.**
4. Pesare sulla bilancia tecnica, in un flacone di PP, il TiOCl₂.
5. Aggiungere nella bottiglia, aiutandosi con un becher, H₂O distillata e mescolare.
6. Aggiungere goccia a goccia NH₄OH (posti precedentemente in becher), tappare e mescolare.
7. Inserire l'ancoretta magnetica e poggiare il tappo sul collo del flacone senza stringere.
8. Pinzare il flacone ed immergerlo nell'acqua bollente.
9. Mettere sotto agitazione magnetica. Mantenere l'ebollizione dell'acqua nel bicchiere e controllarne sempre il livello.
10. Dopo **1h** togliere il flacone dal bicchiere e raffreddarlo sotto acqua corrente, dopo aver leggermente serrato il tappo. Attenzione: non spegnere la piastra; mantenere la T d'ebollizione.
11. Aggiungere NH₄OH fino a pH basico e controllare il pH con cartina indicatore.
12. Poggiare il tappo sul collo, pinzare il flacone ed immergere nel bagno bollente sotto agitazione magnetica.
13. Dopo **30 min** spegnere la piastra e lasciare decantare la polvere.

BINOMIO A

14. Prelevare circa 8 ml di dispersione e trasferirli in due provette di PP da centrifuga. Il contenuto sarà oggetto di lavoro nella seconda parte dell'esperienza.

BINOMIO B

15. Filtrare la rimanente dispersione su buchner e lavare con H₂O distillata fino a pH 7. Seccare quindi la polvere ottenuta (aiutandosi eventualmente con acetone) e trasferirla in apposito contenitore.

Seconda giornata

1. Centrifugare per 5 minuti il contenuto delle provette (BINOMIO A).
2. Rimuovere il surnatante, aggiungere 5 ml circa di acqua, disperdere le polveri mediante agitazione e bacchetta di vetro. Centrifugare nuovamente.
3. Ripetere l'operazione precedente fino a pH neutro.
4. Preparare il supporto di vetro con il nastro adesivo.
5. Aggiungere alla pasta di TiO₂ accumulata su fondo di una provetta 1 o 2 gocce di additivo (TRITOX) e mescolare con la bacchetta.
6. Fissare tramite nastro adesivo un vetrino su apposito supporto e depositare con una spatola la pasta di ossido di titanio.
7. Rimuovere il nastro adesivo ed essiccare sotto vuoto per circa 30 min.
8. Depositare sul film di TiO₂ sperimentale una piccola goccia per ogni colorante da testare.
9. Irradiare i supporti con radiazione UV (proteggere gli occhi con occhiali adatti).
10. Osservare l'avanzamento della fotodegradazione ogni 10 minuti.
11. Osservare le differenze di colorazione tra i campioni preparati ed i riferimenti (materiale inerte).