



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXX

COORDINATORE Prof. C.A. BIGNOZZI

**OSSIDAZIONE DI INQUINANTI EMERGENTI SU SUPERFICIE DI
WO₃, E SUPERFICIE MODIFICATA DI WO₃ TRAMITE PROCESSI
FOTOELETTROCATALITICI**

Settore Scientifico Disciplinare CHIM/03

Dottorando

Dott. LONGOBUCCO GELSOMINA

(firma)

Tutore 1

Prof. C.A. BIGNOZZI

(firma)

Tutore 2

Prof.ssa LUISA PASTI

(firma)

Anni 2015/2018

INTRODUZIONE	1
Capitolo 1 Semiconduttori e Fotocatalisi.....	5
1.1 Teoria delle bande.....	5
1.2 Livelli energetici nei semiconduttori.....	7
1.3 Livelli energetici in sistemi semiconduttore-elettrolita.....	11
1.4 Fotocatalisi.....	14
Capitolo 2 Contaminanti Emergenti.....	20
2.1 Contaminanti emergenti e problemi ambientali legati ai farmaci.....	20
2.2 Metodi di rimozione dei contaminanti emergenti.....	22
Capitolo 3 Materiali e molecole target.....	29
3.1 WO ₃	29
3.2 BiVO ₄	33
3.3 Giunzione WO ₃ /BiVO ₄	35
3.4 Zeoliti.....	37
3.5 Zeolite β-25.....	43
3.6 Composti selezionati.....	48
Capitolo 4 L'Adsorbimento.....	51
4.1 Principi generali.....	51
4.2 Isotherme di adsorbimento.	53
4.3 Fattori che influenzano l'adsorbimento	58
4.4 Batch e Breakthrough.....	59
4.5 Adsorbimento su zeoliti.....	60
4.6 Adsorbimento di molecole target su zeolite.....	61
Capitolo 5 Tecniche sperimentali.....	65
5.1 Tecniche cromatografiche.....	65
5.2 Spettrometria di massa.....	67
5.3 Voltammetria a scansione lineare.....	71
5.4 Cronoamperometria.....	74
5.5 Spettroscopia EPR (Electronic Paramagnetic Resonance).....	74
5.6 Efficienza di foto conversione di fotoni in elettroni.....	77
Capitolo 6 Sezione Sperimentale.....	79
6.1 Reagenti chimici ed analiti per misure foto-elettrochimiche.....	79
6.2 Reagenti e materiali per la sintesi degli elettrodi.....	80
6.3 Sintesi della polvere di WO ₃ e preparazione fotoanodi.....	80

6.4	Caratterizzazione di elettrodi di WO_3 in diverse soluzioni elettrolitiche.....	87
6.5	Sintesi $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e preparazione degli elettrodi.....	91
6.6	Esperimenti foto-elettrochimici in Na_2SO_4	95
6.7	Indagini foto-elettrochimici in tamponi fosfato e borato.....	99
6.8	Sintesi e caratterizzazione di elettrodi di $\text{WO}_3/\text{Beta25}$	102
6.9	Scelta della soluzione elettrolitica.....	104
6.10	Scelta del valore di taglio (cut-off).....	106
Capitolo 7 Risultati e discussione.....		109
7.1	ATN e CBZ: Esperimenti di fotocatalisi.....	109
7.2	Esperimenti di foto-elettrocatalisi.....	113
7.3	Analisi EPR.....	115
7.4	Analisi HPLC-MS.....	118
7.5	Degradazione foto-elettrochimica in condizioni reali.....	123
7.6	LEVO e KTP: Esperimenti foto catalitici e foto-elettrochimici.....	125
7.7	Analisi HPLC-MS.....	130
CONCLUSIONI.....		135
BIBLIOGRAFIA.....		137
RINGRAZIAMENTI.....		141

A mia mamma e mio papà

INTRODUZIONE

L'utilizzo di materiali quali i semiconduttori rappresenta uno dei modi più promettenti per utilizzare l'energia solare al fine di generare trasportatori di cariche; infatti ogni fotone assorbito dal semiconduttore porta alla formazione di una coppia di elettroni/buca.

Il primo esperimento foto-elettrochimico è stato riportato da Bequerel nel 1839 quando ha trovato un effetto fotovoltaico illuminando un elettrodo di cloruro d'argento. Questi studi hanno stabilito i primi modelli per la comprensione della natura della distribuzione di carica, della cinetica e dell'energia dei processi di trasferimento di carica attraverso l'interfaccia semiconduttore-liquido.

Nei primi anni settanta, è stata riconosciuta la potenziale applicazione di sistemi foto-elettrochimici alla conversione e allo stoccaggio di energia solare. I sistemi elettrochimici sono in linea di principio applicabili alla conversione dell'energia solare in energia elettrica, nonché alla produzione di un combustibile chimico.

L'elettrolisi fotoelettrica di H₂O attraverso la luce solare è particolarmente attraente in quanto l'idrogeno rappresenta una fonte di energia preziosa ed è più facilmente immagazzinabile dell'elettricità.

Durante la foto-elettrolisi, l'energia radiante viene convertita in energia chimica libera sotto forma di prodotti chimici ad alta energia[1].

Un'importante applicazione di tali reazioni è la mineralizzazione foto-catalitica dei contaminanti organici.

Il requisito principale per immagazzinare l'energia solare è che l'energia dei fotoni incidenti deve essere superiore all'energia di band gap tra la banda di valenza e quella di conduzione del semiconduttore. Quando ciò avviene, un elettrone viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione (vuota), lasciando una lacuna nella banda di valenza. Le specie così generate possono essere utilizzate per guidare reazioni redox in celle foto-elettrochimiche. In particolare, le buche migrano all'interfaccia semiconduttore/soluzione, dove sono in grado di ossidare le molecole organiche in soluzione[2].

Tra i semiconduttori, il WO₃ rappresenta un buon compromesso tra le capacità di catturare la radiazione solare, in quanto esso è capace di catturare fotoni nella regione del visibile fino a 450-480 nm, inoltre possiede livelli energetici idonei a guidare reazioni di ossidazione.

La possibilità di eseguire una decontaminazione foto-elettrolitica dell'acqua in soluzioni acquose diluite è stata raramente considerata. Tuttavia, è un'applicazione di grande

rilevanza nel quadro della trattazione delle risorse idriche, degli ecosistemi e di acqua in generale.

L'acqua, infatti, è un bene comune fondamentale per la vita. Nei prossimi decenni ne è stato previsto un aumento della domanda a causa della scarsità di risorse idriche. Secondo le previsioni del gruppo consultivo sulla ricerca agricola internazionale (CGIAR), 2,7 miliardi di persone vivranno in regioni scarse di acqua per l'anno 2025.

Le acque di superficie e sotterranee sono le principali risorse rinnovabili e sostenibili per la produzione di acqua potabile in tutto il mondo. Tuttavia la ricerca sta documentando con crescente frequenza che molti costituenti chimici, che non sono stati considerati storicamente come contaminanti, sono presenti non solo nelle acque di scarico, ma anche in quelle naturali a causa dello smaltimento delle acque reflue direttamente nei fiumi.

L'aumento dell'industrializzazione ed in parallelo l'incremento della popolazione mondiale, in particolare nei paesi con scarse riserve di acqua, rendono necessario il riutilizzo delle acque reflue, pratica che, tuttavia, non è senza inconvenienti. Essa porta a potenziali rischi per la salute a causa della presenza di inquinanti organici altamente tossici, in particolare dei cosiddetti contaminanti emergenti (CECs).

I contaminanti emergenti (CECs: contaminants of emerging concern) sono stati definiti dall'United States Geological Survey (USGS) come "sostanze, naturali o di sintesi, unitamente ai microrganismi che non sono ancora inclusi in programmi routinari di monitoraggio e che possono essere candidati ad essere in futuro regolamentati in base alla loro sospetta (eco) tossicità ed ai loro potenziali effetti sulla salute umana". Molti di questi, sono sostanze utilizzate quotidianamente nelle attività umane e che possono avere molteplici impieghi. Poiché i CECs sono numerosi e chimicamente diversi, essi vengono classificati in base al loro principale impiego come ad esempio: farmaci, prodotti per la cura e l'igiene personale, pesticidi, ritardanti di fiamma etc. Proprio a causa del loro largo impiego e alla loro scarsa rimozione da parte di impianti di trattamento convenzionali essi sono ritrovati nei corpi idrici che ricevono gli effluenti di questi impianti. Altre sorgenti di contaminazione ambientale da CECs sono gli effluenti industriali, acque di percolazione di discariche, effluenti di allevamenti zootecnici in cui possono essere utilizzati farmaci a scopo veterinario.

Data la pleora di composti che appartengono alla categoria dei CECs, non sono disponibili per tutti i composti, studi sui loro effetti sulla salute umana e sugli ecosistemi così come il loro comportamento e destino nei diversi comparti ambientali. Per alcune sostanze ad attività farmacologica tuttavia è già stato riportato che anche un'esposizione a bassi livelli

di concentrazione può avere effetti avversi sul biota, in particolare per quanto riguarda antibiotici, distruttori endocrini e sostanze psicotrope. Generalmente i CECs vengono ritrovate nelle acque naturali a concentrazioni molto basse dell'ordine dei ng/L, al massimo qualche µg/L, e pertanto sono anche indicati come microinquinanti.

Alcuni di questi contaminanti possono inoltre essere presenti nell'acqua potabile, poiché è noto che molte di queste sostanze non sono efficacemente rimosse con i metodi di depurazione tradizionali [5] e non si possono escludere effetti sulla salute dell'uomo derivanti da dall'esposizione cronica a questa contaminazione. Per queste ragioni la comunità scientifica sta dedicando particolare attenzione a nuove tecnologie in grado di ridurre efficacemente i CECs.

In questo contesto, si inserisce il presente lavoro di tesi che è rivolto allo studio di metodologie di ossidazione avanzata per la rimozione di contaminanti emergenti (in particolare farmaci). In particolare la metodologia proposta impiega fotocatalizzatori e nello specifico triossido di tungsteno (WO_3) e non fa uso di sostanze ossidanti quali ozono o perossido di idrogeno. L'impiego di fotocatalizzatori è vantaggioso per l'ambiente in quanto riduce l'immissione di ossidanti chimici che a loro volta possono dar luogo a processi ambientali indesiderati.

Nel caso specifico sono stati studiati processi foto-degradativi ad opera di elettrodi costituiti da film sottili nanostrutturati di WO_3 , giunzioni $WO_3/BiVO_4$ ed elettrodi di WO_3 modificati con materiale zeolitico di tipo Beta25, nei confronti di molecole target quali atenololo, carbamazepina, ketoprofene e levofloxacina.

I primi esperimenti sono stati effettuati in sola foto-catalisi, evidenziandone l'efficienza del processo. Le prestazioni risultano essere migliorate se si utilizza la combinazione foto-elettrochimica, mediante l'applicazione di opportuni potenziali esterni. In quest'ultimo caso, infatti, per le molecole si è arrivati ad ottenere la completa mineralizzazione.

Sono state usate due tipologie di elettrodi; uno di tipo colloidale e l'altro di tipo anodico, non evidenziandone differenze sostanziali nei processi foto-degradativi.

Interessante è stato il caso del ketoprofene, infatti, il solo processo foto-catalitico ad opera del solo WO_3 è risultato inefficace, necessitando di una sinergia foto-elettrochimica. Per poter, quindi, migliorarne il processo è stata utilizzata una giunzione di tipo $WO_3/BiVO_4$. In questo modo, infatti, è possibile ampliare lo spettro di assorbimento della radiazione solare e migliorare la separazione di carica delle specie foto-generate[7].

Parallelamente, la superficie degli elettrodi colloidali di WO_3 è stata ulteriormente modificata utilizzando la zeolite di tipo Beta25. In questo modo, le molecole target

possono penetrare (tramite processo di adsorbimento) nei pori fino a venire in contatto con la superficie attiva del catalizzatore. Questa strategia permette di far interagire quella tipologia di molecole che altrimenti non interagirebbe con il foto-catalizzatore, iniziando il processo foto-degradativo.

I risultati si sono dimostrati interessanti per una futura applicazione in aggiunta ai trattamenti tradizionali.

Capitolo 1: SEMICONDUTTORI E FOTOCATALISI

1.1 Teoria delle bande

Quando due o più atomi inizialmente isolati si avvicinano a distanza di legame, gli orbitali dello strato di valenza di ciascuno di essi iniziano a sovrapporsi, dando origine ad orbitali in numero uguale agli orbitali atomici interagenti.

Nel caso in cui N atomi isolati si avvicinino ad una distanza tale da formare un corpo solido in condizioni ordinarie si formeranno N stati, la cui separazione energetica decresce all'aumentare di N . Si ha così la costituzione di un continuo di livelli energetici elettronici che prende il nome di banda.

Gli orbitali di valenza vanno a costituire la cosiddetta banda di valenza, parzialmente o completamente riempita, mentre la sovrapposizione di orbitali ad energia maggiore determina la formazione della banda di conduzione, parzialmente riempita o vuota. È la presenza di orbitali vuoti nella banda di conduzione o in quella di valenza se parzialmente riempita, a consentire il movimento degli elettroni in presenza di un campo elettrico esterno.

Quando la differenza in energia tra livelli contigui (band gap) è molto piccola, è sufficiente una piccola energia per promuovere gli elettroni alla banda di conduzione, ed il solido si comporterà come un conduttore (fig. 1.1c). Se il band gap tra banda di valenza e banda di conduzione è molto maggiore dell'energia termica media sarà necessaria un'energia elevata per promuovere elettroni alla banda di conduzione, ed il solido agirà da isolante poiché la banda di conduzione rimarrà sostanzialmente vuota (fig. 1.1a). Quando la separazione energetica tra le due bande è maggiore dell'energia termica, ma il band gap è sostanzialmente inferiore a quello di un isolante, esisterà la possibilità di eccitazione di un numero di elettroni di valenza relativamente modesto e solo pochi elettroni, promossi alla banda di conduzione potranno muoversi liberamente sotto l'azione di un campo elettrico. Il solido mostrerà in questo caso una conducibilità elettrica intermedia tra un isolante e un conduttore ed è definito semiconduttore (fig. 1.1b).

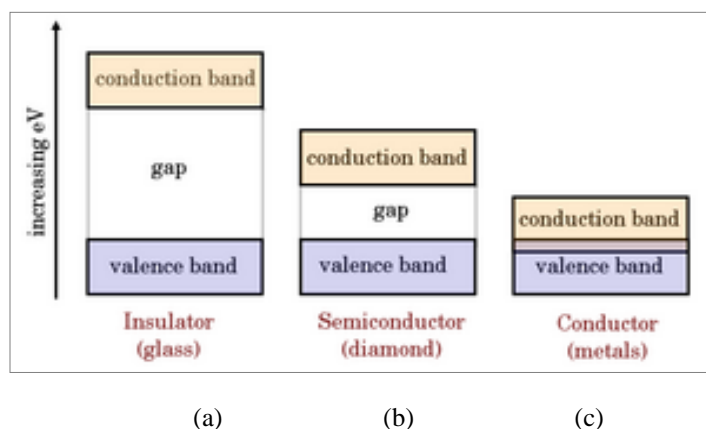


Figura 1.1: Rappresentazione dei livelli di energia elettronica in un solido in termini di teoria delle bande per un isolante (a), un semiconduttore (b), conduttore (c).

La presenza di impurezze ed imperfezioni nel reticolo cristallino di un semiconduttore può rendere inadatto il modello presentato precedentemente. La presenza di elettroni o buche in livelli localizzati nel band gap possono far perdere le caratteristiche di delocalizzazione al semiconduttore. Questo processo è detto drogaggio (*doping*) del semiconduttore. La presenza di atomi ricchi di elettroni all'interno del reticolo porta a un sovrannumero di elettroni causando la costituzione di livelli energetici in prossimità della banda di conduzione. Il *band gap* è tale che gli elettroni presenti in questi livelli possono essere promossi alla banda di conduzione con l'energia termica presente a temperatura ambiente. In questo tipo di semiconduttori, definiti di tipo *n*, i portatori di carica di maggioranza sono gli elettroni mentre le buche sono i trasportatori minoritari. Se viceversa il semiconduttore viene dopato con atomi poveri di elettroni, in ciascuna posizione occupata dall'impurezza vi sarà un elettrone in meno rispetto al numero richiesto per la formazione dei legami normalmente richiesti dal reticolo. Questo corrisponde alla creazione di stati con un'energia di poco superiore alla banda di valenza in grado di accettare elettroni da quest'ultima a temperatura ambiente. Le lacune prodotte nella banda di valenza sono i portatori di carica principali ed il semiconduttore è definito di tipo *p*. Esistono semiconduttori che spontaneamente si presentano come di tipo *n* o *p* anche senza la presenza di un dopante, questi vengono detti intrinseci. Un esempio di semiconduttore di tipo *n* intrinseco è il TiO_2 che, anche se non dopato, presenta difetti di reticolo e stati superficiali (es. Ti^{3+}) che fungono da livelli donatori. Il numero delle cariche mobili comunque generalmente è assai modesto. Altri esempi di semiconduttori intrinseci *n* sono forniti da ZnO , V_2O_5 e MoO_3 mentre appartengono al tipo *p* Cu_2O , NiO e Cr_2O_3 .

1.2 Livelli energetici nei semiconduttori

In un semiconduttore la distribuzione dei livelli energetici è collegata alla presenza di una struttura a bande. Per poter utilizzare al meglio questi materiali è necessario valutare con precisione l'energia della banda di conduzione (EC) e di valenza (EV).

La funzione di Fermi f descrive la probabilità che un livello di energia E sia occupato da un elettrone:

$$f = \frac{1}{\left[1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) \right]} \quad (1.1)$$

Dove:

- E_f rappresenta l'energia del livello di Fermi
- k rappresenta la costante di Boltzmann
- T rappresenta la temperatura
-

Per $T > 0$ il livello di Fermi è quindi il livello energetico avente una probabilità esattamente uguale ad $\frac{1}{2}$ di essere popolato (figura 1.2), tale probabilità decresce rapidamente per livelli di $E > E_f$, mentre cresce rapidamente per livelli ad $E < E_f$.

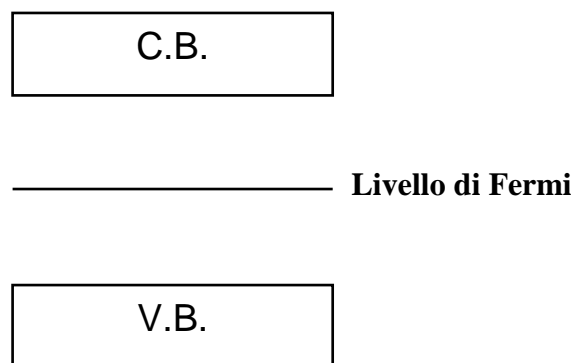


Figura 1.2: Livello di Fermi in un semiconduttore non drogato

L'energia di Fermi, da un punto di vista elettrochimico, rappresenta il potenziale elettrochimico degli elettroni del solido ed è:

$$E_F = \frac{(E_C + E_V)}{2} + \frac{KT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (1.2)$$

Dove:

- N_V rappresenta la densità effettiva dei livelli energetici della banda di valenza
- N_C rappresenta la densità effettiva dei livelli energetici della banda di conduzione.

La posizione del livello di Fermi rispetto alle bande del solido, porta a distinguere se un materiale è conduttore, isolante o semiconduttore. Se il livello (E_f) va a posizionarsi in una regione caratterizzata da un elevato stato di occupazione il materiale è un metallo o un conduttore ohmico.

Per quanto riguarda i semiconduttori estrinseci, è invece necessario distinguere tra semiconduttori di tipo n e di tipo p:

- nei semiconduttori di tipo n il livello di Fermi si trova a metà strada tra il livello energetico introdotto dal drogante e la banda di conduzione, risulterà perciò essere molto più vicino alla banda di conduzione che non a quella di valenza (figura 1.3):

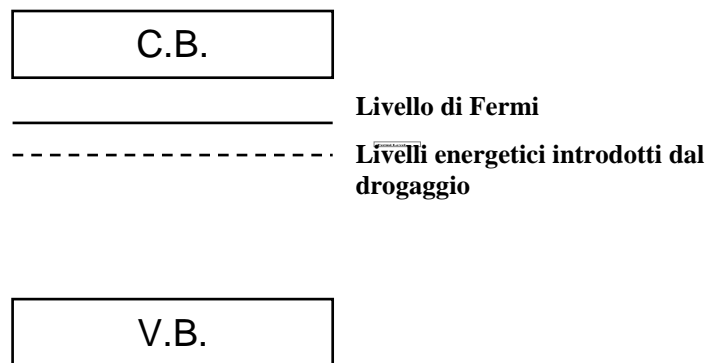


Figura 1.3: Livello di Fermi in un semiconduttore drogato di tipo n

- nei semiconduttori di tipo p il livello di Fermi si trova a metà strada tra il livello energetico introdotto dal drogante e la banda di valenza, in questo caso, perciò, risulterà essere molto più vicino alla banda di valenza che non a quella di conduzione:

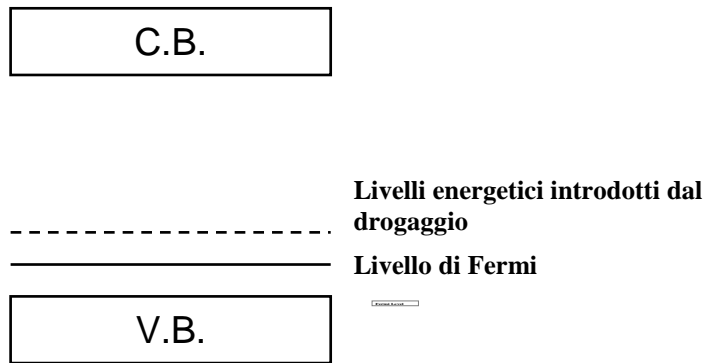


Figura 1.4: Livello di Fermi in un semiconduttore drogato di tipo p

Al buio, in condizioni di equilibrio termico, il potenziale elettrochimico dell'elettrone (μ_{e^-}) risulta essere uguale a quello della lacuna (μ_{h^+}) e corrisponde al livello di Fermi del solido. Questa situazione per un semiconduttore di tipo n è illustrata in Figura 1.5 a). La posizione del livello di Fermi rispetto ai limiti delle bande (*band edges*, EC ed EV) è data dalle seguenti equazioni:

$$E_f = \mu_{e^-} = E_c + kT \ln \frac{n}{N_c} \quad (1.3)$$

$$E_f = \mu_{h^+} = E_v - kT \ln \frac{p}{N_v} \quad (1.4)$$

Dove:

- n rappresenta la densità o concentrazione degli elettroni
- p rappresenta la densità o concentrazione delle lacune

Sotto illuminazione, il sistema si allontana dall'equilibrio ed il potenziale chimico dell'elettrone risulta diverso da quello della lacuna in quanto diverso è l'intorno chimico nel quale vengono a trovarsi elettrone e lacuna: gli elettroni passano nella banda di conduzione, e vengono a trovarsi in una zona dove predominano le cariche negative, mentre le lacune formatesi nella banda di valenza vengono a trovarsi immerse in una zona dove predominano le cariche positive. Ne consegue che il livello di Fermi viene scisso in due livelli detti di quasi-Fermi, uno per l'elettrone ed uno per la lacuna (Figura 1.5 b).

a) dark conditions

b) irradiation conditions

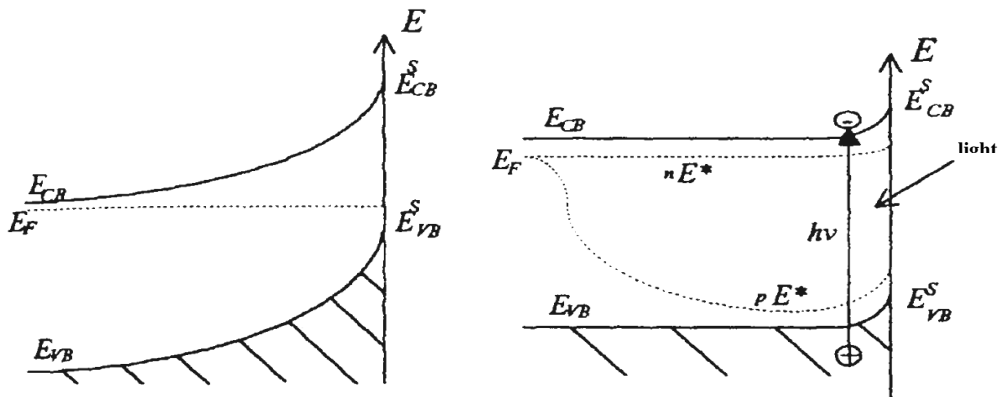


Figura 1.5: Livelli a) di Fermi e b) di quasi-Fermi in un semiconduttore di tipo n

Il lavoro massimo che può essere fatto da una coppia elettrone-lacuna è dato dalla seguente equazione:

$$W = \mu_{e^-} - \mu_{h^+} = \text{foto-vtaggio} \times e \quad (1.5)$$

dove e rappresenta la carica dell'elettrone.

Per esprimere il potenziale chimico si utilizzano le seguenti equazioni:

$$\mu_{e^-} = E_C + kT \ln \frac{n^*}{N_C} \quad (1.6)$$

$$\mu_{h^+} = E_V - kT \ln \frac{p^*}{N_V} \quad (1.7)$$

Dove:

- n^* rappresenta la concentrazione di non equilibrio degli elettroni dipendente dall'intensità della luce incidente
- p^* rappresenta la concentrazione di non equilibrio delle lacune dipendente dall'intensità della luce incidente

Poiché a bassi valori di I (intensità della luce incidente), quando la transizione ottica è lontana dalla saturazione, la concentrazione di lacune (p^*) e di elettroni (n^*) è proporzionale ad I , dalle equazioni suddette segue che w ed il fotovoltaggio di circuito aperto aumentano con $\ln I$.

1.3 Livelli energetici in sistemi semiconduttore-elettrolita

Ponendo un semiconduttore a contatto con un sistema redox disciolto in una soluzione elettrolitica, l'equilibrio viene raggiunto quando il potenziale elettrochimico risulta essere costante in tutto il sistema, ovvero, quando i livelli di Fermi del solido e del sistema redox sono uguali Fig. 1.6:

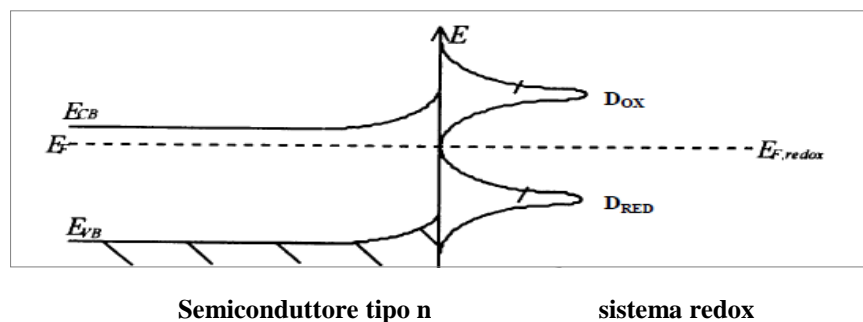


Figura 1.6: Distribuzione dei livelli energetici di un semiconduttore di tipo n e di un sistema redox

Per raggiungere l'equilibrio, gli elettroni attraversano l'interfaccia semiconduttore elettrolita e questo avviene finché persiste una differenza di potenziale all'interfaccia tra le due fasi, in altre parole, fino a quando i livelli di Fermi sono diversi. Trascurando per ora ogni adsorbimento di ioni o altre molecole sulla superficie del semiconduttore, ed ogni interazione elettrostatica che possa determinare potenziali di contatto tra le due fasi, la differenza di potenziale è data da:

$$eU = \mu_{e\text{-semiconductor}} - \mu_{e\text{-redox}} \quad (1.8)$$

Dove:

- e rappresenta la carica dell'elettrone
- U rappresenta la differenza di potenziale tra le due fasi

In realtà, quando un semiconduttore è posto a contatto con un elettrolita, si possono verificare interazioni di varia natura, come l'assorbimento di ioni o molecole, la

formazione di veri e propri legami o semplici interazioni elettrostatiche. Le particelle che si trovano nelle vicinanze dell'interfaccia elettrolita-semiconduttore non risentiranno più di un uguale intorno in tutte le direzioni, così la sommatoria delle forze agenti su uno ione o una molecola possono essere diverse da zero. In questo modo, all'interfaccia elettrolita-semiconduttore, si ha la formazione di un doppio strato di cariche detto *doppio strato di Helmholtz* che determina una differenza di potenziale U_H (figura 1.7). Questa differenza di potenziale non ha valori particolarmente elevati ma, essendo lo spessore dell'interfaccia estremamente piccolo, si avrà un gradiente di potenziale elettrico molto intenso. Si definisce *strato interno di Helmholtz* (IHP) la porzione di soluzione a diretto contatto con l'elettrodo, essa è costituita da molecole di solvente che, a volte, possono dare spazio a ioni o molecole che vengono adsorbiti sull'elettrodo. Gli ioni solvatati invece si trovano a una distanza maggiore rispetto all'IHP e questo strato è definito come *strato esterno di Helmholtz* (OHP). Allo strato esterno di Helmholtz segue lo *strato diffuso* o *strato di Gouy-Chapman*. In tale regione gli ioni continuano ad avvertire l'attrazione elettrostatica da parte della superficie elettrodica, ma sono parzialmente schermati dallo OHP ed il contributo della forza di agitazione termica determina una caduta esponenziale del potenziale elettrico.

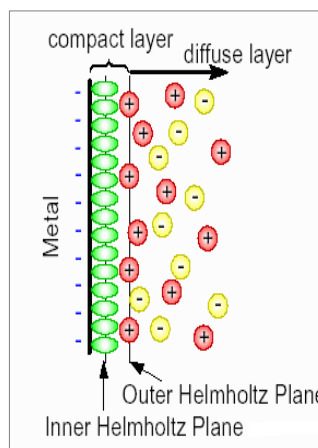


Figura 1.7: Schema dell'interfaccia elettrolita-semiconduttore

La conseguente variazione del potenziale elettrico $V_B(x)$ all'interno del semiconduttore al variare della distanza x dalla superficie, è espressa, secondo la trattazione di Garrett e Brattain dalla seguente equazione[5]:

$$V_B(x) = V_S e^{-\lambda x} \quad (1.9)$$

$$\chi = (8\pi n e^2 / \epsilon k T)^{1/2} \quad (1.10)$$

Dove:

- V_s rappresenta il potenziale sulla superficie del semiconduttore
- n è la concentrazione degli elettroni nel corpo del semiconduttore
- e è la carica di un elettrone
- ϵ è la costante dielettrica del solvente in cui è disciolto l'elettrolita
- χ^{-1} è una costante e rappresenta la misura dello spessore dello spazio di carica all'interno del semiconduttore

Questa relazione vale sia per la banda di conduzione che per la banda di valenza. Risulta interessante notare che, nel bulk del semiconduttore, E_c corrisponde a $V_B(x) \times e$.

L'energia degli elettroni nello spazio di carica è dunque data dalla somma dell'energia dovuta alla struttura intrinseca della banda e dell'energia dovuta alla deviazione del potenziale interno del semiconduttore dal suo valore di superficie. Vicino alla superficie si ha un piegamento delle bande verso l'alto o verso il basso, in base al valore del segno della carica ionica nella soluzione elettrolitica e alle caratteristiche del semiconduttore (di tipo n o p). Quindi, per un semiconduttore di tipo n , a contatto con un elettrolita, si possono avere quattro diverse situazioni, come illustrato dalla Fig. 1.8:

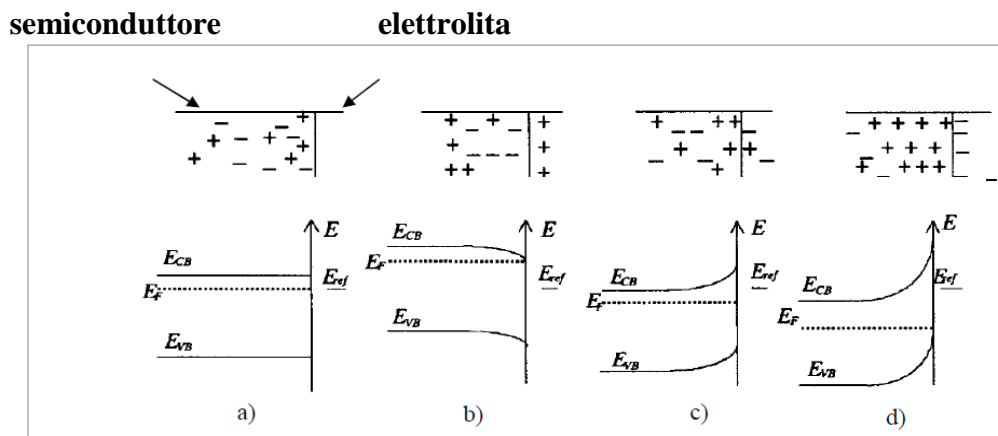


Figura 1.8: Formazione dello spazio di carica all'interfaccia semiconduttore tipo n – elettrolita
 situazione di banda piatta b) strato di accumulazione c) strato di impoverimento d) strato di inversione

Se i trasportatori di carica maggioritari sono estratti in quantità estremamente elevate (per esempio elettroni per un semiconduttore di tipo n), in misura tale da portare al parziale svuotamento non solo della banda di conduzione ma anche della banda di valenza si avrà la

formazione di un semiconduttore di tipo p alla superficie e di tipo n nel bulk. Si parla, in questo caso, di **strato di inversione**. L'applicazione di potenziali fortemente positivi nei semiconduttori di tipo n può portare alla formazione di uno strato di svuotamento o di inversione, mentre per il p sarà dovuto all'applicazione di potenziali fortemente negativi.

La modifica dello strato di carica spaziale tramite l'applicazione di un certo potenziale applicato al semiconduttore fino all'assenza di accumulo di cariche su entrambi i lati dell'interfaccia porta all'annullamento del *band bending*, tale potenziale prende il nome di *potenziale di flat band* (E_{fb}). Questo potenziale coinciderà con buona approssimazione al livello di Fermi che a sua volta, in assenza di *band bending*, approssimerà la soglia energetica inferiore della banda di conduzione in un semiconduttore di tipo n , mentre descriverà la posizione superiore della banda di valenza in un semiconduttore di tipo p .

La relazione tra E_{fb} e E_{cb} per semiconduttori poco drogati è:

$$E_{cb} = E_{fb} - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right) \quad (1.11)$$

Dove:

- N_D è il numero di donatori
- N_c è la densità degli stati al fondo della banda di conduzione

1.4 Fotocatalisi

In generale le reazioni catalitiche implicano l'uso di catalizzatori. Questi sono composti chimici capaci di abbassare l'energia di attivazione delle reazioni cineticamente sfavorite. Il catalizzatore è in grado di aumentare la velocità delle reazioni e alla fine di essa questo deve essere facilmente recuperabile.

Il termine "fotocatalisi" indica un processo catalitico iniziato dalla luce, naturale o artificiale. Gli elementi che prendono parte a questo processo sono: un substrato (cioè una molecola organica o inorganica che subisce una trasformazione chimica) e un fotocatalizzatore. Il substrato è trasparente nell'intervallo di lunghezze d'onda impiegato, infatti la radiazione luminosa incidente è assorbita dal fotocatalizzatore, che passa ad uno stato elettronicamente eccitato[6]. Attraverso l'irradiazione il fotocatalizzatore può generare reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre alcune molecole.

La fotocatalisi si può distinguere in omogenea ed eterogenea. Nel primo caso catalizzatore e reagenti si trovano nella stessa fase. In questo modo il catalizzatore è distribuito

uniformante. Nel secondo caso essi prendono parte alla reazione in fasi differenti: il catalizzatore è generalmente un solido e quindi supportato, mentre i reagenti sono allo stato liquido o gassoso. Contrariamente al primo caso, nella catalisi eterogenea il catalizzatore non è uniformemente distribuito ma presenta il vantaggio dell'essere facilmente recuperato.

Il processo fotocatalitico ha il via quando il fotocatalizzatore assorbe una quantità di energia sufficiente superiore al gap tra banda di valenza e banda di conduzione, così facendo, un elettrone è promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione lasciando una lacuna (h^+) nella banda di valenza e un eccesso di carica negativa (e^-) nella banda di conduzione. Si modifica così la sua struttura molecolare formando una coppia elettrone-lacuna che porta a uno squilibrio elettronico. Per i materiali conduttori come i metalli, questa coppia elettrone-lacuna ricombina immediatamente, mentre nei semiconduttori le coppie perdurano più a lungo. La lacuna e l'elettrone che si sono creati migrano sulla superficie delle particelle del fotocatalizzatore e iniziano delle reazioni redox in presenza di ossigeno, di aria e di acqua, permettendo al semiconduttore di recuperare il suo equilibrio elettronico. Da queste reazioni redox si formano dei radicali OH^\bullet che reagiscono con i composti organici assorbiti o depositati sulla superficie del foto-catalizzatore.

Nella seguente figura è mostrato uno schema del processo fotocatalitico:

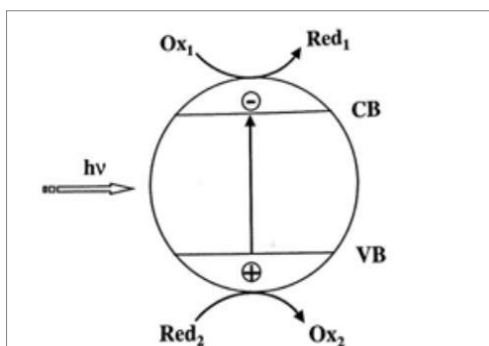


Figura 1.9: Schema del meccanismo di fotocatalisi che si esplica su una particella illuminata quando entra a contatto con un sistema redox: l'agente ossidante Ox_1 è l'ossigeno o l'acqua e l'agente riducente è un substrato organico

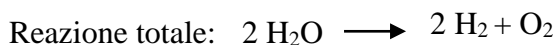
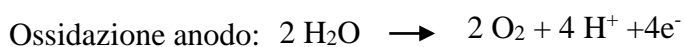
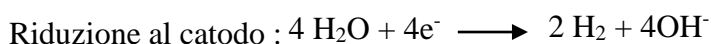
Questo sistema equivale ad un sistema elettrochimico a circuito aperto dove il processo di riduzione è a carico degli elettroni, mentre quello di ossidazione è a carico delle buche. Successivamente, l'ossidazione avviene all'interfaccia solido-liquido. È possibile identificare due tipi di processo: l'ossidazione diretta, che prevede l'interazione diretta tra la buca foto generata e la specie in esame. Il secondo processo è l'ossidazione indiretta

dove si ha l'interazione tra la buca e il gruppo ossidrilico, con formazione di OH radicali capaci di iniziare la reazione di ossidazione.

Tuttavia, se le cariche non sono intercettate da una specie adsorbita o se questa specie non ha il giusto potenziale di ossidazione/riduzione, le coppie elettrone-buca ricombinano, rilasciando l'energia acquisita sotto forma di luce o calore[7].

Affinché si abbia un efficiente processo di trasferimento di carica sulla superficie del catalizzatore, la ricombinazione della coppia elettrone-buca fotogenerata deve essere la più lenta possibile. La presenza di una specie che intrappoli una delle due cariche rallenta il processo di ricombinazione, allungando generalmente il tempo di vita della carica non intrappolata. La presenza di una specie che intrappoli una delle due cariche rallenta il processo di ricombinazione, allungando generalmente il tempo di vita della carica non intrappolata. Inoltre la capacità del semiconduttore di trasferire gli elettroni fotoeccitati alle specie adsorbite sulla superficie dipende dalla posizione energetica delle bande del semiconduttore stesso e dal potenziale redox delle specie adsorbite. Il potenziale di riduzione dell'accettore di elettroni deve essere più positivo (più basso in energia) della posizione della banda di conduzione del semiconduttore. Al contrario il potenziale di riduzione del donatore deve essere più negativo (più alto in energia) della posizione della banda di valenza del semiconduttore in modo che possa donare un elettrone alla buca vacante.

Nel caso in cui si lavori in matrici acquose il donatore è l'acqua e il processo a cui si va incontro è la fotoelettrolisi dell'acqua, riportata nelle seguenti equazioni:



Il comune meccanismo di fotoelettrolisi mediata da un semiconduttore è riportato in figura 1.9. Si può osservare come il potenziale della banda di valenza (VB) debba essere più positivo del potenziale di ossidazione dell'acqua per produrre ossigeno, mentre la banda di conduzione (CB) deve trovarsi a potenziali più negativi se confrontata con il potenziale di riduzione dell'acqua per consentire la produzione di idrogeno senza applicazione di *bias*.

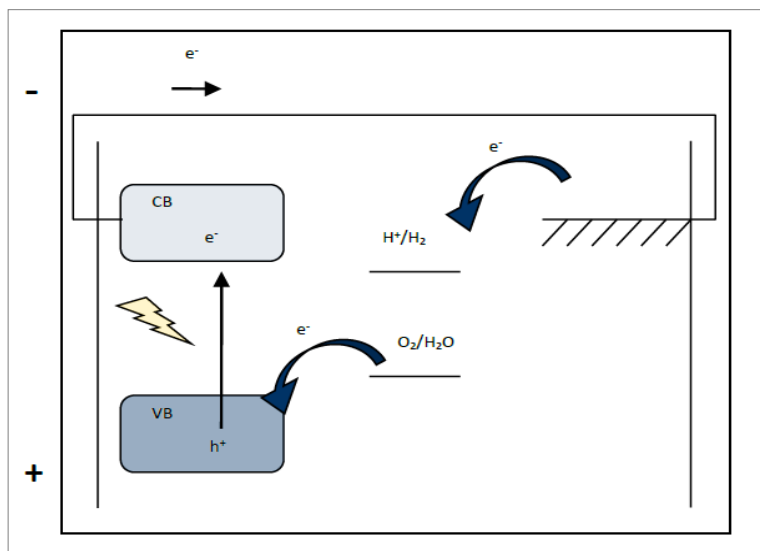


Figura 1.10: Diagramma dei livelli energetici in una cella foto elettrolitica composta da un semiconduttore di tipo n (anodo) e un metallo (catodo).

Tale situazione purtroppo non si verifica esattamente per tutti i semiconduttori, molti infatti dei semiconduttori che presentano un gap sufficientemente ampio hanno un livello energetico delle bande sfavorevole per i processi di ossidazione o riduzione dell'acqua e in tali circostanze è necessario fornire un *bias* di potenziale esterno.

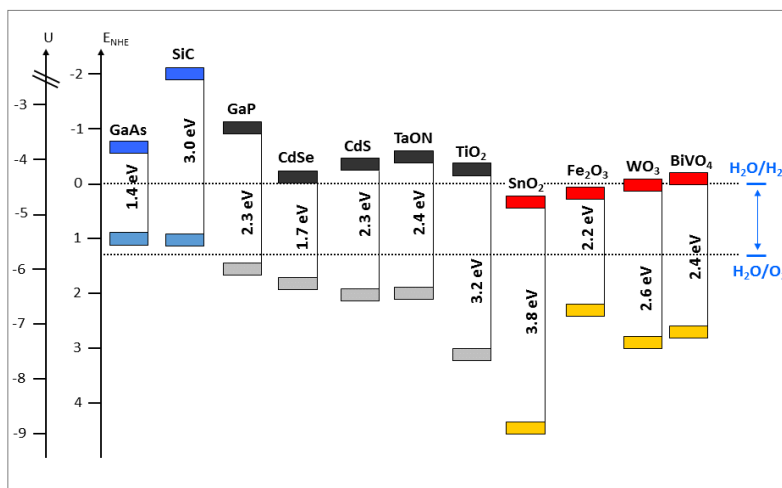


Figura 1.11: Valori di band gap di diversi semiconduttori

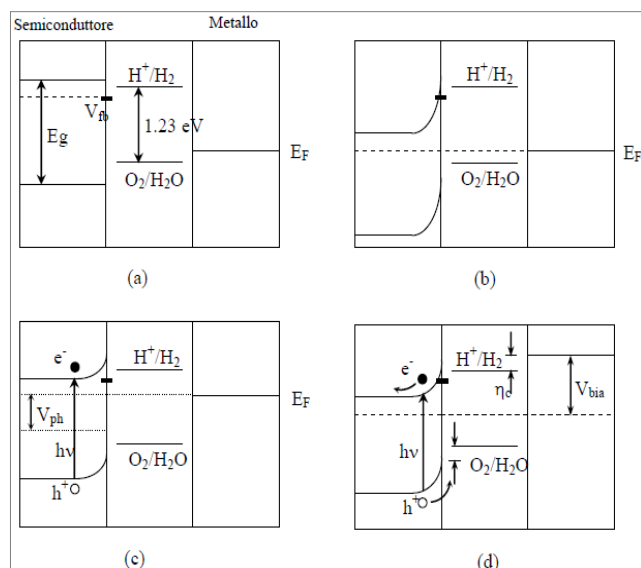


Figura 1.12: diagramma dei livelli energetici per una foto-elettrolisi semiconduttore metallo
a) nessun contatto, b) equilibrio al buio c) irradiazione intensa d) irradiazione intensa con *bias* anodico

La figura 1.12a mostra la situazione del semiconduttore, dell'elettrolita e del metallo prima che la doppia giunzione sia stabilita. Il livello di Fermi nell'elettrolita è indefinito e dipende dalla concentrazione iniziale relativa di H_2 e O_2 in soluzione. La figura 1.12b mostra la situazione di equilibrio al buio una volta che il semiconduttore e il metallo sono posti in contatto con l'elettrolita e uno strato di impoverimento (*depletion layer*) si è formato vicino alla superficie del semiconduttore. I livelli di Fermi delle tre fasi si equilibrano originando il piegamento delle bande nel semiconduttore. Quando il semiconduttore viene irradiato con fotoni di energia corrispondente al band-gap, si crea una coppia elettrone-buca e il livello di Fermi nel semiconduttore si sposta verso il potenziale di banda piatta V_{fb} di una quantità V_{ph} che è il foto-potenziale generato. Il valore massimo che il livello di Fermi può raggiungere nel semiconduttore è il potenziale di banda piatta V_{fb} che, nel caso mostrato, è più basso rispetto alla coppia redox H^+/H_2 , un caso comune con molti ossidi metallici. Questo significa che, anche sotto forte irraggiamento luminoso, lo svolgimento di idrogeno non può avvenire all'elettrodo metallico (figura 1.12c). Affinché abbia luogo l'evoluzione di idrogeno occorre applicare un bias positivo all'elettrodo semiconduttore come mostrato in figura 1.12d, questo bias, che è fornito da una qualsiasi fonte esterna di voltaggio, deve inoltre essere sufficiente a compensare le sovratensioni catodica (η_c) e anodica (η_a) allo scopo di sostenere il flusso di corrente.

Al di là dei requisiti puramente termodinamici, che valutano la possibilità energetica di effettuare il processo che ci siamo prefissati, esistono parametri cinetici che determinano l'efficienza del sistema, ovvero la qualità (il Fill Factor) della caratteristica corrente tensione della cella e la densità di corrente massima raggiungibile. Tali caratteristiche sono funzione dell'efficienza di separazione di carica, del tempo di vita della coppia elettrone-buca, della mobilità elettronica, della conducibilità del materiale e delle proprietà catalitiche (reattività superficiale) della superficie nei confronti della reazione di interesse. Tali proprietà sono condizionate quindi da fattori intrinseci al materiale o connaturati alla sua metodologia preparativa e sono determinate anche dalla presenza di stati superficiali, dall'area di contatto con l'elettrolita, e dalla concentrazione superficiale di siti attivi nei confronti dell'adsorbimento di reagenti o intermedi di reazione. Queste proprietà possono essere massimizzate attraverso la formazione di una giunzione di tipo *n-n*. In una cella tandem due semiconduttori di tipo *n* con diverso band-gap vengono posti in contatto tra di loro. Affinchè la giunzione sia efficace è necessario che i livelli energetici delle bande di valenza e conduzione del semiconduttore più esterno siano superiori a quelli del più interno, come nello schema sottostante (figura 1.13). Si noti che non è indispensabile la simultanea eccitazione dei due materiali per avere il trasferimento elettronico, ma soltanto l'eccitazione del semiconduttore a gap inferiore. Diversamente, la corrente elettrica sarebbe sempre limitata dal materiale a gap più alto e non si avrebbe alcun vantaggio pratico dalla costituzione della giunzione ai fini della produzione di foto corrente. Attraverso l'introduzione dell'opportuno gradiente energetico tra i due materiali di tipo *n* si limita quindi la ricombinazione elettrone-buca nel semiconduttore sensibilizzante, confinando i portatori di carica in due fasi distinte e favorendo così l'accumulo delle buche alla superficie del materiale esposto all'elettrolita.

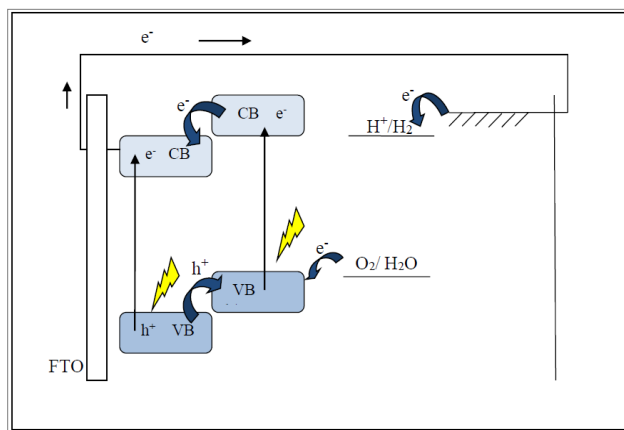


Figura 1.13: Diagramma dei livelli energetici per una cella tandem di tipo *n-n*.

Capitolo 2: CONTAMINANTI EMERGENTI

2.1 Contaminanti emergenti e problemi ambientali legati ai farmaci

I contaminanti emergenti, o *Contaminants of Emerging Concern* (CECs) comprendono un ampio spettro di prodotti come farmaci, prodotti ad uso personale (deodoranti, profumi, cosmetici), ormoni, steroidi, prodotti chimici industriali, pesticidi, distruttori endocrini, droghe e molti altri composti. La loro bassa concentrazione e diversità li rende difficilmente eliminabili.

Questi inquinanti possono essere riscontrati nelle acque con concentrazioni di pochi ng/L a pochi µg/L[8].

Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), sono stati riscontrati con frequenze elevate in acque fognarie, nelle acque superficiali di fiumi e nelle acque di falda e potabili, a diversi livelli di concentrazione. Alcuni di questi possono essere causa di danni ecologici, come i distruttori endocrini [9-11] e lo sviluppo della resistenza antimicrobica[12].

La principale esposizione a questi composti, sia per gli esseri umani che per gli animali, è la loro ingestione. Questo comporta un bioaccumulo e biomagnificazione in particolar modo per quelle specie che occupano il livello superiore della catena alimentare: tutti bevono, cucinano e si lavano con l'acqua. Nel caso di pesci che mangiano uccelli e mammiferi marini, ad esempio, sono state riscontrate concentrazioni di inquinanti organico persistenti (POPs)[13].

Molti studi hanno evidenziato e riportato le prove in termini di anomalie osservate negli organismi acquatici come i tessuti riproduttivi disorganizzati e gli anormali rapporti di estrogeni e testosterone negli alligatori giovanili nel lago Apopka, Florida[3], anomalie sessuali nei pesci nei pressi delle acque reflue e degli impianti di trattamento delle acque reflue o di scarichi[4].

Gli effetti dei contaminanti emergenti verso gli animali sono ben documentati, anche se gli effetti diretti sull'uomo sono ancora in discussione e richiedono ulteriori studi[14,15]. Tuttavia, alcuni studi suggeriscono che l'effetto delle esposizioni dei contaminanti emergenti sulla salute umana includa una diminuzione del numero di spermatozoi maschili, un aumento del cancro del testicolo, della prostata, dell'ovaio e del seno e delle malattie riproduttive[16].

I contaminanti emergenti si possono suddividere in differenti classi in base alla loro polarità e volatilità (figura 2.1).

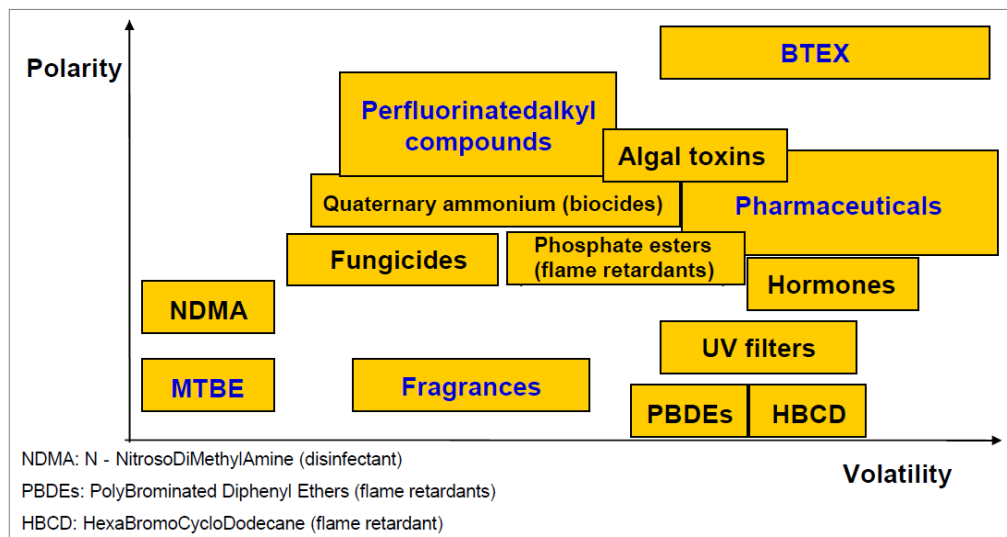


Figura 1.1: Polarità e volatilità delle diverse classi di contaminanti emergenti (CECs)[17]

Come si può osservare quest'ampia gamma di composti è caratterizzata da differenti proprietà chimico-fisiche.

Una vasta gamma di contaminanti inorganici e organici è controllata dalla legislazione delineata dalla Commissione europea (2008), ma questi sono tradizionalmente prodotti chimici industriali o agricoli. Tuttavia, la legislazione dovrebbe ampliare e comprendere un numero maggiore di sostanze chimiche derivate da contaminanti emergenti seguendo le direttive della Commissione Europea del 2012. Infatti è stato osservato un gran numero di contaminanti emergenti non regolamentati, in particolare per i nuovi composti, sottoprodotti, farmaci e PPCPs. Questo spesso avviene perché l'innovazione industriale e tecnologica ha superato le pratiche regolamentari. Nessuna o poche precauzioni sono state prese per garantire che questi nuovi composti e sottoprodotti non regolamentati siano assenti nelle sorgenti d'acqua. L'ubiquità di un elevato numero di contaminanti emergenti potenzialmente tossici nell'ambiente sottolinea la necessità di comprendere meglio la loro presenza, il loro destino e l'impatto ecologico.

I farmaci che più spesso sono rilevati nelle acque superficiali sono di solito quelli impiegati maggiormente, ma con molte eccezioni. Infatti, ci sono farmaci usati in grandi quantità che non si trovano nell'ambiente perché sono rapidamente degradati (ad esempio la amoxicillina). D'altra parte, ce ne sono altri che vengono impiegati in quantità minori ma che vengono rilevati in alte concentrazioni perché sono estremamente persistenti [18]. Inoltre, va considerato che i PPCP nell'ambiente sono presenti come una miscela

complessa e che la tossicità relativa della miscela potrebbe essere diversa da quella dei singoli composti.

I processi di trattamento delle acque reflue convenzionali, come il trattamento dei fanghi attivi e i successivi filtri di chiarificazione e di scorrimento, non sono efficaci per la loro completa eliminazione[19]. Questi sono naturalmente i processi più utilizzati, che tuttavia, ma non sono progettati per rimuovere i contaminanti emergenti. Di conseguenza, molte di queste sostanze sfuggono ai processi convenzionali di depurazione, raggiungendo flussi d'acqua superficiale e venendo così distribuiti nell'ambiente.

Ad esempio, circa 70 farmaci appartenenti ad una varietà di classi terapeutiche sono stati riscontrate nelle acque del Regno Unito[20].

Le ragioni per cui questi composti sono presenti nell'ambiente sono diversi, ad esempio il loro errato smaltimento. Ad ogni modo, la principale fonte di contaminazioni è il malato, in quanto un'elevata percentuale di farmaci non viene assorbita ma viene escreta come metaboliti attivi attraverso urine e feci; rappresentando così il 70-80% della fonte di contaminazione.

È interessante notare che vi è una variabilità temporale dei contaminanti emergenti nelle acque di scarico e nell'acqua fluviale. Alcuni studi hanno dimostrato una variabilità della concentrazione di antibiotici durante il giorno[20]. Inoltre, i dati europei hanno mostrato una distribuzione spaziale eterogenea: nell'Europa settentrionale si trova un'alta percentuale di antidepressivi e sedativi, mentre in Europa meridionale sono prevalenti gli antibiotici[21].

L'educazione di medici e pazienti per lo smaltimento appropriato e per l'uso corretto dei farmaci può contribuire a ridurre i quantitativi di sostanze attive che si riversano nell'ambiente, mitigandone i potenziali rischi. L'inquinamento da farmaci è, quindi, un inquinamento diffuso cui ogni individuo contribuisce più o meno inconsapevolmente.

2.2 Metodi di rimozione dei contaminanti emergenti

Sulla base di determinate proprietà, quali la costante di Henry (H), il coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo (K_{OW}), il coefficiente di adsorbimento (K_D), il coefficiente di ripartizione carbonio organico nel suolo/acqua (K_{OC}), i microinquinanti possono essere rimossi o meno mediante trattamenti di depurazione convenzionali.

Al fine di stabilire se le unità di un impianto di depurazione dei reflui civili sono in grado di garantire l'abbattimento di uno specifico composto, è opportuno evidenziare che vi sono tre tipi di meccanismi di rimozione:

- adsorbimento alle particelle di fango prodotte nell'ambito dei processi di sedimentazione primaria e secondaria;
- degradazione biologica;
- strippaggio.

Tuttavia, l'ultimo meccanismo è tale da garantire un grado di abbattimento trascurabile rispetto ai processi di trasformazione biologica. Infatti, la maggior parte di tali composti è caratterizzata da scarsa volatilità e, di conseguenza, l'efficienza dello strippaggio risulta molto ridotta.

Diversamente dallo strippaggio, il meccanismo di rimozione per adsorbimento alle particelle di fango primario e secondario risulta maggiormente significativo. In questo caso, la rimozione si verifica per assorbimento sulla frazione grassa del fango, soprattutto primario, ed adsorbimento sulle particelle di fango, grazie ad interazioni di natura elettrostatica che si instaurano tra i composti dotati di carica positiva e la superficie delle particelle di fango caratterizzate da carica negativa.

Ulteriore meccanismo di rimozione dei contaminanti emergenti è costituito dalla degradazione biologica: i rendimenti associati a questo processo, infatti, risultano determinanti nella valutazione dell'opportunità di trattamenti terziari.

Rispetto alla biodegradabilità, una classificazione generale consente di distinguere i contaminanti in tre classi, sulla base del valore della costante di velocità di reazione (k_{BIOL}):

- altamente biodegradabili, se $k_{BIOL} > 10$ L/gSS d;
- moderatamente biodegradabili, se $0.1 < k_{BIOL} < 10$ L/gSS d;
- scarsamente biodegradabili, se $k_{BIOL} < 0.1$ L/gSS d.

Occorre però evidenziare che la trasformazione biologica dei contaminanti può determinare la formazione di metaboliti.

Tuttavia, come detto in precedenza, gli impianti di trattamento delle acque reflue attuali non sono specificamente progettati per eliminare micro-inquinanti. Quindi, molti di questi sono in grado di passare attraverso i processi di trattamento delle acque reflue in virtù della loro persistenza e della loro continua introduzione.

I trattamenti idrici terziari non sono ancora utilizzati su scala industriale a causa degli elevati costi di investimento e di gestione, alcuni di questi sono: la nanofiltrazione,

l'osmosi inversa, l'adsorbimento e l'ossidazione avanzata, l'ozonizzazione e i trattamenti con UV/H₂O₂. Questi processi verranno ora brevemente descritti.

Nanofiltrazione: La nanofiltrazione (NF) rappresenta un potente mezzo per la separazione di sali inorganici e di piccole molecole organiche. A differenza della filtrazione tradizionale, che attua la separazione di due o più componenti da un fluido principalmente per differenza di dimensioni, la filtrazione a membrana permette anche la separazione di soluti disciolti nel fluido. Il compito principale della membrana è quello di agire da barriera selettiva, permettendo il passaggio di certi componenti di una miscela e trattenendone altri[22]. Le membrane da nanofiltrazione si distinguono per il diametro dei pori tipicamente di 1 nm, che corrisponde al peso molecolare di 300-500 Da, sulle quali è esercitata una pressione di 50 bar. Sono costituite generalmente da materiale polimerico, ma ne esistono anche di materiale ceramico. Le principali caratteristiche distintive di queste membrane sono la bassa reiezione di ioni monovalenti, elevata reiezione di ioni bivalenti e flusso elevato. La filtrazione attraverso tali membrane impedisce e seleziona il passaggio di determinate sostanze grazie alla combinazione sinergica di effetti sterici, di trasporto, dielettrici e elettrostatici (effetto Donnan). Infatti, queste membrane messe a contatto con la soluzione acquosa assumono carica superficiale a causa della dissociazione di gruppi funzionali superficiali o per l'adsorbimento di soluto carico sulla superficie (effetto dielettrico). Allora dal momento che la densità di carica di polarizzazione è tanto maggiore quanto più alta è la valenza dello ione dello stesso segno, l'esclusione determinata dall'interazione con la superficie della membrana, e quindi la reiezione, è maggiore per gli ioni polivalenti. L'effetto Donnan invece è dovuto alla presenza di cariche sulla membrana che interagiscono con gli ioni in soluzione: si tratta nello specifico di un equilibrio all'interfaccia soluzione/membrana, per cui gli ioni di carica opposta a quella di membrana possono permeare facilmente, mentre gli ioni con la stessa carica sono respinti. Il trasporto di soluti neutri avviene tramite un meccanismo sterico (esclusione in base alle dimensioni attraverso i pori). Questa tecnica è in grado di generare grandi quantità di acqua ad elevata qualità grazie all'eccellente rimozione delle sostanze contaminanti, il tutto a bassi costi. Tuttavia le reali acque di scarico contengono materiali complessi che sono difficili da separare con questi tipi di membrana.

Osmosi inversa: L'osmosi è un fenomeno naturale in cui un solvente passa attraverso una membrana semipermeabile, da una zona a bassa concentrazione di soluto a una a più alta

concentrazione. La forza che agisce è dovuta alla differenza di potenziale chimico fra le soluzioni in ciascun lato della membrana. All'equilibrio questo flusso è nullo e la diversa pressione tra le due zone è chiamata pressione osmotica. Se però viene applicata una pressione idrostatica superiore alla pressione osmotica ha origine un flusso di solvente inverso, opposto al naturale flusso osmotico[10]. Questo processo è chiamato osmosi inversa e consiste appunto in un processo a pressione pilotata, attraverso il quale una membrana semipermeabile respinge costituenti disciolti nell'acqua destinata all'uso alimentare, permettendo il passaggio solo di acqua pura. Questa separazione avviene grazie a fenomeni di esclusione dimensionale, esclusione di carica e interazione chimico-fisica tra soluto, solvente e membrana. L'osmosi inversa potrebbe apparire simile alla nanofiltrazione, tuttavia si distingue da essa per la dimensione più piccola delle particelle che possono essere separate. Le membrane più diffuse per l'osmosi inversa sono quelle di cellulosa di tipo asimmetrico che nonostante i numerosi vantaggi, presentano degli ostacoli alla diffusione a causa della sua propensione a sporcarsi e a intasarsi. La formazione di incrostazioni è dovuta al soluto o alle particelle presenti nelle acque che si depositano sulla membrana. Questo provoca la diminuzione del flusso di acqua che può passare e influisce sulla qualità dell'acqua prodotta. Sebbene le prestazioni della membrana sporca possano essere parzialmente recuperate da appropriati metodi di pulizia, aumenta inevitabilmente le difficoltà di funzionamento della membrana e diminuisce il suo tempo di vita. Tutto ciò si traduce in un aumento dei costi.

L'utilizzo di sistemi di separazione a membrana è un metodo che prevede un basso consumo energetico e i processi possono avvenire a basse temperature. Tuttavia un fattore problematico è la necessità di usare particolari additivi chimici per la pulizia dei filtri a membrana, i quali dovranno poi essere smaltiti sotto forma di "rifiuti speciali" che oltre a rappresentare una spesa per l'impresa rappresentano una fonte di inquinamento ambientale.

Adsorbimento: L'adsorbimento è un fenomeno di trasferimento di massa in cui uno o più costituenti, presenti in fase liquida o gassosa, vengono fissati su una superficie solida porosa. È un fenomeno superficiale di attrazione molecolare che si verifica al contatto di due fasi: una fase solida, caratterizzata dall'adsorbente, e una fase liquida o gassosa, denominata adsorbato.

Il grado di solubilità di una sostanza disciolta nel liquido è sicuramente il parametro più significativo nella determinazione del grado di affinità esistente tra soluto e solvente. È chiaro che più una sostanza ha caratteristiche di affinità con il solvente – nel caso di una

soluzione acquosa si parlerà di idrofilia – minore sarà l'adsorbimento sull'interfaccia solida. Inversamente, una sostanza idrofobica sarà maggiormente adsorbita. Se l'adsorbimento avviene a seguito della presenza di forze elettrostatiche che permettono il legame tra gli ioni dell'adsorbato e le cariche presenti sulla superficie dell'adsorbente (forze di Van der Waals) è generalmente denominato adsorbimento fisico. Esso avviene a basse temperature (con valori pressoché prossimi a quelli ambientali) e non è "sito-specifico": le molecole di adsorbato non si legano a un determinato sito ma sono piuttosto libere di subire movimenti traslazionali sull'interfaccia. Se l'adsorbato subisce interazioni di tipo chimico con l'adsorbente allora si parla di adsorbimento chimico. Le molecole "adsorbite chimicamente", a differenza del caso precedente, non sono libere di muoversi sulla superficie poiché l'adsorbato forma dei legami localizzati molto forti con i siti dell'adsorbente. L'interazione chimica tra l'adsorbente e l'adsorbato è favorita dalle alte temperature: le reazioni chimiche, infatti, procedono più velocemente ad alte temperature.

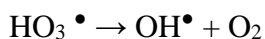
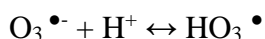
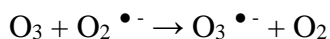
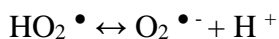
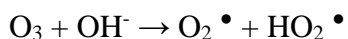
Gli adsorbenti che trovano maggiore impiego nel trattamento delle acque sono: materiali a base di gel di silice, allumina attiva, zeoliti, minerali di argilla, ossidi metallici, rifiuti agricoli, biomasse e carboni attivi. Questi ultimi sono sicuramente i più popolari e i più utilizzati nel trattamento delle acque reflue in tutto il mondo grazie alla loro elevata area superficiale, struttura porosa e speciale reattività. Sono adsorbenti altamente inerti e termicamente stabili, e possono essere utilizzati in un ampio intervallo di pH.

Il principale svantaggio connesso all'implementazione del processo di adsorbimento è legato ai costi di rigenerazione del materiale adsorbente impiegato, soprattutto qualora si realizzi mediante un processo termico, a causa del consumo di energia ed al trasporto off-site.

Ossidazione avanzata: I processi di ossidazione avanzata sono sistemi chimico-fisici caratterizzati dalla produzione di radicali OH in situ. Questi sono i più forti ossidanti in un mezzo acquoso, in grado di ossidare quasi tutti i composti organici in soluzione. Le tecnologie possono avere diversa natura e possono essere classificate in due macro-categorie: una che utilizza la radiazione luminosa (UV o luce solare) in combinazione con altri additivi chimici, l'altra che non utilizza nessuna sorgente luminosa definita "processo ossidativo dark". Delle molte tecniche utilizzate, quelle più conosciute e sviluppate per l'uso industriale sono: l'ozonizzazione, la combinazione UV/H₂O₂, e la fotocatalisi eterogenea che utilizza i raggi ultravioletti (UV) o l'irradiazione solare in presenza di un semiconduttore.

Ozonizzazione: La tecnica di ozonizzazione per il trattamento delle acque è la più diffusa e usata per la disinfezione, il controllo degli odori e la rimozione del colore. Questa si basa sull'infusione di ozono nell'acqua e comporta la produzione di specie di ossigeno molto attive in grado di attaccare le stesse specie organiche e microorganismi.

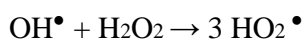
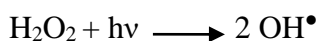
I meccanismi di reazione sono i seguenti:



Un limite della tecnica di ozonizzazione è la formazione di sottoprodotti di reazione a seguito dell'ossidazione potenzialmente nocivi, per esempio il bromato, considerato un possibile agente cancerogeno per l'uomo[23,24].

UV/H₂O₂: L'irradiazione UV è una pratica comune nel trattamento terziario delle acque reflue, ma la sola fotochimica spesso non è sufficiente a degradare in modo apprezzabile la maggior parte degli inquinanti organici presenti. L'assorbimento di un fotone da parte delle molecole organiche in soluzione acquosa può indurre il trasferimento di un elettrone da un livello energetico fondamentale a un livello energetico eccitato. L'energia in eccesso può portare alla rottura dei legami dei composti organici e quindi alla trasformazione irreversibile della struttura molecolare (decomposizione diretta). Inoltre, gli intermedi che derivano da questa trasformazione possono anch'essi assorbire la luce e trasformarsi a loro volta in altri prodotti (decomposizione indiretta). Tuttavia il solo processo di fotolisi è meno efficiente rispetto alla combinazione della luce con agenti ossidanti e catalizzatori.

Il meccanismo può essere così riportato[25]:



Questo processo richiede una elevata concentrazione di perossido di idrogeno poiché presenta un basso coefficiente di estinzione molare, circa $19,6 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ a 254 nm.

Tuttavia la tecnica UV/H₂O₂ richiede acqua con una elevata trasmittanza UV. Necessita perciò di un pretrattamento di filtrazione per abbassare la torbidità prima che l'acqua entri nel reattore, specialmente in applicazioni di acque reflue. Inoltre vi è la richiesta di un'elevata quantità di energia per il funzionamento delle lampade UV a cui segue l'aggiunta di fasi di rimozione del perossido di idrogeno: tutto ciò si traduce in un elevato costo del trattamento.

Tra i vantaggi invece si possono menzionare la velocità di reazione e la mancanza di immissione di sostanze tossiche che richiederebbero costosi metodi di rimozione come nel caso dell'ozonizzazione e della clorazione.

Al momento non sono presenti metodiche standard per la determinazione dei composti emergenti nelle acque. La difficoltà risiede nel fatto che i valori di concentrazione sono solitamente estremamente bassi (a volte anche inferiori a ppb); molti strumenti analitici non sono in grado di rilevare composti con concentrazioni così basse. A volte, tecniche di estrazione vengono utilizzate per migliorare la visibilità dei composti successivamente analizzati.

La matrice da analizzare spesso è l'acqua reflua, caratterizzata dalla presenza di moltissime sostanze diverse, che possono interferire con i composti oggetto di studio, determinando una certa difficoltà nel garantire l'attendibilità e la ripetibilità dell'analisi.

Inoltre, i composti spesso sono molecole abbastanza complesse; tali contaminanti hanno proprietà differenti e quindi, non è possibile identificare più composti con un'unica metodica.

Capitolo 3: MATERIALI E MOLECOLE TARGET

3.1 WO₃

Il tungsteno insieme ad Al, Ti, Zr, Bi, Ta e Nb, appartiene al gruppo di metalli in grado di passivarsi, che presentano un'elevata resistenza alla corrosione nei più comuni mezzi acquosi.

Il tungsteno ha una vasta gamma di usi, di cui il più diffuso è senz'altro come carburo di tungsteno (W₂C, WC) nei carburi cementati. Questi materiali sono molto resistenti all'usura e sono usati nella lavorazione degli altri metalli, nell'industria mineraria, petrolifera e delle costruzioni. Il tungsteno viene usato anche per i filamenti delle lampadine ad incandescenza e delle valvole termoioniche, e per vari tipi di elettrodi, perché si può ridurre in filamenti molto sottili che hanno un alto punto di fusione. Il carburo di tungsteno si sta usando da non molto tempo anche per bigiotteria e gioielleria grazie alle sue caratteristiche di resistenza al graffio e all'usura.

Per le sue proprietà elettrochimiche ed elettrocromiche, e grazie alla sua stabilità chimica nei mezzi acquosi acidi[26-29], il WO₃ è usato per indurre la foto-ossidazione dell'acqua[30-33], come gas sensore[34,36], come display nei dispositivi elettronici e nelle finestre intelligenti[26-29].

A causa dell'interesse inerente alle applicazioni tecnologiche, le sue proprietà elettroniche sono state studiate in dettaglio con metodi ab-initio [37].

Il WO₃ mostra interessanti proprietà per l'assorbimento della radiazione nel visibile e buone capacità di trasporto di carica, possiede infatti un band gap pari a 2,6 eV; pertanto è capace di assorbire nella regione dello spettro solare (fino a circa 470 nm).

Esso è contraddistinto da una coordinazione ottaedrica come WO₆[38,39] e la struttura è molto sensibile alla temperatura, pressione e condizioni di preparazione. A temperature superiori di 740 ° C, mostra una struttura tetragonale, a temperature comprese tra 330 ° C e 740 ° C la struttura è ortorombica, da 17 ° C a 330 ° C la struttura è monoclinica, mentre a temperature comprese tra -50 ° C a 17 ° C è triclinica. Tuttavia, la struttura più comune (a temperatura ambiente) è monoclinica [40], come mostrato nella seguente figura:

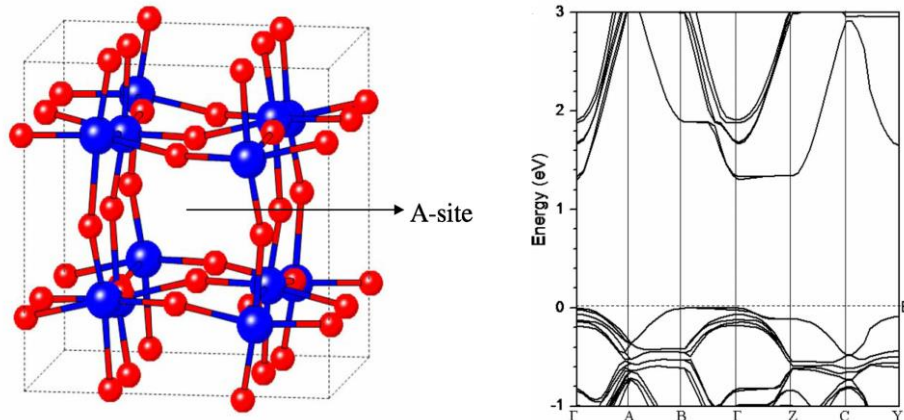


Figura 3.1: Cella monoclinica di WO₃ (sinistra) e struttura della banda calcolata nella approssimazione LDA-PAW. La sottovalutazione del gap di banda (1,3 eV vs 2,6 sperimentale) è una conseguenza della approssimazione utilizzata nel calcolo.

La temperatura ha, quindi, una profonda influenza sulla morfologia e sulle proprietà correlate alla struttura dei film sottili risultanti. Sono, inoltre, stati osservati cambiamenti profondi al variare della temperatura di ricottura nell'intervallo 400-600 ° C: i campioni riscaldati a 400 ° C consistono in una rete di particelle di ca. 30 nm simili ad aghi che a 450 ° C diventano gradualmente piccole particelle piatte (circa 15 nm). A seguito di un ulteriore aumento della temperatura, nell'intervallo 500-550 ° C, si trasformano in nanoparticelle di dimensioni più grandi, con pori chiaramente osservabili.

Il semiconduttore possiede un band gap indiretto, con una parte piatta della banda di valenza nella direzione B→Γ, che indica masse efficaci estremamente elevate m^* per le buche lungo le catene W-O-W nella direzione delle x. Un simile effetto è stato trovato per gli elettroni in direzione Γ→Z, indicando che la conduzione lungo questa direzione è piuttosto proibitiva. Questo è in accordo con la piccola lunghezza di diffusione delle buche per il WO₃ in forma monoclina, dell'ordine di 150 nm⁶.

La densità degli stati, la DOS, in figura 3.2, mostra come la parte superiore della banda di valenza è formata principalmente dai 2p dell'O, con un piccolo contributo derivante dai 5d del W nella parte più bassa della banda, in accordo con le osservazioni sperimentali.

La porzione più bassa della banda di conduzione è invece formata dagli orbitali 5d del W e in parte dai 6s del W.

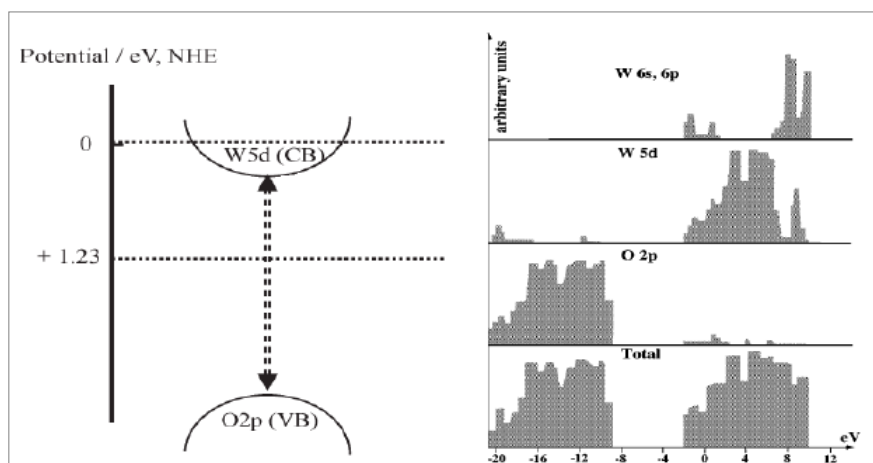


Figura 3.2: Livelli energetici per la banda di valenza e di conduzione del WO_3

Il band-gap ricavato sperimentalmente e indiretto è pari a 2.6 - 2.7 eV a seconda delle modalità di preparazione.

La parte superiore della banda di valenza del WO_3 supera il potenziale di ossidazione dell'acqua. In questo modo, le buche foto-prodotte possono ossidare l'acqua formando OH^\bullet . Queste ultime specie sono in grado di ossidare un'ampia gamma di composti.

La generazione di radicali OH^\bullet da parte del WO_3 è stata anche confermata osservando l'emissione della 7-idrossicumarina, infatti, come riportato in letteratura, dopo la reazione con i radicali idrossilici, la cumarina produce la 7-idrossicumarina (figura 3.3), che per eccitazione UV presenta un caratteristico spettro di emissione, cosa che non avviene con la sola cumarina (figura 3.4).

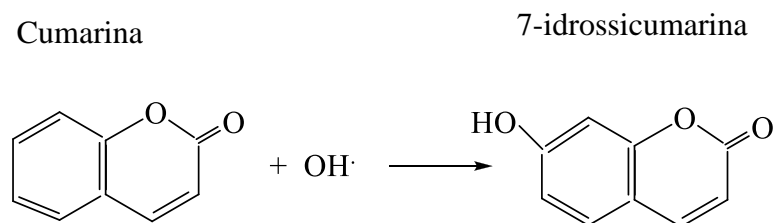


Figura 3.3: Reazione della cumarina con radicali OH^\bullet e produzione della specie 7-idrossicumarina.

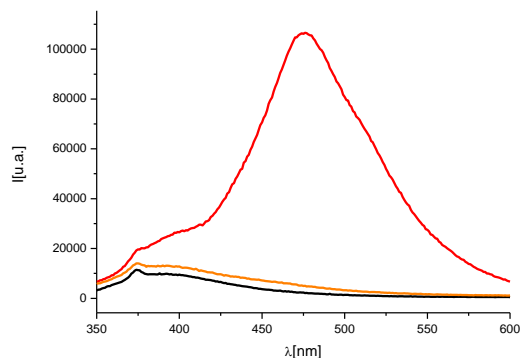


Figura 3.4: Spettro di emissione: 7-idrossicumarina (rosso), cumarina (nero), cumarina in presenza di TBA⁺ (arancione)

L'osservazione della produzione di radicali OH[•] sotto illuminazione indica che il trasferimento delle buche dovrebbe avvenire attraverso la banda di valenza del WO₃ o attraverso stati trappola di superficie.

L'analisi DFT, *Density functional theory*, [41] della produzione di ossigeno utilizzando la struttura monoclinica del WO₃ ha evidenziato che, anche grazie alle interazioni superficiali, in grado di stabilizzare all'interfaccia gli OH[•] con la superficie semiconduttiva, la prima ossidazione mono-elettronica dell'acqua che porta alla produzione di O₂ dovrebbe essere termodinamicamente possibile ad un potenziale di 2.3 V vs NHE. Inoltre, alcuni studi di transienti di fotocorrente, sotto irradiazione, hanno evidenziato che il trasporto di carica attraverso il film di WO₃ è significativamente influenzato dal potenziale anodico. È stato osservato che, a polarizzazione sempre più positiva, vi è un aumento più rapido della fotocorrente, mentre si osserva un rapido decadimento quando viene interrotta l'irradiazione. Questo è coerente con un più veloce movimento di elettroni foto-generati verso il collettore elettronico e con una concomitante iniezione di buche all'elettrolita[42].

In generale, la nanostrutturazione del materiale dovrebbe essere vantaggiosa in quanto l'aumentata rugosità superficiale può facilitare la penetrazione dell'elettrolita, aumentando l'iniezione foto-indotta dal WO₃ a quest'ultimo, facilitando così la separazione della carica all'interfaccia. Tuttavia questa affermazione non dovrebbe essere generalizzata poiché nei film nanostrutturati a volte una ricombinazione elettrone/buca nella regione illuminata può essere possibile[41]. Una separazione efficiente di cariche può quindi basarsi solo su una concorrenza cinetica di successo fra i trasferimenti di carica e gli eventi di ricombinazione. Ecco perché spesso vengono utilizzati scavengers di buche sacrificali per aumentare

l'efficienza dei processi di produzione di idrogeno foto-elettrochimico da soluzioni acquose[42].

3.2 BiVO₄

Il vanadato di bismuto, BiVO₄, si presenta in natura come il minerale pucherite con una struttura cristallina orto rombica[43]. Tuttavia il BiVO₄ sintetizzato in laboratorio presenta una struttura tipo-scheelite, tetragonale o monoclina, o una struttura tipo-zircone, tetragonale come mostrato in figura 3.5[44].

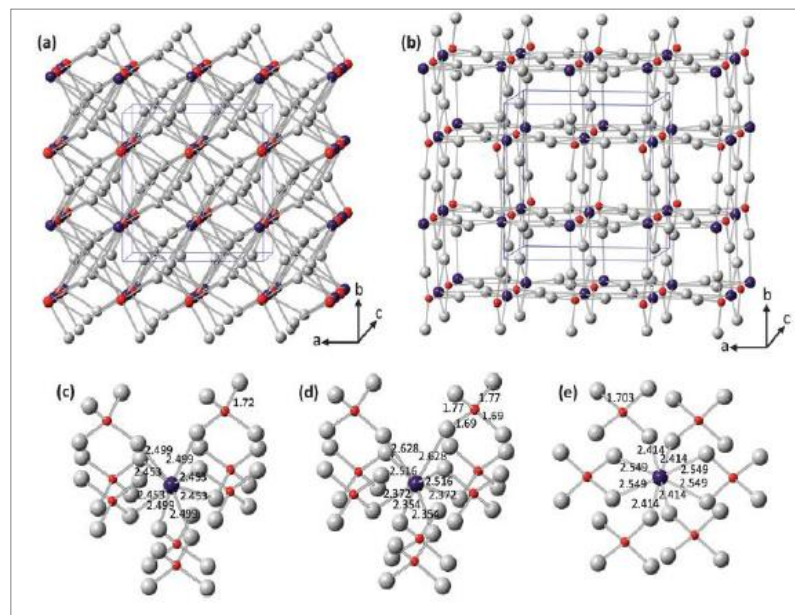


Figura 3.5: strutture cristalline del BiVO₄ (V rosso, Bi blu, O grigio) a) tipo-scheelite b) tipo-zircone coordinazione di V e Bi nelle strutture c) tipo-scheelite tetragonale d) tipo-scheelite monoclina e) tipo-zircone tetragonale

Alcuni studi hanno dimostrato come la struttura del cristallo dipende dalla temperatura e dal metodo di sintesi. In particolare a temperature comprese tra 670 e 770 K avviene una transizione irreversibile dalla forma tipo-zircone tetragonale alla forma tipo-scheelite monoclina[45,46], mentre alla T di 528 K avviene una transizione reversibile tra le due fasi scheelite monoclina e tetragonale[46].

La migliore fotoattività della struttura tipo-scheelite monoclina è collegata al suo miglior foto-assorbimento, in ragione del *band gap* di 2.4 eV rispetto ai 2.9 eV per la struttura tipo-zircone[45]. Il *band gap* tra le forme monoclina e tetragonale tipo-scheelite è invece comparabile, ma si osserva una migliore foto-attività nella struttura monoclina attribuita alla maggiore distorsione della struttura cristallina[47].

La figura 3.6 mostra una struttura a bande schematica proposta da Kudo et al. del BiVO₄ con una struttura cristallina tipo-zircone e tipo-scheelite monoclina[45].

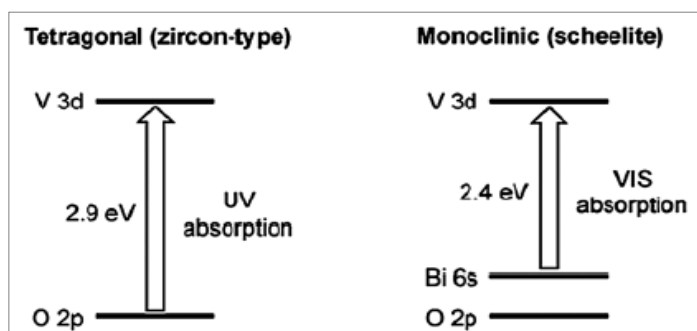


Figura 3.6: struttura schematica a bande per il BiVO₄ con struttura tetragonale e monoclina

Nel primo caso (zircone tetragonale) le transizioni elettroniche avvengono tra gli orbitali 2p dell'O e gli orbitali 3d del V vuoti, mentre nel secondo tra gli orbitali 6s del Bi (o tra gli orbitali ibridi Bi 6s-O 2p) e gli orbitali 3d del V. Dalla figura si evince che il *band gap* è minore nel caso del BiVO₄ con struttura tipo-scheelite in quanto gli orbitali 6s del Bi sono a energia maggiore rispetto agli orbitali 2p dell'O.

Facendo riferimento al BiVO₄ nella forma monoclina tipo-scheelite i calcoli DFT descritti da Walsh et al[48] dimostrano che la banda di valenza è costituita principalmente dagli orbitali 2p dell'O con un contributo degli orbitali 6s del Bi nella parte superiore, in quanto l'interazione tra i 2p e i 6s è di natura antilegante, mentre la banda di conduzione è costituita principalmente dagli orbitali 3d del V con un contributo dei 2p dell'O e dei 6p del Bi.

Il BiVO₄ risulta stabile (in assenza di illuminazione e quindi di foto-corrosione) in sistemi acquosi in un range di pH prossimo alla neutralità e il suo *band gap* di 2,4 eV gli permette un efficace assorbimento dello spettro solare a lunghezze d'onda inferiori a 500nm. Il potenziale della banda di conduzione è prossimo allo 0 rispetto alla coppia H⁺/H₂, il che gli permette di essere un semiconduttore promettente per quanto riguarda la conversione della luce in combustibili solari in applicazioni di foto elettrolisi assistita di soluzioni acquose o di specie organiche sacrificali.

3.3 Giunzione $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

La presenza di una buona separazione di carica, mobilità di elettroni e lacune e tempo di vita elevato della coppia elettrone-buca, sono fattori fondamentali per l'efficienza dei semiconduttori, tuttavia sono spesso difficili da ottenere in un singolo materiale. Queste proprietà possono essere massimizzate attraverso una cella tandem di tipo n-n dove due diversi semiconduttori con diverso band gap sono posti a contatto tra di loro. In questo sistema, una volta avvenuta la foto-eccitazione, con la conseguente formazione delle coppie elettrone-buca, gli elettroni possono essere iniettati dalla banda di conduzione del primo materiale nella banda di conduzione del secondo. Attraverso questo meccanismo viene limitata la ricombinazione elettrone-buca con un conseguente aumento del tempo di vita della coppia e un accumulo delle buche nel primo materiale.

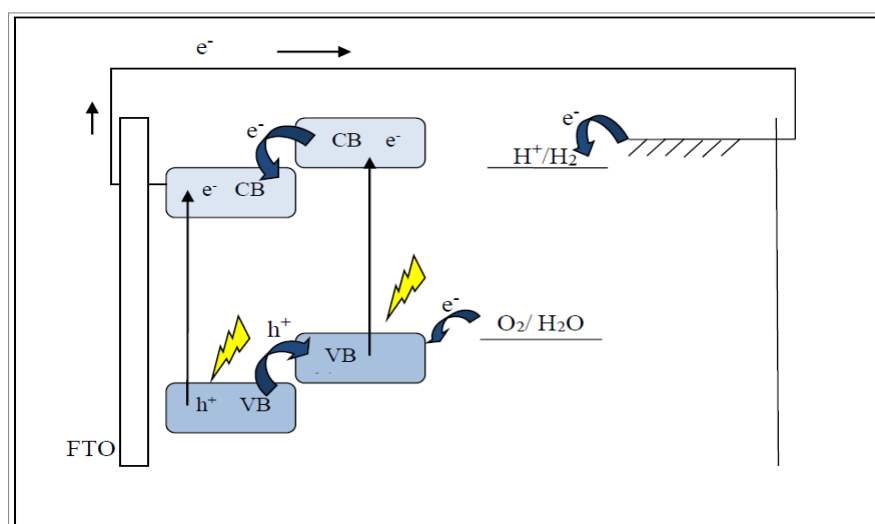


Figura 3.7: Diagramma dei livelli energetici in una cella tandem di tipo n-n composta da due diversi semiconduttori (anodo) e un metallo (catodo)

Come mostrato in figura 3.7, affinché possa avvenire il processo di trasferimento e accumulo di cariche, è necessario che i livelli energetici delle bande di valenza e conduzione del semiconduttore più esterno siano superiori a quelli del secondo. Se la banda di conduzione del primo è ad un livello energetico inferiore di quella del secondo l'iniezione di elettroni è impedita, mentre se la banda di valenza del primo è ad un livello energetico inferiore di quella del secondo, è impedito l'accumulo delle buche, in quanto esse possono ricombinare con gli elettroni presenti nella banda di valenza del secondo materiale.

A tal proposito, l'etero-giunzione $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ rappresenta un bell'esempio di struttura composita che combina sinergicamente le proprietà dei due semiconduttori, come le eccellenti caratteristiche di trasporto di carica del WO_3 e la buona efficienza di assorbimento della luce del BiVO_4 . Tuttavia le migliori prestazioni di queste etero-strutture sono state attribuite al miglioramento delle proprietà di separazione di carica del BiVO_4 piuttosto che per il miglioramento ottenuto dalla combinazione di due semiconduttori.

Il WO_3 o le giunzioni da esso supportate, come il $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ possono quindi essere utilizzate in celle tandem costituite dalla connessione seriale di due distinti dispositivi solari, dove, per esempio la foto-tensione necessaria al funzionamento del foto-anodo a gap alto/intermedio, che assorbe la parte blu dello spettro solare, è generata da celle solari di nuova generazione, come le DSC (Dye Sensitized Solar Cell, cella solare a colorante) o da celle fotovoltaiche convenzionali che assorbono la parte rossa e verde dello spettro solare (figura 3.8).

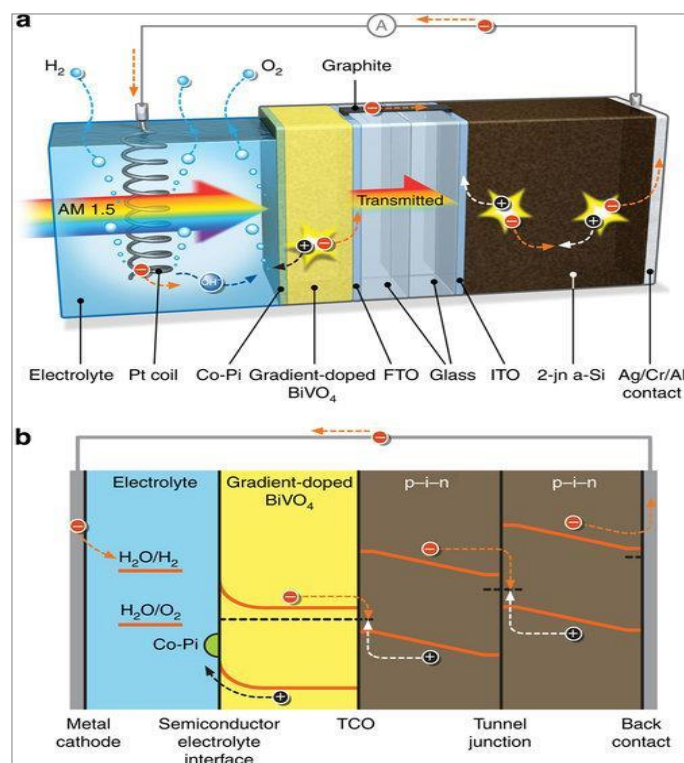


Figura 3.8: diagramma schematico di una cella tandem nel quale un fotoanodo a base di BiVO_4 è collegato serialmente ad una cella solare a doppia giunzione basata sul silicio: a) e rispettivo diagramma a bande del sistema ibrido b). Si nota come il semiconduttore ad alto band gap assorbe la parte blu dello spettro solare, mentre una cella fotovoltaica al silicio assorbe la parte rossa fornendo così la tensione necessaria al funzionamento del semiconduttore

3.4 Zeoliti

Le zeoliti rappresentano un materiale affascinante; note dal XVIII secolo, principalmente per la capacità di liberare il vapore quando riscaldati. Attualmente circa 3 milioni di tonnellate di zeoliti naturali vengono estratte per uso commerciale ogni anno.

Queste appartengono ad una classe di minerali costituiti da aluminosilicati idratati di metalli alcalini ed alcalini terrosi. Vengono impiegate anche in settori quali l'agricoltura, la costruzione, il riscaldamento, la refrigerazione, l'energia nucleare, nell'industria petrolchimica e come detergenti.

Le zeoliti sono materiali cristallini inorganici microporosi, caratterizzate da pori aventi dimensioni uniformi. Se riscaldate a temperature anche inferiori a 400 °C, possono perdere molecole d'acqua in modo reversibile.

Possono essere classificate in zeoliti naturali o sintetiche. Le prime si differenziano in idrotermali e diagenetiche a seconda di quale processo geologico da cui deriva la loro formazione.

Della categoria delle zeoliti sintetiche, invece, ne fanno parte circa 170 tipi. Il processo di sintesi consiste in tre fasi: il mixing dei reagenti primari (hydrogel, allumosilicati reattivi, argille, materiali naturali, ossidi, molecole organiche dette anche templanti), la fase di nucleazione di cristalli microscopici, i quali costituiscono la base per la successiva fase finale di sviluppo di cristalli macroscopici.

La struttura delle zeoliti è definita da unità tetraedriche principali TO_4 (detta Primary Building Unit (PBU)) (Figura 3.9), dove T rappresenta atomi di Si(IV) o Al(III) posizionati al centro del tetraedro. Altri T-atomi, come Fe, Ti, Ge, Ga e Se, si possono trovare in piccole percentuali come impurezze. Le unità tetraedriche sono unite in varie disposizioni regolari attraverso gli atomi di ossigeno condivisi, formando un reticolo cristallino aperto contenente pori di dimensioni molecolari in cui possono penetrare molecole di dimensioni appropriate. I valori degli angoli T-O-T variano in un range compreso tra 125° e 180°.

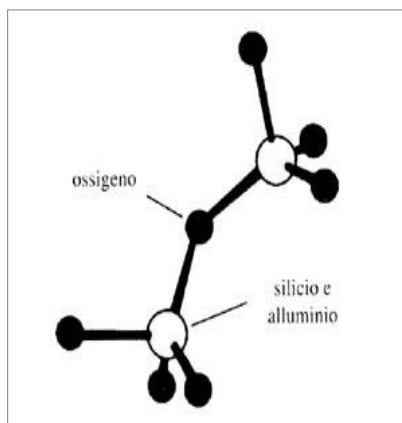


Figura 3.9: Due unità PBU (TO_4) centrate da Si o Al con ai vertici i 4 ossigeni, collegati tra loro tramite un atomo di ossigeno

In aggiunta alle PBU si possono riconoscere anche delle SBU (Secondary Building Unit) identificate come unità strutturali a complessità maggiore, costituite dall'unione ripetitiva di PBU; a loro volta le SBU sono organizzate tridimensionalmente in modo tale da creare poliedri o "gabbie" molto complessi.

Generalmente alle strutture zeolitiche viene assegnato un codice a tre lettere in accordo con la Structure Commission on Zeolite Association, seguendo le regole IUPAC. I codici derivano normalmente dal nome della zeolite o dal "tipo di materiale", ad esempio FAU dal minerale faujasite.

La struttura zeolitica cristallina possiede una carica negativa che dipende dalla concentrazione delle unità tetraedriche contenenti ioni Al (III) coordinati a ioni ossido. Questa carica viene bilanciata da cationi (contro-cationi) localizzati nei canali, ottenendo così una carica netta neutra della struttura complessiva. I più comuni contro-cationi che si possono riscontrare possono appartenere ai metalli alcalini (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), alcalino terrosi (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), o a cationi come NH_4^+ , H_3O^+ , TMA^+ (tetrameilammonio), o ad altri cationi organici contenenti azoto. Le cariche e la tipologia di catione, insieme al rapporto Si/Al (SAR), sono parametri importanti poiché determinano le proprietà del materiale e la capacità di scambio ionico.

Il rapporto Si/Al può assumere valori variabili; l'unica limitazione è rappresentata dalla *Regola di Lowenstein* in base alla quale risulta improbabile che un tetraedro AlO_4 si leghi ad un altro tetraedro AlO_4 mediante la condivisione degli ossigeni apicali, e quindi non assume valori inferiori a 1. Esso può variare da 1 a 7 per le zeoliti naturali e raggiunge valori più alti, idealmente fino all'infinito, per quelle sintetiche.

A tale rapporto è legato anche il numero di cationi extraframework, infatti un rapporto Si/Al basso implica un eccesso di cariche negative che necessitano di compensazione da parte dei contro-cationi, al contrario un rapporto Si/Al alto implica un minor numero di cariche negative che necessitano di compensazione.

Le zeoliti che hanno basso rapporto Si/Al sono dette idrofiliche e sono in grado di assorbire e rilasciare più o meno reversibilmente notevoli quantità di acqua; le altre, ad alto rapporto, sono dette idrofobiche ed impediscono alle molecole d'acqua l'accesso ai canali strutturali.

Il grado di idrofobicità della zeolite aumenta con l'aumentare del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR). È, inoltre, possibile, suddividere questi materiali in quattro categorie: zeoliti a basso SAR (da 1 a 1,5), zeoliti a SAR intermedi (da 2 a 5), zeolite ad alto SAR (da 10 a 100) e setacci molecolari (silicati). La stabilità termica aumenta da circa 700 ° C nelle zeoliti a basso SAR fino a 1300 ° C nei setacci molecolari. Le caratteristiche di idrofobicità sono alte nelle zeoliti con alto SAR e nei silicio molecolare. All'aumentare del SAR, inoltre, aumentano le caratteristiche di acidità. Infine, all'aumentare del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminuiscono la concentrazione di cationi e la capacità di scambio ionico che risultano essere proporzionali al contenuto di Al.

Con scelta appropriata del valore del SAR e del tipo di cationi presenti, si possono preparare materiali adsorbenti con proprietà molto diverse. È quindi possibile, in alcuni casi, adattare le proprietà adsorbenti dei materiali zeolitici per ottenere la selettività di adsorbimento desiderata per una applicazione.

La dimensione dei pori e le relative geometrie giocano un ruolo determinante nella rimozione di contaminanti organici dalle acque.

A seguito delle loro proprietà, oggi le zeoliti sono disponibili su larga scala e in una varietà di applicazioni: da quello industriale, a quello ambientale, passando per quello domestico, agricolo, e dell'allevamento.

Tra le proprietà più importanti si possono elencare: la proprietà di scambio ionico (o CEC, Cation Exchange Capacity), disidratazione reversibile, una buona capacità di adsorbimento, selettività, elevata attività catalitica ed elevata stabilità termica.

Scambio ionico: rappresenta l'elevata capacità dei cationi extra-framework di essere sostituiti in modo reversibile con altri cationi in soluzioni con le quali la zeolite viene a contatto (Figura 3.10). Lo scambio cationico porta all'estrazione da soluzioni di ioni che si

adattano meglio alla struttura zeolitica, sulla base di carica, raggio ionico e dimensione. Questo rende le zeoliti un materiale selettivo nei confronti di alcune molecole.

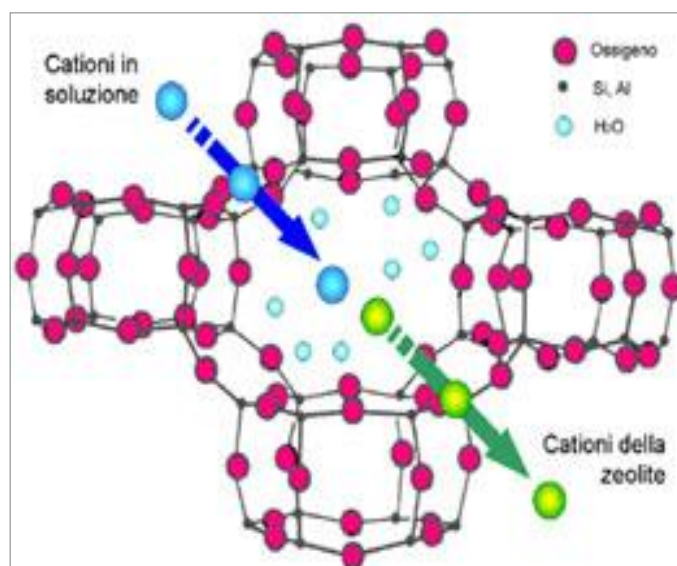


Figura 3.10: schema scambio cationico.

Disidratazione reversibile: corrisponde alla possibilità di perdere acqua per riscaldamento e di riacquisirla parzialmente o totalmente, a temperatura ambiente, e con tempi di disidratazione e reidratazione variabili a seconda delle specie.

Selettività: Una delle caratteristiche più importanti delle zeoliti è il loro adsorbimento altamente selettivo nei confronti di molecole ospiti. Questo è fortemente influenzata dalla struttura interna dei pori, in particolare dalla forma e dalla dimensione dei canali.

Proprietà catalitiche: la presenza di siti di Brønsted o di Lewis può migliorare l'attività catalitica di molte zeoliti (Beta, Y, Mordenite, ZSM-5). Per questo motivo, molte zeoliti prima di essere usate, vengono sottoposte a processi di scambio ionico, decationizzazione e calcinazione per svilupparne al massimo l'acidità.

I siti acidi di Brønsted sono associati alla presenza di ioni H^+ che controbilanciano il difetto di carica sul framework associato a sostituzioni di Si^{4+} presenti con Al^{3+} , il numero dei siti è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione di questi ioni trivalenti nell'impalcatura tetraedrica. La forza del sito acido Brønsted aumenta, quindi, con l'aumentare del contenuto di Al.

I siti acidi di Lewis sono invece dovuti alla vacanza di un ossigeno nel framework che crea un sito acido sul catione tetraedrico a causa della residua carica positiva di quest'ultimo. L'acidità di Lewis può essere inoltre determinata dalla presenza di cationi parzialmente coordinati sulla superficie, come ad esempio alluminio ed altri metalli di transizione

Il grado di acidità di Lewis è principalmente associata alla presenza di Al tri-coordinati, che possono accettare coppie di elettroni (Figura 3.11).

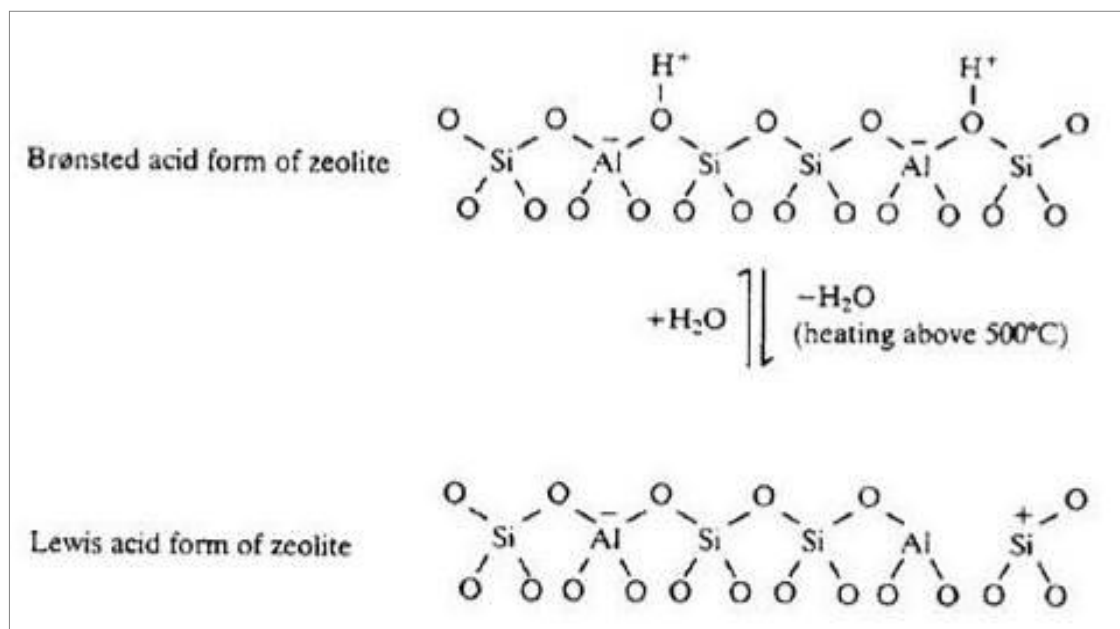


Figura 3.11: Siti acidi di Brønsted e Lewis

La figura proposta di seguito mostra un meccanismo semplificato per la formazione di siti acidi Lewis e Brønsted.

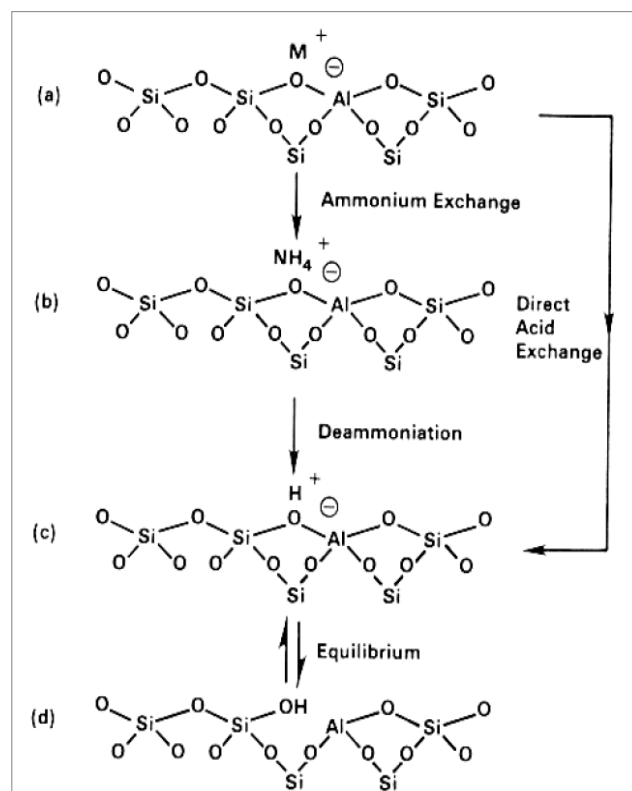


Figura 3.12: Formazione di siti acidi di Brønsted e Lewis: (a) zeolite sintetizzata, dove M^+ rappresenta un generico catione; (b) scambio ionico con NH_4^+ ; (c) reazione termica che è in equilibrio con la forma mostrata (d).

Generalmente, un catione metallico o organico bilancia la carica del framework (step a nella figura 3.12). Attraverso lo scambio di questo catione, parzialmente o totalmente, comunemente attraverso una soluzione acida di ammonio (step b in figura 3.12), o attraverso un catione polivalente, avviene la formazione del precursore H-zeolite (NH_4 -zeolite). Attraverso un seguente trattamento termico, chiamato calcinazione, viene eliminato NH_3 (step c in figura 3.12) e si ottiene l'H-zeolite. Dopo la calcinazione, le cariche positive extra-framework sono dovute a protoni che costituiscono gruppi OH^\bullet . Idealmente, in questa forma protonata, gli ossidrili si legano agli ossigeni di struttura in un legame Si-O-Al, generando così siti Brønsted.

A temperature superiori a $200^\circ C$, i protoni hanno una grande mobilità e, a circa $550^\circ C$ lasciano la struttura come molecole d'acqua che danno origine a siti acidi di Lewis (step d in figura 3.12). In questo caso, la zeolite interagisce con la molecola adsorbita come accettore di una coppia di elettroni.

3.5 Zeolite Beta-25

La zeolite Beta è un materiale microporoso a grandi pori. Sintetizzato per la prima volta da Wandlinger et al. per la Mobile Oil Corporation nel 1967 utilizzando come templante (ossia come OSDA, Organic Structure Direct Agent) il tetraetilammonio (TEA).

Le zeoliti beta hanno strati ben definiti composti da quattro sotto-unità di 5 anelli uniti da 4-sotto-unità che vengono impilate in modo disordinato lungo la direzione z. (figura 3.8).

La zeolite beta è classificabile come materiale microporoso a grandi pori.

Venne sintetizzata per la prima volta da Wandlinger et al. per la Mobile Oil Corporation nel 1967 utilizzando come templante il tetraetilammonio.

La sua struttura cristallina è stata risolta per la prima volta nel 1988 da Newsam J.M. et al. tramite analisi di microscopia elettronica ad alta risoluzione, diffrazione elettronica, e diffrazione a raggi X su polveri. Queste analisi hanno portato Newsam a definire le zeoliti beta come ibrido di due strutture distinte ma strettamente connesse, cioè due differenti polimorfi denominati polimorfo A e polimorfo B[53]. Tale definizione derivava dal fatto che le analisi avessero rilevato che il pattern di diffrazione di questo materiale era caratterizzato dalla presenza di un set di deboli riflessioni per $h = 3n$ e $k = 3n$, di massimi diffusi per $h \neq 3n$ o $k \neq 3n$, spesso sovrapposti a strisce diffuse parallele a c^* . Ciò indicava l'esistenza di una struttura di tipo OD, ossia ordinata/disordinata (OD), costituita a partire da strati equivalenti dotati della possibilità di "aggregarsi" a loro volta in due o più modi equivalenti, sia dal punto di vista geometrico, sia energetico. (Figura 3.13).

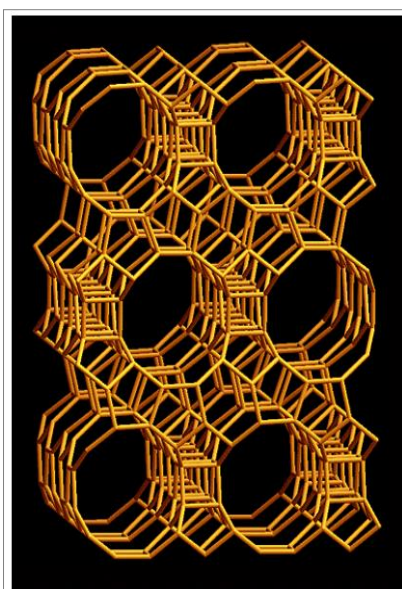


Figura 3.13: struttura zeolite Beta.

Nonostante questo disordine, presenta un'apertura a 12 anelli ($7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$)[54].

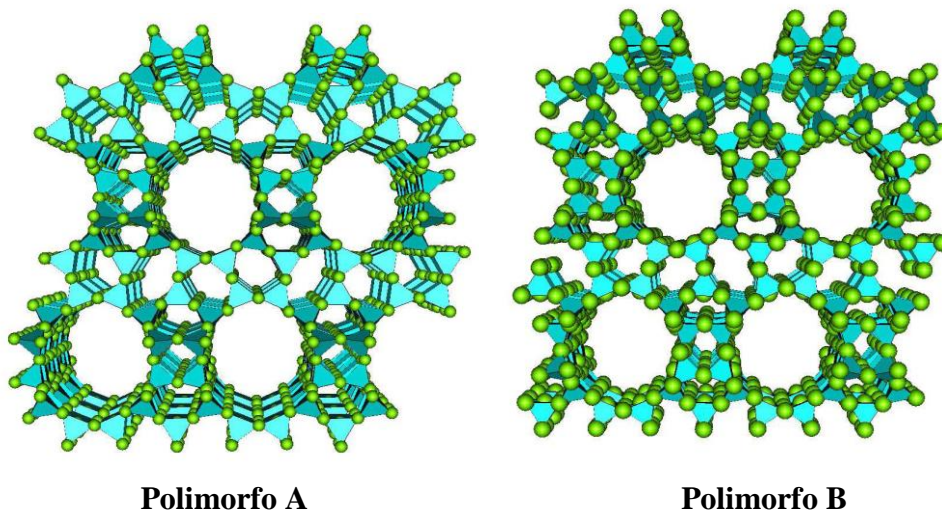
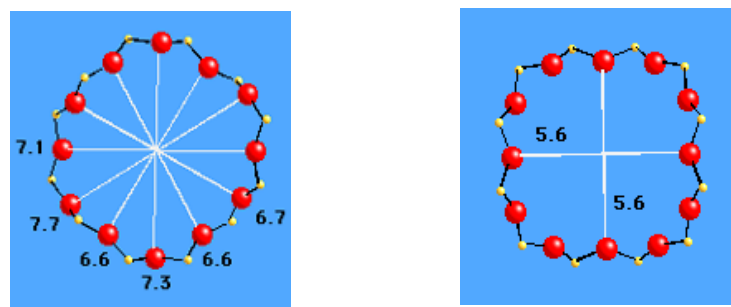


Figura 3.14: due polimorfi della zeolite Beta.

Il polimorfo A risulta essere tetragonale con gruppo spaziale $P4_122$ (o $P4_322$) e parametri di cella $a = b \approx 12.6\text{\AA}$ e $c \approx 26.4\text{\AA}$. Il polimorfo B è invece monoclinico con gruppo spaziale $C2/c$ e parametri di cella $a \approx b \approx 17.6\text{\AA}$, $c \approx 14.4\text{\AA}$ e $\beta \approx 114^\circ$. Un terzo polimorfo riportato da Higgins et al., (1988), il *polimorfo C*, ha simmetria monoclinica con gruppo spaziale $P2/c$ e parametri di cella $a \approx b \approx 12.5\text{\AA}$, $c \approx 27.6\text{\AA}$ e $\beta \approx 107^\circ$.

Il *polimorfo A* tetragonale presenta due canali a 12 tetraedri fortemente ellittici paralleli alle direzioni $[100]$ e $[010]$, con apertura dei pori di circa $7.3\text{\AA} \times 5.8\text{\AA}$ ed un canale più tortuoso, sempre a 12 tetraedri, parallelo alla direzione c $[001]$ con pori di circa $5.8\text{\AA} \times 5.8\text{\AA}$ (figura.X); la framework density è di $15.1\text{T}/1000\text{\AA}^3$.

Per quanto riguarda il *polimorfo B* monoclinico questo presenta due canali ellittici a 12 tetraedri che corrono lungo le direzioni $[110]$ e $[1-10]$, connessi tramite una finestra a 12 tetraedri, con dimensioni dei pori che variano da un minimo di 6.9\AA ad un massimo di 7.5\AA , ed un canale a 12 tetraedri che si sviluppa a spirale lungo c $[001]$ con dimensioni di circa $5.8\text{\AA} \times 5.8\text{\AA}$ (Figura 3.14 e 3.15).



12-ring viewed along [100]
6.6 x 6.7 Å

12-ring viewed along [001]

Figura 3.15: canali della zeolite Beta, polimorfo A.

I due polimorfi A e B hanno la tendenza di trovarsi nei cristalli con dimensioni diverse: il *polimorfo A* tetragonale prevale nei cristalli più piccoli, mentre il *polimorfo B* monoclinico prevale in quelli più grandi. In particolare, le immagini in diffrazione a raggi X da cristallo singolo con l'ausilio della teoria OD, hanno risolto le ambiguità simmetriche contrassegnando i piccoli cristalli con la prevalenza del *polimorfo tetragonale*, mentre i grandi cristalli con la presenza dominante del *polimorfo monoclinico*. Inoltre, le analisi chimiche in microsonda condotte da Galli E. et al. (1995) hanno mostrato inoltre che i due tipi di cristalli possiedono differenti rapporti Si/Al, in particolare 3.94 per quelli più piccoli, e 2.66 per i cristalli più grandi.

Lo studio di Newsam J.M. et al. (1988) ha stabilito che la zeolite Beta sintetica è costituita per circa il 56% proprio dal *polimorfo B* monoclinico.

La struttura della zeolite Beta si può costruire a partire dalla Periodic Building Unit tetragonale (PerBU), denominata anche beta layer, composta da 16 unità tetraedriche formate dall'unione di 4 anelli a 6, o 8 anelli a 5 tetraedri, traslate lungo *a* e *b* (Figura 3.16. e 3.17).

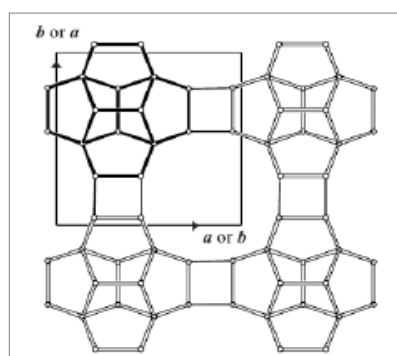


Figura 3.16: Periodic Building Unit (PerBU) tetragonale lungo il piano perpendicolare a c

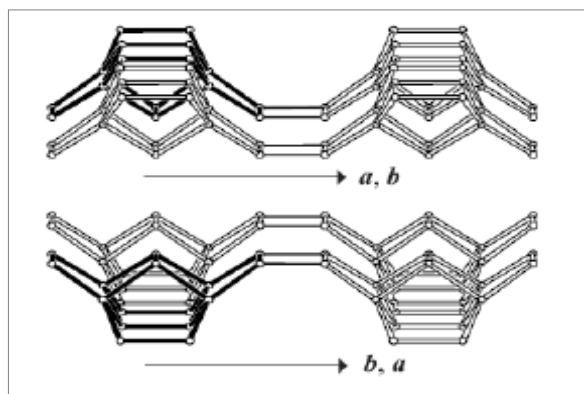


Figura 3. 17: PerBU lungo b (o a) neretto in alto, e lungo a (o b) in neretto in basso. Le PerBU scurite sono legate da una rotazione di 90° intorno a c

Si possono chiaramente notare le tre “composite building units” che ripetedosi tridimensionalmente nello spazio generano la struttura della zeolite Beta; queste vengono riportate singolarmente nella figura riportata di seguito:



Figura3.18: Composite Building Units nella zeolite Beta

In figura 3.19 è riportata un’immagine al SEM (Scanning Electron Microscopy) delle forme di crescita tipiche della zeolite Beta sintetica.

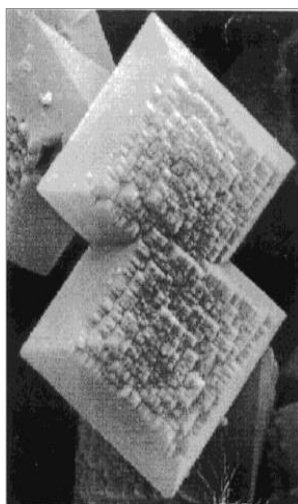


Figura 3.19: Immagine al SEM della zeolite Beta sintetica.

La zeolite utilizzata (Beta-25) è stata caratterizzata tramite tecnica SEM al fine di modificarne la morfologia (figura 3.20).

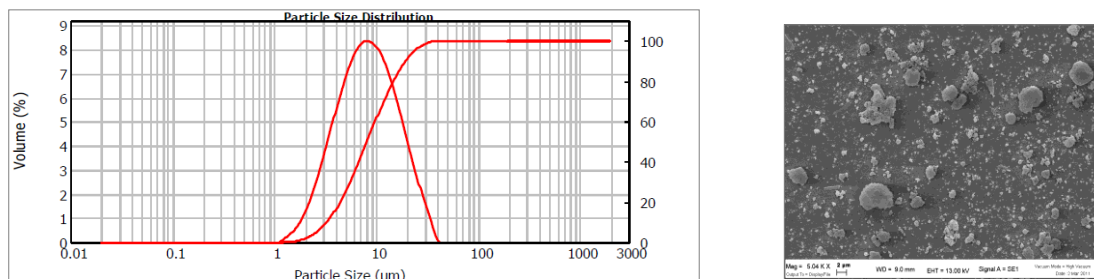


Figura 3.20: caratterizzazione dimensionale zeolite Beta-25

L'analisi ha evidenziato la presenza di particelle eterogenee in dimensioni e forma.

Le particelle hanno dimensioni di valore medio di 8,148 μm e una deviazione standard di 0,950 μm .

La struttura porosa e la forte acidità, sia come siti Brønsted che Lewis, rendono le zeoliti Beta altamente selettive verso le molecole ospiti e cataliticamente attive. Questo fa in modo che trovino largo impiego in un gran numero di processi industriali. Essa risulta essere, infatti, selettiva per reagenti, prodotti o stati di transizione. Per le sue caratteristiche di materiale catalitico, invece, è utilizzata in una serie di processi, come l'adsorbimento di idrocarburi e la riduzione di NOx.

Diversi studi centrati sulla sfera di coordinazione degli atomi di alluminio nella beta zeolite [55] hanno dimostrato che essa dipende dal pretrattamento della zeolite e dal contenuto di molecole di acqua. Inoltre, è stato stabilito che anche le diverse condizioni di calcinazione, trattamenti di temperatura e interazioni con le stesse molecole come l'ammoniaca e l'acqua condizionano l'attività catalitica. In particolare, la calcinazione ad alta temperatura ha determinato un'attività catalitica più pronunciata[51].

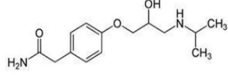
In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la zeolite Beta25 per le sue elevate proprietà di adsorbimento. A tal fine, film successivi di materiale zeolitico sono stati depositati sulle superfici di WO_3 . In questo modo è stato possibile avvicinare molecole non sono in grado di interagire direttamente con il foto-catalizzatore.

3.6 Composti selezionati

I composti selezionati sono: atenololo (ATN), carbamazepina (CBZ), ketoprofene (KTP) e levofloxacin (LEVO). Ognuno appartiene ad una classe farmaceutica diversa. Inoltre, hanno proprietà chimiche e fisiche diverse, come le dimensioni molecolari, il comportamento acido / base, l'idrofobicità. Studi recenti ne hanno confermato la loro presenza negli impianti di trattamento delle acque reflue[18,56-57].

Atenololo:

Tabella 3.1: caratteristiche atenololo

Formula	Molecular Weight	Structure	Water Solubility	pKa	Log K _{ow}	Half Time	excretion
C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266.34		13.3 g/L	9.6	0.50	6-7 h	50%

L'atenololo è un β -bloccante beta-1 selettivo, ovvero caratterizzato da un'azione preferenziale, a bassi dosaggi, sui beta-1 recettori adrenergici cardiaci.

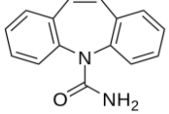
Viene utilizzato per il trattamento dell'ipertensione e di alcune aritmie cardiache, ad esempio in caso di tachicardia.

Introdotta nel 1976, l'atenololo è stata utilizzata come sostituto del propranololo nel trattamento dell'ipertensione. A differenza del propranololo, l'atenololo non passa attraverso la barriera ematoencefalica, evitando così vari effetti collaterali del sistema nervoso centrale. Per gli esseri umani, e più in generale per i mammiferi, i β -bloccanti sono antagonisti competitivi degli effetti delle catecolamine (adrenalina, noradrenalina) nei siti di recettori β -adrenergici.

Circa il 50% della dose somministrata viene escreta con l'urina, con circa il 90% ancora in forma di composto attivo. A causa del suo uso frequente e del suo scarico nelle acque reflue, l'atenololo è stato ampiamente individuato negli impianti di trattamento delle acque reflue e nelle acque superficiali in diversi paesi europei[58].

Carbamazepina:

Tabella 3.2: caratteristiche carbamazepina

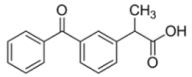
Formula	Molecular Weight	Structure	Water Solubility	pKa	Log K _{ow}	Half Time	excretion
C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27		17.7	13	2.25	25-65h	72%

La carbamazepina è un farmaco antiepilettico usato per controllare le crisi epilettiche. Circa il 72% della dose somministrata per via orale viene assorbita, mentre il 28% è invariato e successivamente eliminato attraverso le feci. Dopo l'assorbimento, la carbamazepina viene metabolizzata dal fegato: solo l'1% del dosaggio lascia il corpo in forma inalterata, mentre i metaboliti di questo farmaco subiscono un ciclo enteroepatico e, infine, vengono escreti con l'urina.

La carbamazepina è stata ritrovata negli impianti di trattamento delle acque reflue di tutto il mondo: Europa, Stati Uniti, Canada, Giappone e Corea del Sud[59].

Ketoprofene:

Tabella 3.3: caratteristiche ketoprofene

Formula	Molecular Weight	Structure	Water Solubility	pKa	Log K _{ow}	Half Time	excretion
C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254.28		0.5 g/L	4.02	3.12	1-4 h	80%

Il Ketoprofene, (RS) 2- (3-benzoilfenil) -propionico, è uno dei composti farmaceutici più diffusi che appartiene alla classe degli anti-infiammatori non steroidei (NSAID).

Viene usato come analgesico e antipiretico negli esseri umani e negli animali. Agisce inibendo la produzione di prostaglandina del corpo. Il meccanismo principale di azione del farmaco è dovuto all'inibizione della ciclo-ossigenasi che porta al blocco della sintesi di prostaglandine responsabili dell'infiammazione e dei danni ai tessuti.

Il farmaco è sensibile alla luce, quindi è necessario evitare l'esposizione alla luce solare diretta: in alcuni casi, infatti, si è verificata l'emergere di foto-allergie e foto-tossicità.

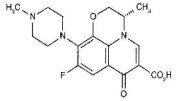
Il laboratorio di analisi acquatiche di ecosistemi acquatici presso la California University ha identificato effetti negativi sui crostacei[60]. L'esposizione al ketoprofene non ha

mostrato alcun effetto sulla mortalità, ma è stato osservato un ritardo significativo nella schiusa nei pesci esposti[61].

Studi recenti hanno riscontrato che tale farmaco provoca effetti letali negli avvoltoi; essi infatti si nutrono delle carcasse di animali precedentemente trattate, con conseguente insufficienza renale acuta nei giorni di esposizione[62-63].

Levofloxacin:

Tabella 3.4: caratteristiche levofloxacin

Formula	Molecular Weight	Structure	Water Solubility	pKa	Log K _{ow}	Half Time	excretion
C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	361.36		1.4 g/L	6.24	2.1	6-8 h	87%

La levofloxacin è un antibiotico. Viene usata per trattare una serie di infezioni batteriche tra cui sinusiti batteriche acute, polmoniti, infezioni del tratto urinario, prostatite cronica e alcuni tipi di gastroenterite. Insieme ad altri antibiotici può essere usato per trattare la tubercolosi, la meningite o la malattia infiammatoria pelvica. La levofloxacin inibisce le topoisomerasi batteriche e la girase del DNA. Ciò comporta una rottura di filamenti su un cromosoma batterico, con conseguente inibizione della replicazione e trascrizione del DNA.

La preoccupazione principale, per la classe degli antibiotici, è associata allo sviluppo di meccanismi di resistenza da batteri che possono successivamente compromettere la salute pubblica attraverso l'inefficacia del trattamento. Il progresso della resistenza agli antibiotici è legato agli scarichi delle acque reflue e all'uso di antibiotici nell'acquacoltura. Sono classificati come estremamente tossici per i microorganismi e molto tossici per le alghe[64].

Capitolo 4 L'ADSORBIMENTO

4.1 Principi generali

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico di trasferimento di massa, in cui una o più sostanze presenti nella fase liquida o gassosa, instaurano un'interazione con un sistema solido, determinando uno scambio di massa.

Tale processo permette la separazione di specifiche sostanze presenti in una soluzione. Per questa potenzialità è, infatti, utilizzato nelle tecniche di analisi cromatografica e in molte tecnologie di depurazione, come il trattamento delle acque reflue. È in grado, infatti, di ritardare la dissoluzione nelle falde di inquinanti presenti nel terreno, ridurre la biodisponibilità per le piante ed influenzarne la velocità di biodegradazione.

Nello specifico esso è un fenomeno superficiale di interazione tra un adsorbato, in fase liquida o gassosa, ed un adsorbente in fase solida, generalmente un mezzo poroso.

La natura delle interazioni può essere di diverso tipo come le forze di Van der Waals, forze elettrostatiche e legami ad idrogeno. Queste si manifestano all'interfase, ossia alla superficie di separazione tra le due parti coinvolte nel processo.

A seconda delle interazioni coinvolte, l'adsorbimento può essere di tipo chimico o di tipo fisico.

L'adsorbimento sarà considerato di tipo fisico nel caso in cui le interazioni tra adsorbato e adsorbente siano costituite da legami deboli a “lungo raggio”, come ad esempio le interazioni di Van der Waals o elettrostatiche. Esso si verifica a basse temperature (con valori prossimi a quelli ambientali) e non è “sito-specifico”: le molecole di adsorbato sono, quindi, libere di subire movimenti traslazionali sull'interfaccia, con possibile formazione di un multistrato. Proprio per le caratteristiche delle interazioni, è un processo facilmente reversibile

D'altra parte, l'adsorbimento sarà considerato di tipo chimico se le interazioni tra adsorbato e adsorbente sono costituite da legami chimici a “corto raggio”, come legami ad idrogeno o interazioni tra orbitali π . Per questi motivi il processo non è reversibile o poco

reversibile. A differenza del caso precedente, le molecole non sono libere di muoversi liberamente lungo l'interfaccia dato che i legami sono localizzati. Esso avviene con un elevato grado di specificità e quindi limitato alla formazione di un monostato.

L'adsorbimento fisico è un processo esotermico; nella maggior parte lo è anche quello chimico. Quest'ultimo è però un processo attivato, ovvero: la velocità dipende dalla temperatura e diminuisce al diminuire della temperatura.

Esso può essere ulteriormente distinto in due diversi tipi: omogeneo se le fasi interessate hanno lo stesso stato (ad esempio due soluzioni liquide immiscibili tra loro); e eterogeneo, nel caso in cui le fasi presentano stati diversi (ad esempio solido-liquido, liquido-gas, gas-solido).

I processi di adsorbimento sono accompagnati da una diminuzione di energia libera ed in particolare, se coinvolge l'adsorbimento di gas o vapori, è accompagnato anche da una diminuzione di entropia.

Processi di trasporto

I modelli di adsorbimento vengono suddivisi in. “modelli di equilibrio” e modelli di “non-equilibrio”.

Di solito, l'adsorbimento è un processo limitato dall'equilibrio; esso suppone che, a scala microscopica, il processo di adsorbimento raggiunga istantaneamente l'equilibrio. Come conseguenza si ha che, se la concentrazione nella fase fluida non varia, la concentrazione adsorbita rimane costante. L'adsorbente deve essere in equilibrio con la fase fluida circostante per ottenere il massimo adsorbimento.

Tuttavia, è anche importante considerare i vari processi di trasporto coinvolti e le velocità a cui avvengono per avere un'idea più completa.

Il meccanismo di trasferimento di massa di solito ha quattro steps, schematizzati in figura 4.1:

1. trasferimento dell'adsorbato dal bulk di fase fluida al film superficiale che riveste le particelle di adsorbente; questo processo è controllato dal flusso convettivo e dal mescolamento turbolento

2. trasferimento dell'adsorbato attraverso il film superficiale delle particelle di adsorbente; questo step è controllato dalla diffusione molecolare e dal flusso convettivo
3. trasferimento dell'adsorbato dalla superficie delle particelle all'interno dell'adsorbente, attraverso la rete dei pori; questo processo può avvenire attraverso la diffusione nei pori oppure la diffusione sulla superficie
4. legame fisico o chimico dell'adsorbato alla superficie interna dell'adsorbente; questo step è controllato dalle interazioni molecolari.

Di solito gli steps 1 e 4 sono quelli che avvengono più rapidamente e quindi non contribuiscono alla velocità globale dell'adsorbimento; lo step cinematicamente determinante è di solito il 3 sebbene cambiamenti nella velocità di flusso possono influire sul trasferimento di massa attraverso il film superficiale (step 2).

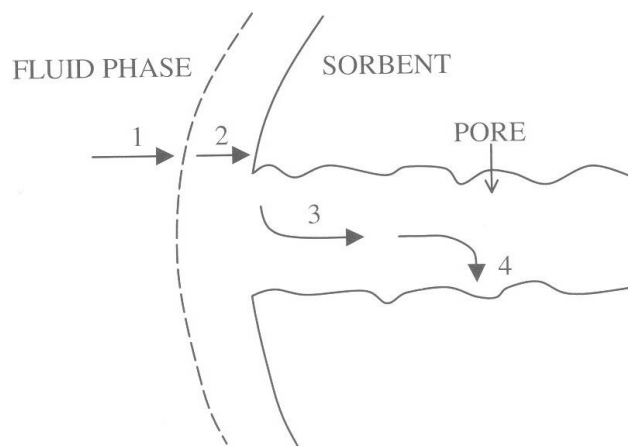


Figura 4.1: rappresentazione del meccanismo di adsorbimento

4.2 Isotherme di Adsorbimento

L'isoterma di adsorbimento è la relazione funzionale che esprime la dipendenza della quantità di soluto in fase stazionaria q dalla sua concentrazione all'equilibrio C , a una data temperatura. Il tipo di isoterma che descrive un sistema adsorbente-adsorbato dipende da caratteristiche chimico fisiche dei due costituenti quali l'omogeneità della superficie, la presenza di micro o macroporosità e la natura delle interazioni adsorbato adsorbente oltre alla presenza di interazioni.

Le isoterme sperimentali possono essere suddivise in quattro classi: S, L, H, C, e diversi sottogruppi (che identificano il secondo tratto della curva) (Figura 4.2). La divisione viene applicata sulla base della pendenza parte iniziale della curva. Esse rispecchiano diversi meccanismi di adsorbimento e diverse interazioni soluto-solvente-superficie adsorbente.

L'isoterma S presenta una curvatura verso l'alto che indica un adsorbimento sfavorito. Questo indica che le interazioni superficie-soluto sono meno forti di quelle tra soluto-solvente e soluto-soluto.

L'isoterma L presenta una curvatura verso il basso, indice del fatto che la disponibilità dei siti diminuisce all'aumentare dell'adsorbimento. Questo indica che le interazioni superficie-soluto sono più forti di quelle soluto-soluto e soluto-solvente.

L'isoterma H (dove H sta per *high affinity*) prevede un'affinità alta del soluto per la superficie adsorbente. A basse concentrazioni, il soluto è completamente adsorbito sulla superficie; questo si manifesta con un tratto iniziale della curva praticamente verticale.

L'isoterma C (*constant partition*) presenta un tratto iniziale rettilineo che indica una partizione costante del soluto tra soluzione e adsorbente, fino ad arrivare alla saturazione. Questo indica che il numero di siti rimane costante all'aumentare dell'adsorbimento.

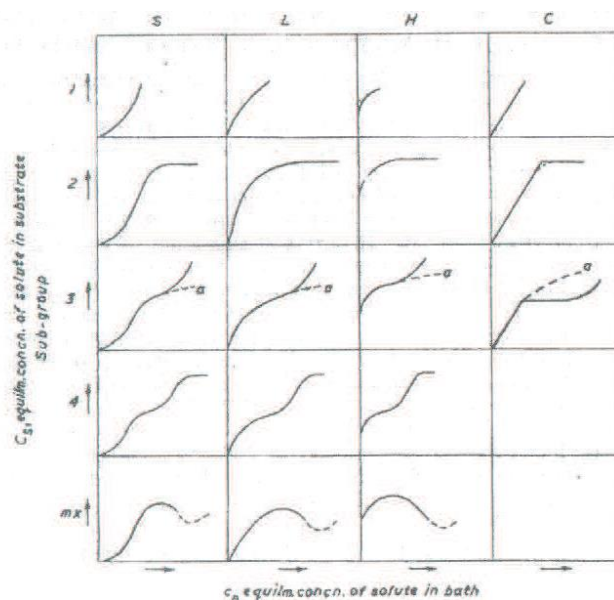


Figura 4.2: Classificazione delle isoterme di adsorbimento.

In generale in condizioni di diluizione infinita, cioè quando C tende a zero, l'isoterma è approssimabile con un andamento di tipo lineare, con pendenza definita costante di Henry dell'adsorbimento. Si può supporre, quindi, che la concentrazione adsorbita sia direttamente proporzionale alla concentrazione in fase liquida. L'aumento della concentrazione determina un certo grado di curvatura, nella maggior parte dei casi con convessità verso l'alto (isoterma di tipo Langmuir): questo è dovuto alla saturazione dei siti di adsorbimento sulla fase stazionaria all'aumentare della concentrazione del composto nella fase mobile. Talvolta possono risultare anche isoterme non lineari con convessità verso il basso (anti-Langmuir) (figura 4.3). Esistono tuttavia numerose tipologie di isoterme caratteristiche che descrivono il comportamento di diversi sistemi, nel seguito vengono riportati i modelli più comunemente utilizzati per isoterme di tipo Langmuir.

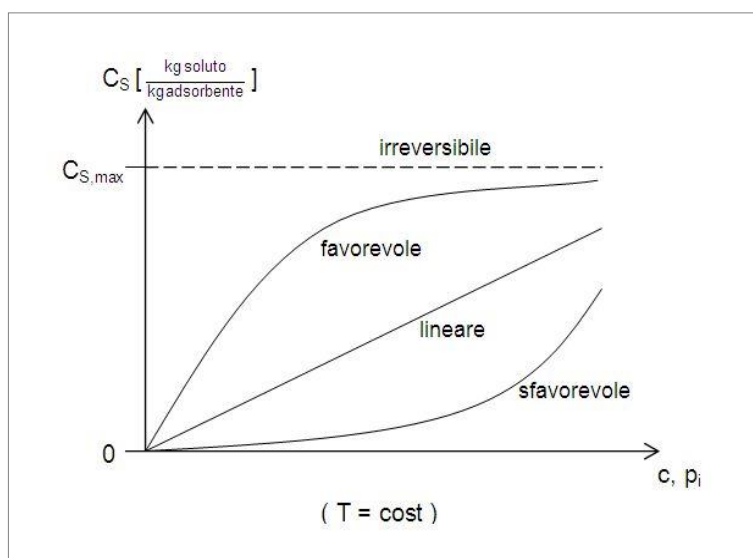


Figura 4.3: Isotherme di adsorbimento

Modelli di isoterme

➤ ISOTERMA LANGMUIR

L'isoterma Langmuir è convenzionalmente scritta come

$$q = \frac{aC}{1+bC} = \frac{bq_s C}{1+bC} \quad (4.1)$$

dove a e b sono coefficienti numerici e $q_s = \frac{a}{b}$ corrisponde alla capacità di saturazione della fase stazionaria. Scritta in forma ridotta risulta

$$\Theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1+bC} = \frac{\Gamma}{1+\Gamma} \quad (4.2)$$

dove $\Theta = \frac{q}{q_s}$ è chiamata copertura superficiale.

La variazione dei parametri a e b incide sulla capacità di saturazione della fase stazionaria (q_s), sulla pendenza iniziale (a) e sulla curvatura (b) dell'isoterma. Di solito, q_s è considerata come unità per il grado di caricamento (overloading) raggiunto dalla colonna.

Le condizioni teoriche sotto cui l'equazione di Langmuir (1) è stata derivata sono:

- soluzione ideale, cioè assenza di interazioni soluto-soluto in soluzione
- copertura monostrato del soluto adsorbito
- assenza di interazioni soluto-soluto e solvente-soluto nel monostrato.

L'isoterma di tipo Langmuir prevede, quindi, un adsorbimento localizzato e reversibile e siti di adsorbimento energeticamente equivalenti. In questo modo ciascun sito può adsorbire al massimo una molecola di soluto e la probabilità di adsorbimento è equivalente per ciascun sito.

La velocità di adsorbimento è proporzionale alla concentrazione di soluto e alla frazione di siti attivi ancora disponibili.

➤ ISOTERMA BI-LANGMUIR

Questo modello può essere utilizzato quando la superficie adsorbente non è omogenea (senza la presenza di interazioni adsorbato-adsorbato), per esempio considerando una fase stazionaria composta da una silice derivatizzata con catene alchiliche di 8 unità. Oltre alle catene C8 saranno presenti anche gruppi silanologici Si-OH.

Questo modello considera la fase stazionaria costituita da due diversi siti di adsorbimento di tipo langmuiriano tra loro indipendenti. L'isoterma Bi-Langmuir si ottiene quindi sommando due contributi di tipo Langmuir:

$$q = \frac{a_1 C}{1 + b_1 C} + \frac{a_2 C}{1 + b_2 C} \quad (4.3)$$

I coefficienti a e b sono diversi per i due siti di adsorbimento (da qui l'uso dei pedici 1 e 2) poiché a seconda dei gruppi chimici che ricoprono la superficie cambiano le costanti di adsorbimento e desorbimento e la capacità di saturazione.

Il modello Bi.Langmuir è risultato particolarmente adeguato alla modellizzazione delle separazioni chirali, che intrinsecamente richiedono la presenza di una fase stazionaria eterogenea.

➤ ISOTERMA TOTH

L'equazione per l'isoterma di tipo Tóth è la seguente:

$$\Theta = \frac{q}{q_s} = \frac{C}{(b + C^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (4.4)$$

dove t è un fattore di eterogeneità compreso tra 0 e 1; per $t = 1$, l'equazione (4) corrisponde all'isoterma di Langmuir. I parametri b e t permettono l'aggiustamento indipendente della pendenza iniziale e della curvatura dell'isoterma. Questo modello assume una distribuzione continua ed asimmetricamente distribuita attorno al loro valor medio delle energie di adsorbimento.

➤ ISOTERMA LANGMUIR-FREUNDLICH

Un altro tipo di modello utilizzabile per descrivere un sistema è il modello cosiddetto "Langmuir-Freundlich". In questo caso il parametro p considera l'eterogeneità della fase stazionaria e l'equazione dell'isoterma diventa:

$$q = \frac{q_s (bC)^p}{1 + (bC)^p} \quad (4.5)$$

4.3 Fattori che influenzano l'adsorbimento

Il processo di adsorbimento da matrice acquosa su solido può essere influenzato da diversi parametri tra questi i valori di pH, la temperatura e la forza ionica.

Il pH è un parametro importante nel processo di adsorbimento dato che il suo valore può influenzare sia l'adsorbato che il materiale adsorbente. La reazione di adsorbimento è in generale un processo esotermico, quindi fortemente dipendente dalla temperatura. I parametri che evidenziano la dipendenza dell'adsorbimento dalla temperatura sono la quantità di calore che si sviluppa durante il processo, detto calore di adsorbimento ΔH , e l'energia di attivazione E_a ; come è possibile notare dall'equazione di Arrhenius:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (4.6)$$

dove:

- ♣ k è la costante di velocità,
- ♣ A è il fattore pre-esponenziale,
- ♣ E_a è l'energia di attivazione,
- ♣ R è la costante universale dei gas,
- ♣ T è la temperatura.

Per quanto riguarda la forza ionica, invece, essa è definita come la misura della concentrazione totale di ioni presenti. Essa influenza il processo di adsorbimento poiché da essa dipendono i siti ionici presenti nel materiale adsorbente, modificando la sua capacità di adsorbire le molecole di analita. Quello che può manifestarsi è, dunque, una competizione per i siti di adsorbimento. La competizione per i siti attivi dipende dalla carica, dalla affinità e dalla dimensione delle particelle, limitando il movimento all'interno dei pori o dei canali del materiale adsorbente.

4.4 Batch e breakthrough

La misura dell'isoterma di adsorbimento è un importante metodo utilizzato per valutare il comportamento dei processi di adsorbimento; da essa è infatti possibile ricavare importanti proprietà quali l'area superficiale del materiale solido, e dalla dipendenza dalla temperatura l'energia di interazione tra adsorbato e adsorbente, la natura e il tipo di interazioni.

Le tecniche usate per determinare l'isoterma di adsorbimento si possono dividere in metodi statici e metodi dinamici.

Al primo gruppo, appartiene il metodo batch che consiste nel lasciare a contatto finché non è raggiunto l'equilibrio quantità note di un materiale adsorbente in un contenitore chiuso con soluzioni di analita a concentrazione nota: misurando la variazione di concentrazione è possibile calcolare per differenza la quantità adsorbita.

Lo svantaggio di questo metodo consiste nella scarsa accuratezza, nell'elevato lavoro manuale e nella forte dipendenza del risultato dell'adsorbimento dal tempo durante il quale adsorbente e soluto restano a contatto.

Rispetto ai metodi statici, quelli dinamici richiedono meno tempo per acquisire un maggior numero di informazioni ma l'utilizzo di una strumentazione più sofisticata. I metodi dinamici sono basati sull'analisi matematica di curve che corrispondono a cambiamenti di concentrazione all'ingresso della colonna, operando in cromatografia liquido-solido in flusso continuo (analisi frontale).

Una curva di breakthrough reale è simile a quella mostrata in figura 4.4:

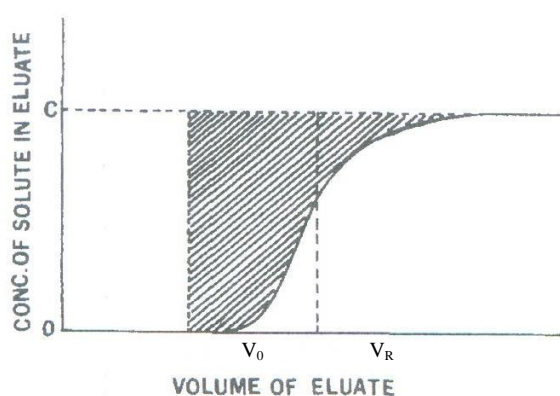


Figura 4.4: Curva reale di breakthrough

L'analisi frontale offre i vantaggi di avere maggiore accuratezza e sensibilità rispetto ai metodi statici, e di ottenere risultati indipendenti dall'efficienza della colonna. Questa tecnica comporta anche alcuni svantaggi tra cui l'elevata quantità di solventi richiesta, la

necessità di lavare e ri-equilibrare la colonna dopo ogni singola analisi e i lunghi tempi di lavoro per raccogliere informazioni in un ampio range di concentrazioni. Inoltre, l'analisi frontale diviene svantaggiosa nel caso in cui il desorbimento del materiale adsorbito sia difficoltoso o non possibile e nel caso in cui il processo di adsorbimento sia molto lento.

4.5 Adsorbimento su zeoliti

Nel 1932 McBain pubblicò uno studio in cui mostrava le capacità di adsorbimento della cabasite verso molecole diverse dall'acqua, determinando con precisione la capacità di adsorbimento in funzione della pressione, rispetto a gas condensabili e incondensabili. Attraverso lo studio strutturale della cabasite, si scoprì l'importanza che il volume molecolare delle particelle adsorbite potesse avere sul processo di adsorbimento, evidenziando inoltre la capacità di setacciamento molecolare della zeolite.

Nel 1940 circa si sviluppò un grande interesse nella sintesi delle zeoliti, per poter produrre setacci molecolari adatti. La ZK5 fu la prima zeolite sintetica con una struttura propria, che fu preparata ed esaminata come setaccio molecolare. Negli anni seguenti, furono realizzate diverse forme di zeoliti per poter sfruttare le proprietà di setaccio molecolare e furono quindi create le Na-, Ca-, Ba-mordenite; le Na-, Ca-chabazite; le Na-, Ca-, K-A (denominate rispettivamente 4-A, 5-A, 3-A); le Na-, Ca-X (denominate 13X e 10X), dove i numeri indicano approssimativamente le dimensioni (in Å) che le molecole da adsorbire non devono superare per poter entrare nei pori.

Lo scambio ionico si rivelò la migliore proprietà per poter creare strutture per la separazione: i cationi scambiati, localizzati nelle aperture e nei canali delle zeoliti bloccano il passaggio alle molecole più grandi lasciando passare quelle più piccole che normalmente, in situazioni di mancata separazione iniziale, verrebbero adsorbite entrambe.

Le forze elettrostatiche invece richiedono la presenza di un campo elettrico sulla superficie e di una molecola da adsorbire dipolare; ovviamente su una superficie non polare come una zeolite puramente silicica, sono coinvolte solamente le forze di Van der Waals e le molecole sono adsorbite con un'affinità proporzionale al peso molecolare.

4.6 Adsorbimento di molecole target su zeolite

Le molecole selezionate come target (atenololo, carbamazepina, ketoprofene e levofloxacina) presentano proprietà chimiche e dimensioni molecolari differenti che regolano il processo di adsorbimento su materiale zeolitico.

Studi precedenti hanno già valutato i potenziali effetti che parametri quali il pH e la forza ionica e il trattamento termico del materiale adsorbente su tale processo[65].

Per valutare gli effetti riconducibili al trattamento termico è stata fatta un'analisi termica gravimetrica (TG) sia sul materiale non trattato termicamente che di quello sottoposto a trattamento termico, su diverse tipologie di zeoliti.

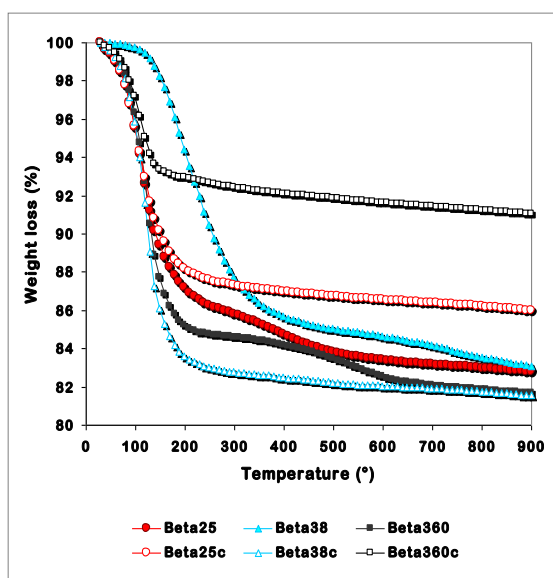


Figura 4.5: curve termogravimetriche per zeoliti Beta 25, Beta 38 Beta 360[65].

Le curve termogravimetriche evidenziano un improvviso cambiamento della pendenza a bassa temperatura (circa 100 ° C), questo indica la presenza di molecole di acqua debolmente legate alla superficie.

Allo stesso tempo, le perdite di peso a temperature più elevate indicano la presenza simultanea di ioni di ammonio residui in Beta25 e Beta38 e di molecole d'acqua strutturale in tutti i campioni esaminati. A temperatura di circa 900 ° C è stato osservato una perdita di peso pari al 17-18% per ciascun campione.

Sulla base dei dati TG, è possibile dedurre che tutti e tre i campioni dopo la calcinazione contengono ancora molecole di acqua debolmente legate alla superficie (il 5.5% di perdita di peso a 100 ° C per la Beta25c, il 6,0% per la Beta38c e il 3,8% per la Beta360c), così come l'acqua strutturale intrappolata nelle micro-porosità dei campioni zeolitici (8,3% per la Beta25c, il 12,4% per la Beta38c ed il 5,1% per la Beta360c)[65].

I meccanismi di adsorbimento dei farmaci sulle zeoliti possono implicare sia interazioni non specifiche (ioniche) che specifiche dovute alla formazione di ben definiti legami chimici, covalenti o supramolecolari (cioè legame covalente o legame a idrogeno). Per un determinato materiale adsorbente, le diverse interazioni dipenderanno dalle proprietà acido-base, dal numero di gruppi H-donatori, dall'idrofobicità dei farmaci.

Le isoterme di adsorbimento per il ketoprofene sono riportate nella seguente figura[65]:

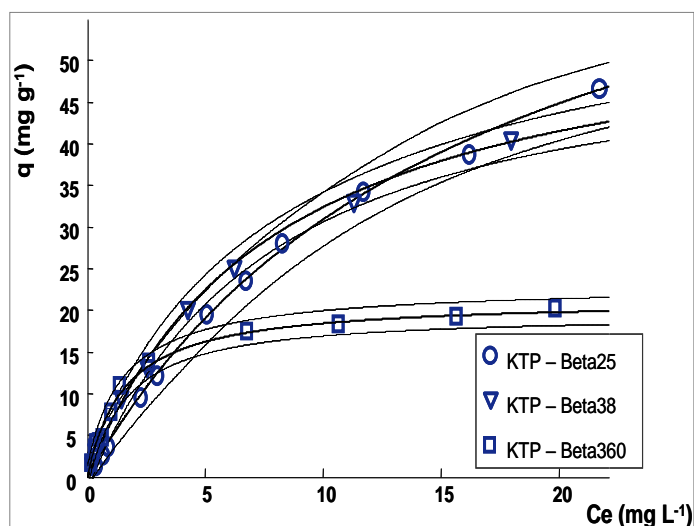


Figura 4.6: isoterme adsorbimento KTP[65]

La figura 4.6 mostra come la capacità di adsorbimento del materiale nei confronti del ketoprofene aumenti con il diminuire del SAR, a conferma del fatto che l'idrofobicità della zeolite può influenzare le proprietà di adsorbimento. Inoltre, i due tipi di materiale zeolitico differiscono anche per area superficiale e natura del controione.

In generale, il trattamento termico ha evidenziato delle migliori prestazioni del processo di adsorbimento, in modo indipendente dal valore di SAR.

L'analisi termogravimetrica è stata anche condotta, dopo processo di calcinazione, dopo caricamento del materiale zeolitico con differenti molecole farmaceutiche[65] (figura 4.7).

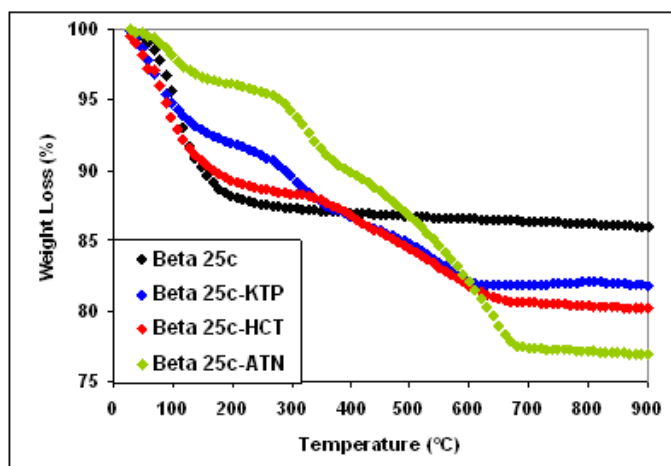


Figura 4.7: curve termogravimetriche su Beta25 dopo l'adsorbimento di farmaci[65].

Tale analisi ha evidenziato una forte affinità per le molecole considerate. In particolare, le curve termogravimetriche relative alla Beta25c prima e dopo l'adsorbimento di farmaci mostrano una perdita di peso di circa il 23% (ATN-Beta25c), 19,8% (HCT-Beta25c) e 18,2% (KTP-Beta25c) a 900 ° C rispetto all'8,3% del materiale calcinato alla stessa temperatura.

Per indagare il ruolo delle interazioni elettrostatiche, sono state effettuate misure di adsorbimento di farmaci in soluzioni a diversi valori di pH. Il pH determina il grado di protonazione dei silanoli superficiali e quindi le proprietà di scambio ionico del materiale. Tale parametro influenza anche lo stato delle molecole farmaceutiche in quanto possono essere presenti in forma neutra, carichi positivamente o negativamente e, conseguentemente, prendere parte a processi di repulsione o attrazione nei confronti del substrato adsorbente.

Le curve di adsorbimento che sono state registrate sulla Beta25 in un ampio range di pH, per diverse molecole farmaceutiche, sono riportate in figura 4.8.

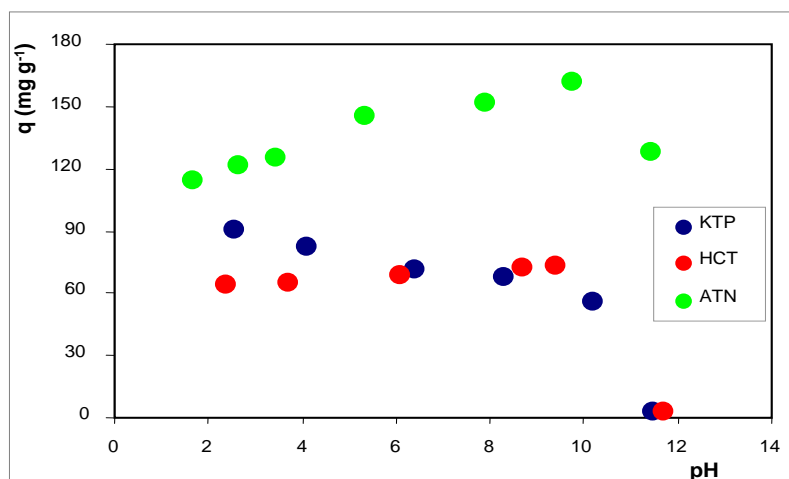


Figura 4.8: Curve di adsorbimento per diversi farmaci • ketoprofene (KTP), • atenololo (ATN), e • idroclorotiazide (HCT): q vs pH[65].

È interessante notare come la capacità di adsorbimento per il ketoprofene diminuisca all'aumentare dei valori di pH. Il valore di pKa per il KTP è pari a 4.02, quindi si trova principalmente in forma neutra a $\text{pH} < 4$ e carico negativamente a $\text{pH} > 4$; come conseguenza, l'interazione elettrostatica tra KTP e la superficie beta è repulsiva a pH superiore di 4 e il contributo repulsivo aumenta all'aumentare del pH. Questo può spiegare la diminuzione di q all'aumentare della basicità della soluzione.

È stata anche studiata l'effetto della forza ionica sull'adsorbimento variando la concentrazione di cloruro di sodio (figura 4.9).

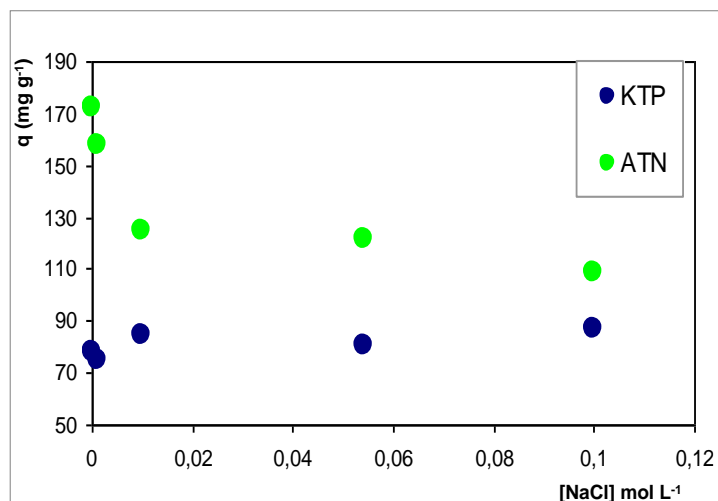


Figura 4.9: curve di adsorbimento relative alla zeolite Beta25: q vs [NaCl][65]

La curva di adsorbimento evidenzia come la quantità di KTP adsorbita non viene significativamente influenzata dalla forza ionica della soluzione, confermando così che le interazioni coinvolte nel sistema KPT-Beta25c sono principalmente idrofobiche.

Capitolo 5: TECNICHE SPERIMENTALI

5.1 Tecniche cromatografiche

La cromatografia è uno dei metodi più utilizzati per la separazione, identificazione e determinazione di composti chimici in miscele complesse. Vi sono due fasi: la fase stazionaria nella colonna e la fase mobile che porta gli analiti a muoversi lungo la fase stazionaria. La separazione è dovuta alla affinità di analiti per la fase stazionaria; questo produce una diversa velocità di migrazione e di conseguenza differenti tempi di eluizione. La scelta delle due fasi dipende dalla analiti.

Esistono vari tipi di cromatografie, che si differenziano a seconda di come è distribuita la fase stazionaria: cromatografia planare (come per esempio la TLC) e cromatografia su colonna (per esempio l'HPLC) oppure in base all'eluente ovvero la fase mobile: cromatografia in fase gas (GC) e cromatografia in fase liquida (LC).

Il metodo preminente nella cromatografia su colonna è la tecnica di eluizione. In questa tecnica il campione disciolto nella fase mobile viene introdotto dall'alto della colonna; usando poi la fase mobile si inizia l'eluizione fino a che le sostanze da separare non sono rivelate alla fine. Una volta che il campione viene iniettato, i costituenti si distribuiscono tra fase mobile e fase stazionaria: i composti più fortemente trattenuti (che manifestano maggiore affinità per la fase stazionaria) impiegano più tempo a percorrere la colonna rispetto alle sostanze che interagiscono debolmente con essa. Le interazioni che si generano sono di natura diversa, generalmente si tratta di interazioni deboli anche se possono formarsi composti di coordinazione o instaurarsi dei meccanismi di scambio ionico. Le sostanze con questa tecnica vengono separate dopo un certo tempo di eluizione e sono rilevate singolarmente alla fine della colonna. Il lasso di tempo che il singolo componente impiega per fluire è detto "tempo di ritenzione" ed è particolarmente influenzato dalla polarità delle due fasi.

Nella cromatografia su colonna il segnale del rivelatore in funzione del tempo di ritenzione o del volume di eluizione è chiamato cromatogramma.

Cromatografia Liquida ad Alta Prestazione (HPLC)

La cromatografia liquida ad alta prestazione (High Performance Liquid Chromatography) più semplicemente nota con l'acronimo inglese HPLC è una tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di

affinità tra una “fase stazionaria” posta all’interno della colonna cromatografica e una “fase mobile” che fluisce attraverso essa. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ed alta per la fase mobile. Il campione da analizzare è iniettato all’inizio della colonna cromatografica dove è spinto attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile applicando pressioni dell’ordine delle centinaia di atmosfere. Per ottenere un’elevata efficienza nella separazione è necessario che le dimensioni delle particelle del riempimento siano molto ridotte (di solito hanno diametri compresi da 3 a 10 μm), per questo motivo è indispensabile applicare un’elevata pressione se si vuole mantenere una ragionevole velocità di flusso dell’eluente e quindi un tempo di analisi adeguato. Alla fine della colonna è applicato un rivelatore (IR, UV-VIS, spettrofluorimetrico, spettrometro di massa) e un calcolatore che permettono una analisi in continuo dell’uscita della colonna e quindi di poter quantificare e/o identificare le sostanze iniettate. Come conseguenza di queste alte pressioni richieste, la strumentazione per cromatografia liquida ad alta prestazione tende ad essere molto più elaborata, sofisticata e costosa rispetto alla cromatografia tradizionale.

Una tipica strumentazione HPLC prevede: contenitori per la fase mobile; sistema di pompaggio; iniettore (sistemi di introduzione del campione); colonna; rivelatore(Figura 5.1).

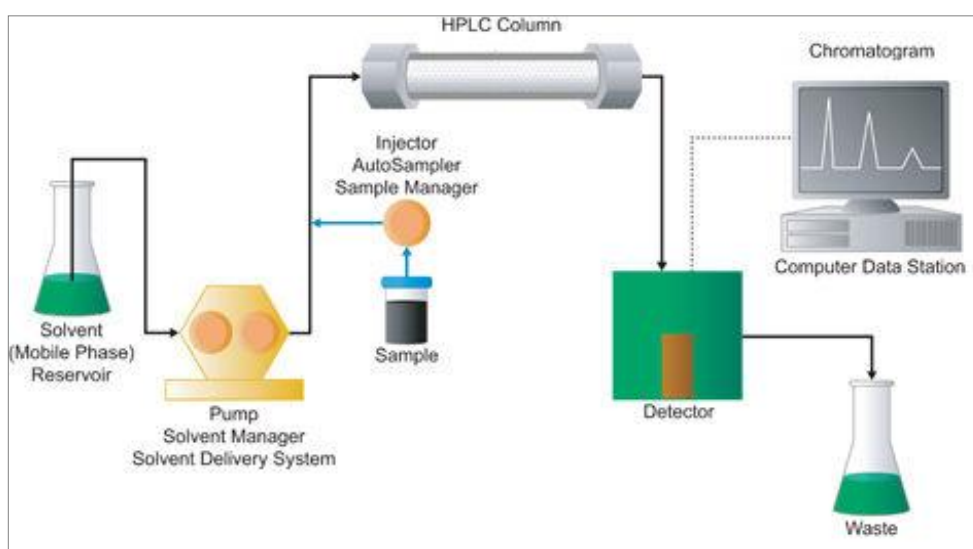


Figura 5.1: schema strumentazione HPLC

I moderni strumenti per HPLC sono equipaggiati con diversi contenitori, generalmente in vetro, per i solventi che verranno impiegati come fase mobile. I solventi devono necessariamente essere privi di impurità, compresi gas disciolti e particolato, per non inficiare la bontà dell'analisi; per questo motivo i contenitori integrano spesso degasatori, distillatori e sistemi di filtraggio. La fase mobile è un liquido che instaura importanti interazioni con le sostanze da analizzare. È possibile operare in due modalità:

fase normale: fase stazionaria polare (silice attiva, allumina) e fase mobile apolare (esano, triclorometano);

fase inversa: fase stazionaria apolare (silice-C18 o C8, polistirene) e fase mobile polare (acqua, metanolo, tetraidrofurano).

La fase mobile deve essere scelta in modo che la polarità non sia troppo lontana da quella della fase stazionaria, in quanto produrrebbe tempi di ritenzione troppo lunghi, ma neanche troppo vicina alla polarità della fase stazionaria, in quanto produrrebbe tempi di ritenzione troppo brevi.

Le analisi possono essere eseguite con eluizione isocratica, quando l'eluizione è condotta con un unico solvente come fase mobile o con una miscela di solventi di composizione costante; oppure con eluizione a gradiente, quando sono utilizzati due o più solventi la cui polarità differisce in modo significativo. In quest'ultimo caso il rapporto tra i due solventi è fatto variare in maniera programmata durante la separazione, a volte in modo continuo a volte attraverso una serie di stadi. In questo caso è richiesta una camera di miscelazione. L'eluizione a gradiente può migliorare l'efficienza di separazione e può portare a tempi di analisi più brevi. I moderni strumenti di HPLC sono spesso dotati di valvole proporzionali che permettono di introdurre i solventi da due o più contenitori, con rapporti che possono essere variati continuamente.

5.2 Spettrometria di Massa (MS)

La spettrometria di massa è forse, tra tutte le metodologie analitiche disponibili, quella di più vasta applicazione. Essa è in grado di fornire informazioni riguardanti: la composizione qualitativa e quantitativa di analiti sia organici che inorganici in miscele complesse; la struttura di una vasta gamma di specie molecolari complesse; i rapporti isotopici degli atomi nei campioni; la struttura e la composizione delle superficie solide.

Viene comunemente usata in combinazione con tecniche separative, quali la gascromatografia e la cromatografia in fase liquida (HPLC) o, più recentemente, con tecniche quali il plasma a induzione.

Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z) generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti. Il campo magnetico induce gli ioni ad acquisire una traiettoria caratteristica e li indirizza al rivelatore. Solo gli ioni aventi un predefinito valore di m/z giungono al rivelatore.

La miscela di ioni è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica.

La formazione di ioni di campione in fase gassosa è un pre-requisito essenziale per i processi di separazione e di rivelazione tipici in uno spettrometro di massa. Fino a non molto tempo fa gli spettrometri di massa richiedevano il campione in fase gassosa, ma grazie agli sviluppi più recenti, l'applicabilità della spettrometria di massa è stata estesa fino a includere anche campioni in fase liquida o inglobati in una matrice solida. Il campione viene introdotto in una camera da vuoto mediante un opportuno sistema di introduzione. In dipendenza del tipo di sistema di introduzione e della tecnica di ionizzazione utilizzata, il campione può già esistere in forma ionica in soluzione, oppure esso può essere ionizzato di concerto con la sua volatilizzazione o mediante altri metodi nella sorgente ionica. Gli ioni prodotti, che si trovano in fase gassosa, vengono separati nell'analizzatore sulla base del loro rapporto massa/carica (m/z), e vengono raccolti da un rivelatore. Nel rivelatore essi generano un segnale elettrico proporzionale al numero di ioni presenti. Il sistema di elaborazione dati registra questi segnali elettrici in funzione del rapporto m/z e li converte in uno spettro di massa.

Lo spettro di massa è tipico di ogni composto in quanto è direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

Nella seguente figura viene mostrato uno schema a blocchi della strumentazione:

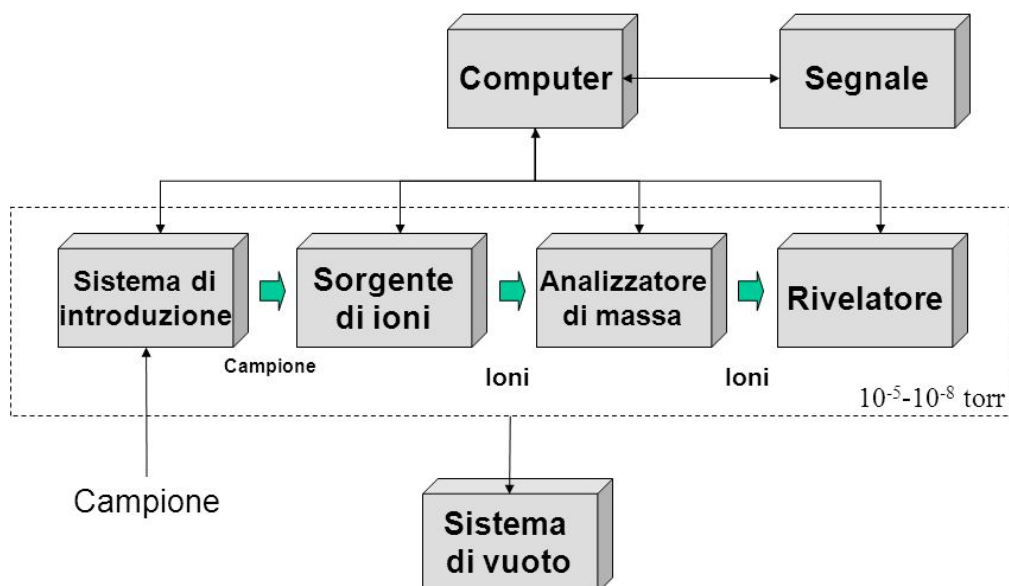


Figura 5.2: componenti di uno spettrometro di massa.

La sorgente è la parte dello spettrometro di massa che ha il compito di trasformare le molecole del campione in ioni (*ionizzazione*). Generalmente, in seguito a questo processo, si ha la formazione di un catione radicalico, chiamato *ione molecolare*. Questo successivamente può incorrere ad ulteriori frammentazioni, generando anche molecole e/o radicali neutri che non vengono tuttavia rilevati dallo strumento. Quello che lo strumento rivela sono, invece, cationi e/o radicali cationi, derivanti dall'ulteriore frammentazione (*ioni frammento*).

Il processo di ionizzazione avviene in seguito a bombardamento del campione con elettroni, ioni, molecole o fotoni. La ionizzazione può essere anche effettuata termicamente o elettricamente. Il sistema di introduzione e la sorgente di ioni sono generalmente riuniti in un unico componente, in uscita dal quale si ottiene un fascio di ioni positivi o negativi che vengono accelerati verso l'analizzatore di massa.

Per questa sua caratteristica, la spettrometria di massa è considerata un metodo d'analisi distruttivo.

Una caratteristica di tale strumentazione è la necessità di un complesso sistema ad alto vuoto che mantenga bassi valori di pressione (da 10^{-5} a 10^{-8} torr) in tutte le componenti dello strumento, eccetto l'elaboratore e il visualizzatore del segnale.

L'aspetto dello spettro di massa di una data specie molecolare dipende strettamente dal metodo utilizzato per la formazione degli ioni, quindi in funzione della sorgente utilizzata:

Fase gassosa:

- impatto elettronico (EI)
- ionizzazione chimica (CI)
- ionizzazione di campo (FI)

Desorbimento:

- desorbimento di campo (FD)
- ionizzazione elettrospray (ESI)
- ionizzazione e desorbimento assistita su matrice (MALDI)
- desorbimento a plasma (PD)
- bombardamento con atomi veloci (FAB)
- spettrometria di massa degli ioni secondari (SIMS)
- ionizzazione termo spray (TS)

Nelle sorgenti definite a fase gassosa, il campione viene dapprima volatilizzato; mentre nelle sorgenti a desorbimento non è richiesta una vaporizzazione totale del campione.

Un'altra importante tecnica è quella che comporta l'accoppiamento di due spettrometri di massa tra loro. In questo caso il primo spettrometro serve ad isolare gli ioni molecolari delle varie componenti della miscela, i quali vengono introdotti uno per volta nel secondo spettrometro dove vengono frammentati a dare uno spettro di massa per ogni ione molecolare prodotto dal primo spettrometro. Questa tecnica è chiamata ***doppia spettrometria di massa*** (MS/MS)

Il primo spettrometro è generalmente provvisto di una sorgente di ionizzazione ad energia non elevata, in modo tale che in uscita da esso vi siano per lo più ioni molecolari o ioni molecolari protonati. Questi ioni passano, quindi, nella sorgente di ioni del secondo spettrometro. Nella maggior parte dei casi, questa seconda sorgente è costituita da una camera per collisioni libere attraverso la quale viene pompato elio. Le collisioni tra gli ioni progenitori e l'elio provocano un'ulteriore frammentazione dei primi a dare numerosi figli dei quali ne viene registrato lo spettro. In questo tipo di applicazione, il primo spettrometro svolge la stessa funzione di una colonna cromatografica di un GC/MS o LC/MS.

5.3 Voltammetria a scansione lineare (J-V)

Il termine voltammetria si riferisce ad un insieme di metodi analitici basati sulla misura della corrente in funzione del potenziale in una cella elettrochimica, in condizioni di completa polarizzazione. Una tipica cella a tre elettrodi usata in voltammetria presenta un elettrodo di lavoro, dove avviene il processo di interesse, un elettrodo di riferimento (solitamente SCE o Ag/AgCl) e un contro elettrodo di materiale nobile o elettrochimicamente stabile nelle condizioni di lavoro, come per esempio il platino.

Nel definire il range di potenziale da utilizzare è importante considerare che per elettrodi p-type andando a potenziali più anodici (positivi) del loro E_{fb} (potenziale di banda piatta) si potrebbe incorrere nella loro degradazione, lo stesso succede per elettrodi n-type andando a potenziali troppo catodici (negativi).

La velocità di scansione applicata durante la misura dipende dalle caratteristiche del materiale. In particolare elettrodi con un'elevata area superficiale produrranno un'elevata capacità del doppio strato e pertanto saranno richieste basse velocità di scansione per minimizzare l'errore introdotto dalla corrente capacitiva.

In figura 5.3 è possibile osservare la differenza tra una caratteristica corrente-tensione registrata al buio (nero) e sotto illuminazione (rosso) in un tipico caso di semiconduttore n-type. Al buio, anche se alla cella è applicato un potenziale, la corrente registrata è nulla per un ampio intervallo di potenziali anodici, in accordo con il fatto che un semiconduttore di tipo n si comporta sostanzialmente come isolante al buio e a potenziali positivi, ai quali è povero dei portatori di carica maggioritari (elettroni). A potenziali molto positivi si osserverà un incremento di corrente causato da reazioni elettrochimiche dirette promosse dal semiconduttore, se il livello di Fermi si spinge nella banda di valenza del materiale, o reazioni di ossidazione parassita alla superficie del collettore elettronico non perfettamente schermato dall'elettrolita (es. lo FTO esposto all'elettrolita che supporta un film poroso permeabile al solvente).

Quando il fotoanodo viene illuminato con un'energia uguale o superiore al band gap ($h\nu \geq E_g$) si ha la separazione di carica e i portatori minoritari (h^+ per n-type, si dirigono (per migrazione o diffusione) verso l'interfaccia elettrodo-soluzione dove danno luogo alle reazioni di foto-ossidazione. La separazione di carica interfacciale è favorita dall'applicazione del potenziale positivo e si assiste generalmente ad un progressivo aumento di foto corrente al variare del potenziale, sino a riscontrare una regione di plateau (corrente limite), determinata dalla massima velocità di separazione di carica.

L'effetto del potenziale applicato sulla efficienza di separazione di carica seguito è spiegabile, entro un modello foto elettrochimico classico che prevede una barriera Schottky tra il solido e l'elettrolita, con l'incremento della caduta di potenziale entro lo spazio di carica, funzionale nella separazione spaziale dei portatori di carica (elettroni e lacune) aventi segni opposti (figura 5.4).

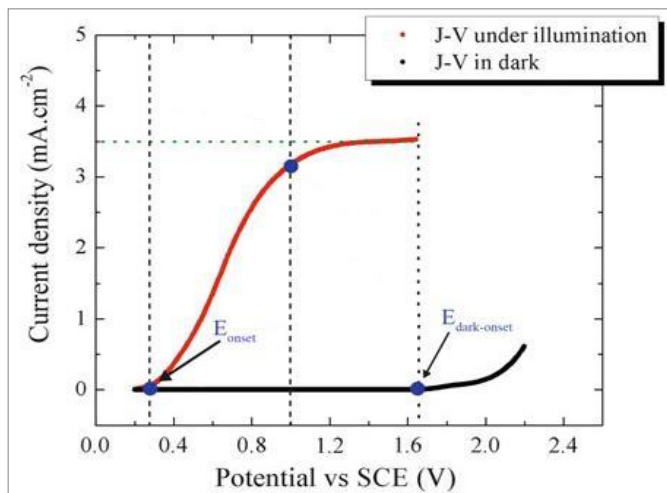


Figura 5.3: Esempio di tipica curva J-V di un semiconduttore di tipo n a tre elettrodi al buio (curva nera), sotto illuminazione (curva rossa) di un semiconduttore n

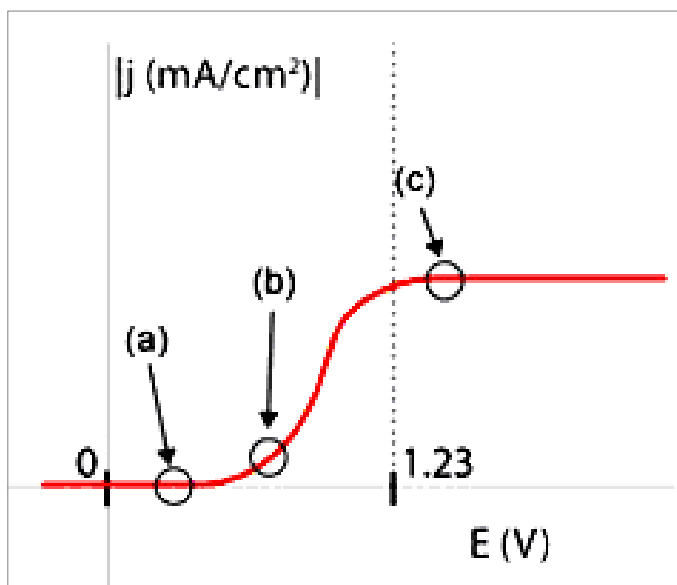


Figura 5.4: Effetto del potenziale applicato sulle caratteristiche corrente tensione di un semiconduttore di tipo n in condizioni di depletion.

In riferimento alla Figura 5.4, in corrispondenza del potenziale di banda piatta (a) avviene la generazione dei portatori di carica, ma in assenza di campo elettrico non si ha separazione dei portatori e la produzione di corrente; all'aumentare del potenziale applicato il campo elettrico nello spazio di carica separa elettroni e lacune e si ha l'inizio della foto corrente (b) sino ad arrivare a saturazione (c) quando la separazione procede con la massima efficienza. Tali distinti regimi sono esemplificati sulla curva J/V in figura 5.5.

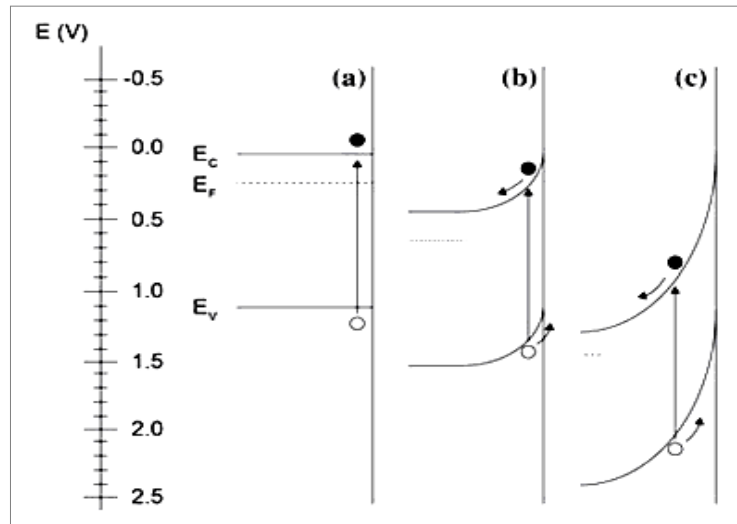


Figura 5.5: distinti regimi di separazione di carica per effetto del potenziale applicato alla barriera Schottky secondo la Figura 2.18, dalla banda piatta (a) alla saturazione (c)

La caratterizzazione della curva JV di un dispositivo foto elettrochimico è quindi importante in quanto consente di valutarne l'efficienza, esprimibile quantitativamente secondo la grandezza ABPE (Applied Bias Photon to current Efficiency) definita, nel caso del water splitting dall'equazione:

$$ABPE = \frac{[J(mA \cdot cm^{-2}) \times (1.23 - V_{bias})(V)]}{P(mW \cdot cm^{-2})} \quad (5.1)$$

dove J è la densità di foto corrente prodotta dalla cella ad un dato potenziale (V bias), e 1.23 V è il potenziale standard per la reazione di water splitting in ossigeno e idrogeno molecolari.

5.4 Cronoamperometria

La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica che permette di misurare la variazione dell'intensità di corrente in funzione del tempo ad un valore fisso di potenziale applicato. Ad intervalli di tempo prestabiliti viene irradiato il campione con una sorgente luminosa e si misura la variazione di corrente in presenza o in assenza di luce. Il transiente fornisce informazioni circa la cinetica dei processi di trasferimento elettronico e consente di valutare la stabilità del semiconduttore e la riproducibilità dei processi redox.

5.5 Spettroscopia EPR (Electron Paramagnetic Resonance)

La risonanza di spin elettronico (EPR) è una tecnica spettroscopica che permette l'analisi di specie che contengono uno o più elettroni spaiati, e trova pertanto applicazione nello studio e nella definizione dei radicali e di complessi di metalli di transizione contenenti ioni paramagnetici.

I principi su cui si basa questa tecnica sono gli stessi della spettroscopia NMR; allo spin dell'elettrone è associato un momento magnetico μ_S proprio come al protone. In presenza di un campo magnetico esterno H applicato lungo l'asse z , al momento magnetico è associata un'energia data da:

$$W_Z = -\mu_z \cdot H = (g_e \cdot \beta_e \cdot M_S) \cdot H \quad (5.2)$$

Dove $g_e = 2,0023$ è il fattore g dell'elettrone libero, β_e è il magnetone di Bohr e M_S è il numero quantico del momento magnetico di spin. Per un elettrone libero $S = 1/2$ quindi il numero quantico del momento magnetico di spin può assumere due valori: $M_S = \pm 1/2$.

Se si rappresenta graficamente l'energia dei livelli di spin in funzione del campo magnetico esterno applicato, si vede che, per $H = 0$ si hanno due stati degeneri, i quali vengono splittati nel momento in cui si applica il campo H , inoltre la separazione tra i due livelli aumenta all'aumentare del campo magnetico (Figura 5.6).

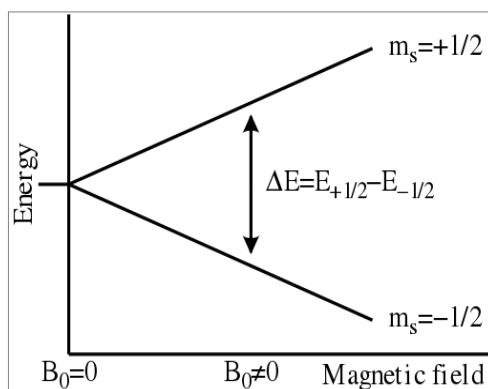


Figura 5.6: Splitting dei livelli in seguito all'applicazione di un campo magnetico

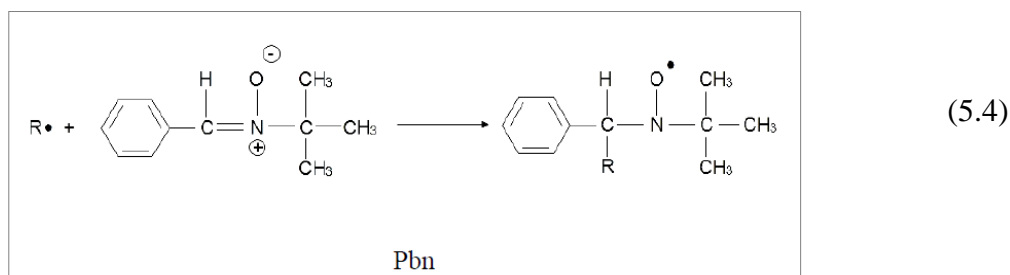
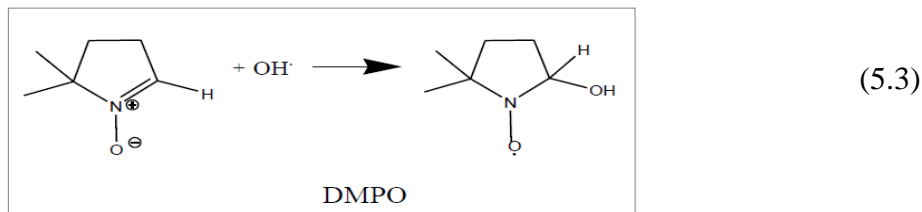
Radiazioni elettromagnetiche di opportuna frequenza (10-40 GHz) possono indurre transizioni tra i 2 livelli di Zeeman, quando ciò accade si dice che si entra in condizioni di risonanza. A differenza della tecnica NMR le condizioni di risonanza vengono ottenute lavorando a frequenza costante e variando l'intensità del campo magnetico. Inoltre gli spettri, per ottenere una maggiore sensibilità e una migliore risoluzione, vengono riportati come derivata prima della curva di assorbimento.

Gli spettri EPR sono essenzialmente caratterizzati da tre parametri:

- Il fattore g: l'elettrone spaiato possiede un momento magnetico effettivo diverso da quello dell'elettrone libero a causa dell'interazione tra il momento angolare di spin e il momento angolare orbitale. Maggiore è l'interazione tra i due e maggiore sarà il valore di g.
- La costante di separazione iperfine: lo splitting iperfine è legato alla presenza di momenti magnetici di spin nucleare, generati da atomi con spin nucleare diverso da zero, che contribuiscono al campo magnetico effettivo localizzato sull'elettrone in aggiunta al campo magnetico esterno. In questo modo un segnale EPR viene splittato in più righe. La costante di separazione iperfine è data dalla separazione tra due righe ed è espressa in Gauss.
- La larghezza delle righe, legata a fenomeni di rilassamento.

La spettroscopia EPR è una tecnica che ci consente di individuare specie paramagnetiche formati nel corso di una reazione fotochimica. Lo spin-trap è una molecola che reagisce con il radicale libero formato dando un addotto radicalico sufficientemente stabile da renderlo osservabile con la tecnica EPR. Per esempio, i nitroni sono dei composti tipicamente usati come spin-trap. Nel lavoro di tesi sono stati impiegati il 5,5-dimetil-

pirrolin N-ossido (DMPO) e l'*N*-*tert*-butil- α -fenilnitrono (pbn), che reagiscono con i radicali ($\text{OH}\cdot$ e $\text{R}\cdot$) secondo le equazioni sotto riportate.



Gli addotti che si formano sono dei nitrossidi, i quali, essendo specie paramagnetiche, daranno un segnale EPR. Lo spettro EPR di questi nitrossidi presenta una struttura iperfine dovuta all'interazione dell'elettrone spaiato con l'atomo di azoto, l'atomo di idrogeno e con il nucleo dell'atomo legato al carbonio, se quest'atomo possiede spin nucleare diverso da zero. Gli atomi di ossigeno e quelli di carbonio non danno interazione iperfine, ciò è dovuto al fatto che i loro isotopi con spin nucleare diverso da zero, sono presenti in concentrazioni troppo basse.

L'interazione con il protone, che ha uno spin nucleare pari a $I=1/2$, darà origine ad un doppietto, mentre l'azoto che ha uno spin nucleare $I=1$ darà luogo ad un tripletto. Le costanti di accoppiamento iperfine dipenderanno anche dall'elettronegatività del radicale intrappolato e dall'angolo diedro tra il legame C---H il legame N---O, che a sua volta dipende dall'ingombro sterico del radicale $\text{R}\cdot$ intrappolato. Poiché l'elettrone spaiato si trova più vicino all'atomo di azoto, interagisce maggiormente con questo e nella struttura iperfine la costante di accoppiamento con il nucleo di azoto (a_N) è maggiore di quella con il nucleo di idrogeno (a_H). Nel caso in cui l'atomo del radicale legato allo spin trap abbia spin nucleare nullo, lo spettro EPR sarà costituito da un tripletto di doppietti. Nel caso in cui il DMPO intrappoli radicali $\text{OH}\cdot$ si verifica che $a_N = a_H$: in questo caso il tripletto di doppietti si riduce ad un quartetto, in cui le linee centrali hanno intensità doppia rispetto

alle laterali.

Le costanti di accoppiamento dell'idrogeno e dell'azoto ad una fissata temperatura, in un determinato solvente sono ben definite e spesso ci permettono di identificare il radicale intrappolato. Anche se il processo di intrappolamento dei radicali da parte dello spin trap non è quantitativo, cioè non tutti i radicali prodotti vengono catturati per formare l'addotto spin trap-Radicale, si può, con buona approssimazione, ritenere che la percentuale di intrappolamento sia sempre la stessa se si usa un eccesso noto di spin trap. Di conseguenza si può considerare che l'intensità del segnale dell'addotto sarà proporzionale alla concentrazione di radicali generati.

5.6 Efficienza di conversione di fotoni in elettroni (IPCE)

L'Efficienza di conversione di fotoni incidenti in corrente elettrica (IPCE, o resa quantica esterna) è determinata dal rapporto tra il flusso di elettroni (foto corrente) e flusso di fotoni incidenti ad una data lunghezza d'onda di illuminazione. Il valore di IPCE tiene conto del contributo dei tre processi fondamentali presenti in celle fotoelettrochimiche: la frazione di coppie elettrone-lacuna (e^-/h^+) generate da un flusso di fotoni incidenti (η_{e^-/h^+}), il trasporto di cariche all'interfaccia solido-liquido ($\eta_{trasporto}$) e l'efficienza del trasferimento di carica interfacciale ($\eta_{interfaccia}$).

$$IPCE = \eta_{e^-/h^+} \cdot \eta_{trasporto} \cdot \eta_{interfaccia} \quad (5.5)$$

Dei tre contributi, l'efficienza di generazione elettrone-lacuna è unitaria, ovvero ogni fotone incidente assorbito dal semiconduttore conduce alla generazione di una coppia di portatori di carica. Di conseguenza le limitazioni all'IPCE derivano dall'efficienza di trasferimento all'interfaccia o dal trasporto dal bulk del semiconduttore alla superficie in contatto con l'elettrolita o da entrambe. Nelle giunzioni n-n oggetto di studio in questo lavoro, è difficile riuscire a separare i contributi specifici dei due nano materiali, poiché la giunzione è caratterizzata da proprietà che non sono necessariamente la somma delle parti. In una cella foto elettrochimica il valore sperimentale di IPCE viene ottenuto mediante una cronoamperometria potenziostatica. Può essere applicato un potenziale costante tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo (esperimento a 2 elettrodi) o un elettrodo di riferimento (esperimento a 3 elettrodi) mentre viene misurata la corrente generata dalla cella sotto illuminazione monocromatica.

L'IPCE corrisponde al rapporto tra il flusso di carica misurate nel circuito esterno (foto corrente) rispetto al flusso di fotoni incidenti. Si dimostra che tali grandezze sono proporzionali rispettivamente alla densità di foto corrente e alla densità di potenza incidente ad una data lunghezza d'onda.

Per celle fotoelettrochimiche l'IPCE descrive la massima efficienza possibile (ad un dato potenziale di lavoro) con la quale le radiazioni in arrivo possono produrre idrogeno dall'acqua, assumendo che tutti gli elettroni siano impiegati nella produzione di H₂ (e le buche nella produzione di O₂) quindi con un'efficienza faradica del 100%. Nella realtà questa condizione non si verifica, e il valore dell'efficienza faradica è solitamente minore del 100 %.

Capitolo 6: SEZIONE SPERIMENTALE

6.1 Reagenti chimici ed analitici per misure fotoelettrochimiche

Le soluzioni standard dei farmaci sono state preparate partendo dai loro stati cristallini di: *carbamazepina* (purezza 99%), *atenololo* (purezza 98.5%), *ketoprofene* (purezza 98%), reagenti acquistati dalla Sigma-Aldrich. *Levofloxacin*a (purezza 98%), acquisita dalla Fluka.

Le soluzioni sono state preparate in *perclorato di sodio* (Carlo Erba, purezza 85-90%) o *solfato di sodio* (Fluka, purezza 99%) a concentrazione 0.1M o 0.7 mM, come elettroliti di supporto.

Soluzioni diluite di *acido perclorico* (purezza 70%) e *acido solforico* (purezza 95%) sono state utilizzate per regolare il valore di pH (3 o 6).

Metanolo (purezza 99%, Sigma-Aldrich, per HPLC). Questo è stato utilizzato per la fase mobile nelle analisi HPLC in rapporto 60:40 (MeOH:tampone fosfato 2mM a pH=3) per l'identificazione del ketoprofene.

Acetonitrile (purezza 99%, Sigma-Aldrich, per HPLC). Questo è stato utilizzato per la fase mobile nelle analisi HPLC in rapporto 95:5 (tampone fosfato 2mM a pH=3:ACN) per l'identificazione dell'atenololo. In rapporto 70:30 (tampone fosfato 2mM a pH=3:ACN) per l'identificazione della carbamazepina. Per l'analisi della levofloxacin a si utilizza un rapporto di 82:18 (tampone fosfato 25mM a pH=4:ACN).

Tampone fosfato: sono state usate due differenti tipi di concentrazione: 2mM e 25mM a due differenti valori di pH (3 o 4). Le soluzioni sono state preparate a partire dal sale Na_2HPO_4 (Sigma-Aldrich) in acqua Milli-Q (sistema Millipore, MA, USA). Il valore di pH sono stati aggiustati utilizzando *acido fosforico*. Successivamente, le soluzioni sono state filtrate utilizzando filtri Nylon 66 (0,45 μm \times 47mm) e successivamente degasate.

Le analisi cromatografiche sono state condotte utilizzando u HPLC WATERS, con detector UV-Visible.

La colonna usata è *C18 Agilent Pursuit XR*s 5.

Lunghezza colonna: 150 mm;

Diametro interno: 4,6 mm;

Dimensione particelle: 5 μm ;

Dimensione del poro 100 Å ;

Fase stazionaria: C18;

Supporto solido: Core-shell silica.

6.2 Reagenti e materiali per la sintesi degli elettrodi

Il *tungstato di sodio* (Alfa-Aesar, purezza 99%) è stato usato come precursore per l'acido tungstico.

L'*acido cloridrico* (Sigma-Aldrich, purezza 37%) è stato usato per generare l'acido tungstico in seguito alla reazione con Na_2WO_4 .

L'*acido ossalico* (Carlo Erba, purezza 99.8%) è stato usato come agente disperdente.

Polyethyleneglycol Bisphenol A-Epichlorohydrin (Sigma-Aldrich, 15000-20000 Da) e *Triton X-100* (Fluka) sono stati utilizzati per controllare la tensione superficiale del colloidale ottenuto.

VOSO_4 (Alfa-Aesar, purity 99.9%) e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Alfa-Aesar, 99,95%) come precursori del BiVO_4 .

HNO_3 (Sigma-Aldrich, 65%) e CH_3COONa (Riedel-de Haen, purity 99%) sono stati utilizzati per aggiustare i valori di pH.

6.3 Sintesi della polvere di WO_3 e preparazione dei fotoanodi.

La procedura adottata in questo lavoro di tesi per la preparazione del WO_3 nanocristallino richiama quanto riportato in un lavoro di Santato-Augustynski[31].

Tale procedura prevede la preparazione dell'acido tungstico attraverso eluizione di 5 ml di una soluzione acquosa di Na_2WO_4 in una colonna con resina a scambio protonico (Amberlite IR120H) e conseguente raccolta della soluzione eluita in 5 ml di etanolo. Si aggiungono successivamente 0.5 g di un agente disperdente organico. L'acido tungstico colloidale così ottenuto viene steso su vetro reso conduttivo con FTO (fluorinated tin oxide) per tape-casting. I film risultanti vengono cotti a 550 °C per 2 ore.

In una seconda procedura[66] messa a punto per evitare l'utilizzo della colonna a scambio protonico, 2.5 g di Na_2WO_4 vengono sciolti in 100 ml di acqua distillata; a questa soluzione vengono aggiunti rapidamente 20 ml di HCl concentrato ottenendo in questo modo l'acido tungstico. Il prodotto solido viene raccolto centrifugando e lavando con acqua per tre volte eliminando in questo modo l'eccesso di HCl e l'NaCl formatosi.

La polvere di WO_3 è stata ottenuta riscaldando il precipitato a 550 °C per 1 ora.

Prima del suo uso negli esperimenti foto-catalitici, la risultante polvere cristallina è stata omogeneizzata utilizzando un mulino con sistema a palle per 20 minuti a 40 rpm.

Per ottenere il colloide, invece, il soluto ancora bagnato viene poi disciolto in 5 ml di acqua a 60°C in presenza di 2 g di acido ossalico il quale funge da agente disperdente grazie alle sue proprietà chelanti. Alla sospensione colloidale risultante si aggiunge infine un copolimero solido (15000-20000 Da) Polietilen-glicole Bisfenolo A-epicloridrina (PEG-BAE) in rapporto 1:5 w/w; tale polietilenglicole aumenta la viscosità del colloide rendendolo di più facile stesura e assicura l'ottenimento di una superficie nano strutturata durante il processo di sinterizzazione. Al tutto si aggiunge del tensioattivo Triton X-100, una goccia ogni 2 g di soluzione complessiva, per abbassare la tensione superficiale eliminando la formazione del menisco durante la stesura del colloide sugli elettrodi. I foto-elettrodi di WO_3 possono essere preparati stendendo il precursore colloidale, mediante tape-casting, su FTO. I film così ottenuti vengono lasciati asciugare all'aria a circa 100°C e poi cotti a 550°C per un'ora[67].

Una metodica alternativa per la preparazione di foto-elettrodi di WO_3 utilizzata in questo lavoro di tesi prevede l'utilizzo dello spin-coating per la stesura della pasta colloidale di WO_3 sul vetro conduttore. Si procede per strati successivi, dove ogni passaggio prevede il riscaldamento del film a 550°C per 30 minuti, fino allo spessore desiderato seguito da cottura finale di 45 minuti sempre in muffola a 550°C. Prima di essere testato l'elettrodo deve restare immerso in H_2SO_4 1M per un paio d'ore, in questo modo si va ad attivare la superficie dell'elettrodo stesso, al termine delle quali si cuoce in muffola a 550°C per ulteriori 45 minuti.

Gli elettrodi mostrano una migliore performance dopo una deposizione successiva di sei strati del film (Figura 6.1).

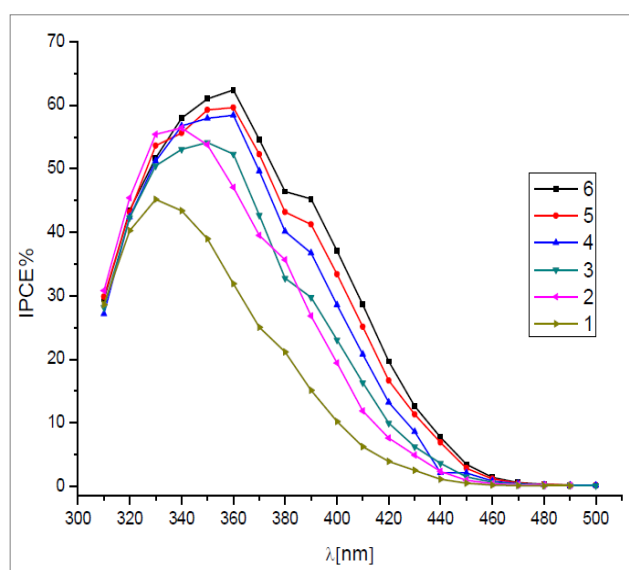


Figura 6.1: IPCE in H_2SO_4 a 1.5V vs SCE per elettrodi di WO_3 colloidali a diverso spessore.

È possibile notare come all'aumentare dello spessore ci sia un'estensione dello spettro nella regione del visibile. Questo rappresenta una importante caratteristica per il sistema fotocatalitico.

Lo spessore del film influenza, inoltre, il trend della foto-corrente; infatti all'aumentare dello spessore si manifesta un aumento della foto-corrente generata (Figura 6.2).

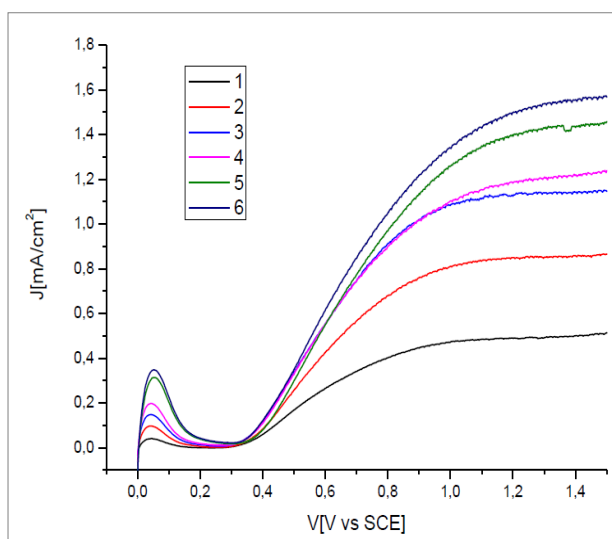


Figura 6.2: trend della fotocorrente a diversi spessori del film di WO_3 utilizzando un simulatore solare.

Questa metodologia di sintesi permette di ottenere elettrodi nanocristallini aventi uno spessore totale complessivo di circa 1.5 micron come riportato nell'immagine SEM (Figura 6.3).

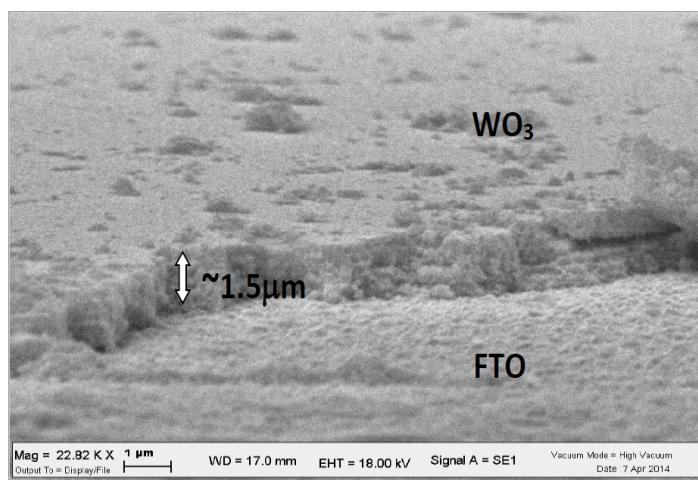


Figura 6.3: Sezione di elettrodo colloidale ottimizzato con 6 spin coating

La figura 6.4 mostra il ricoprimento omogeneo dello FTO da parte degli strati multipli di WO_3 colloidale.

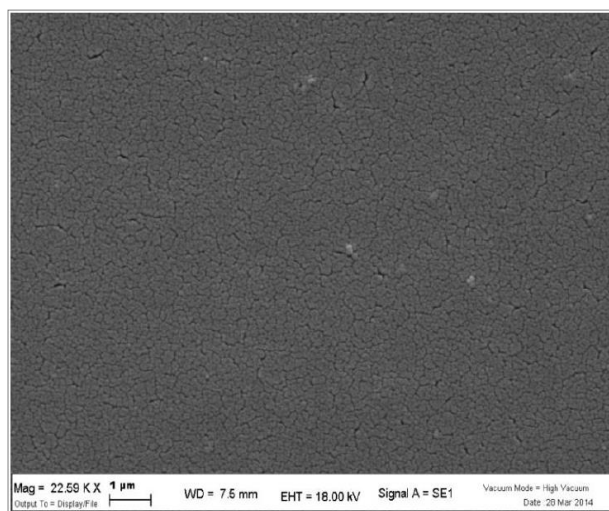


Figura 6.4: Superficie compatta di un elettrodo colloidale di WO_3

Un altro tipo di elettrodi WO_3 è stato preparato utilizzando una tecnica diversa: gli elettrodi WO_3 anodizzati. Secondo questo metodo, i film di WO_3 sono stati preparati su lamine di tungsteno mediante un'anodizzazione potenziostatica accelerata[42,68]. Il metodo più comune per la preparazione anodica di film porosi implica l'applicazione di un potenziale costante a una lamina metallica di tungsteno in presenza di elettroliti contenenti anioni fluoruro che stabiliscono condizioni di dissoluzione dell'ossido. Efficienti elettrodi di WO_3 caratterizzati da una risposta spettrale estesa sono stati ottenuti mediante anodizzazione potenziostatica in una cella a due elettrodi di W: una lamina ben pulita di tungsteno (area attiva 2×0.5 cm) è immersa in una soluzione di NMF (N-methylformamide/acqua 80/20 v/v in aggiunta di 0.05% w/w of NH_4F) e sottoposta ad anodizzazione potenziostatica in una configurazione a due elettrodi a 40V per 7 ore a 40 °C. I film risultanti sono lavati e sonicati in acqua e successivamente riscaldati in aria a 550 °C per 1 ora. Il film risultante ha una dimensione di 2 micron.

Nella figura seguente vengono evidenziate le percentuali di fotocorrente al variare del tempo di anodizzazione:

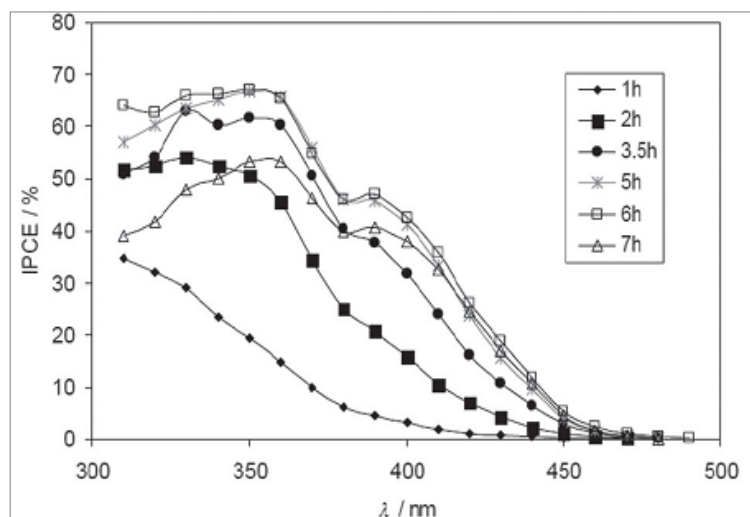


Figura 6.5: IPCE in H₂SO₄ a 1.5V vs SCE per elettrodi di WO₃ a diversi tempi di anodizzazione

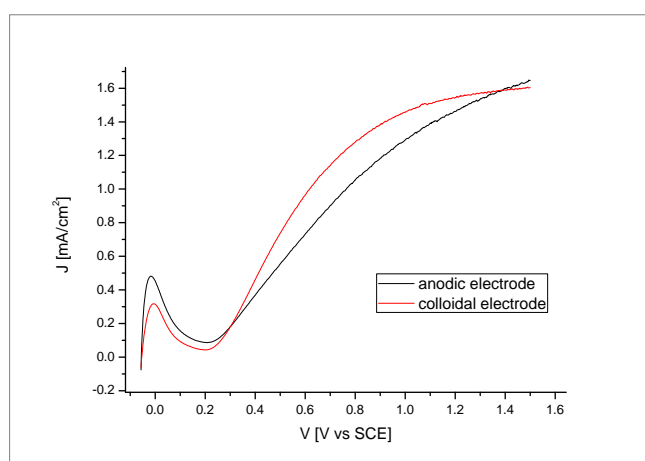


Figura 6.6: confronto tra due differenti tipi di elettrodi: colloidale e anodico.

La Figura 6.6 confronta due diversi tipi di elettrodi WO₃: colloidali e anodici. Entrambe le curve mostrano un picco tra -0,59 mV e 50 mV vs SCE attribuibile all'ossidazione di W⁵⁺/W⁶⁺. Mentre il processo foto-attivo inizia a ca. 200 mV vs SCE. Questi parametri sono uguali per entrambi gli elettrodi. La differenza sostanziale è la resistività delle curve, in particolare la curva anodica è più resistiva della curva colloidale.

La formazione elettrochimica di un ossido di metallo poroso può essere intesa con almeno due processi competitivi all'interfaccia: la formazione di ossidi mediante reazione con donatori di ossigeno, comunemente acqua, con conseguente formazione iniziale di uno strato di ossido compatto e la sua dissoluzione[69].

La presenza di agenti chimici, come i fluoruri, favorisce la corrosione chimica localizzata, con successiva dissoluzione assistita dell'ossido dal potenziale applicato. Poiché il campo

elettrico è più forte all'interfaccia dell'ossido con il metallo rispetto a quello degli strati di ossido esterno, la dissoluzione e la successiva riformulazione sono più veloci all'interfaccia metallo/ossido, ottenendo un film fotoattivo.

In questo contesto, la scelta di solventi ad elevate costanti dielettriche, come NMF, è necessario per la stabilizzazione di una elevata densità di carica alla superficie dell'elettrodo e, in ultima analisi, favorisce la crescita dell'ossido e la formazione di un film poroso esterno che può raggiungere uno spessore di pochi micron.

Le immagini SEM dei film ottenuti tramite diversi tempi di anodizzazione sono mostrate in figura 6.7. Dopo 2 ore dall'inizio dell'anodizzazione, è evidente uno strato di ossido compatto con pochi punti di corrosione. Dopo 6 ore il numero aumenta, suggerendo la crescita dell'ossido e la formazione di tubi più profondi. Con il progressivo aumento del tempo di anodizzazione, i tubi adiacenti crescono in numero, le loro pareti crescono in spessore, ottenendo dopo 24 ore, la superficie caratteristica costituita da strutture impaccate, larghe ca. 300 nm.

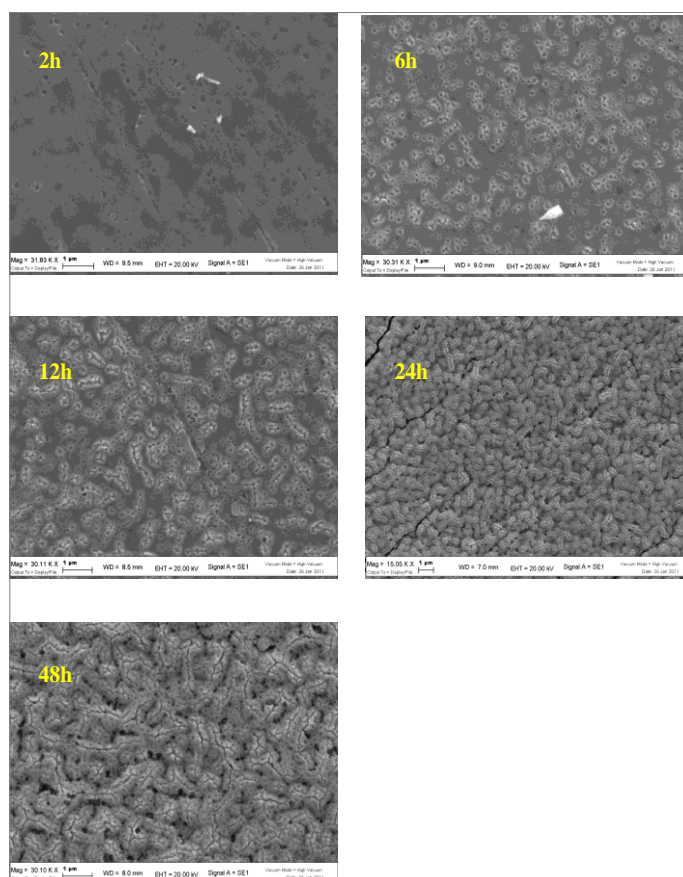


Figura 6.7: micrografie della superficie di WO₃ risultante dall'anodizzazione a base di NMF a tempi diversi: 2 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h. I campioni vengono riscaldati a 550 ° C in aria prima dell'analisi

SEM

L'indagine AFM del film sottile fornisce le seguenti informazioni: i film colloidali sono caratterizzati dalla presenza di una copertura distribuita in modo omogeneo di circa 55nm. Al contrario, il film accresciuto anodicamente è composto da particelle più grandi, grossolanamente sferiche e interconnesse aventi un'ampia polidispersione e dimensioni medie > 100 nm (Figura 6.8).

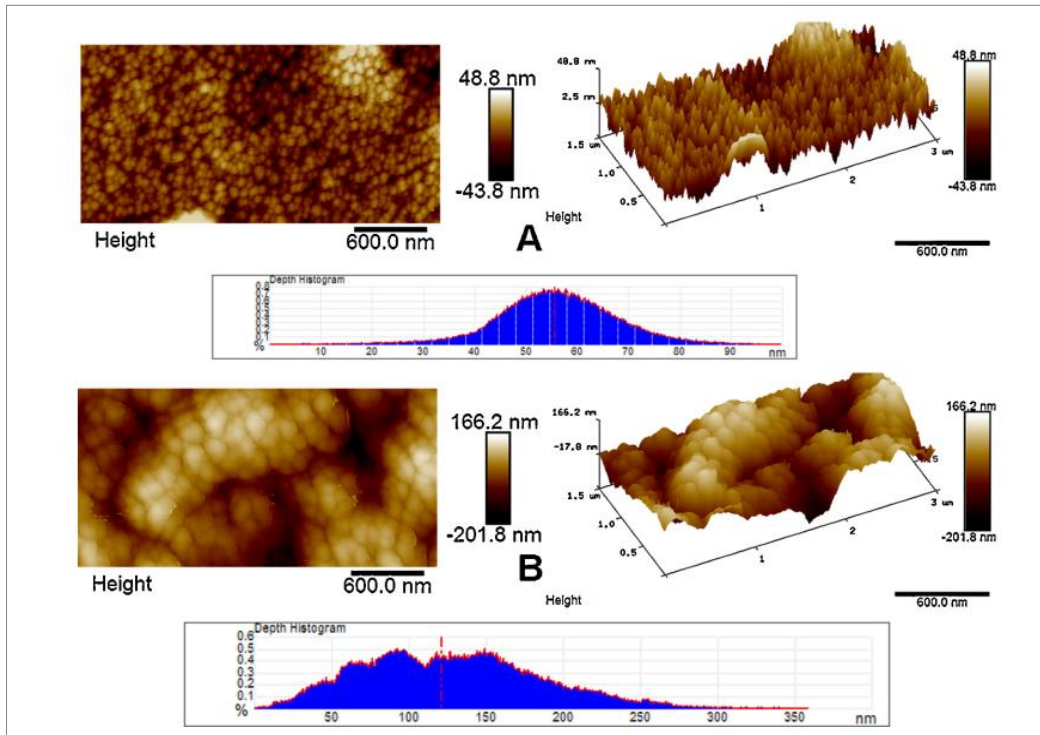


Figura 6.8: immagini AFM di elettrodi di WO₃: A colloidale, B anodico.

Tutti i campioni di WO₃ utilizzati per gli esperimenti foto-catalitici e foto-elettrochimici, dopo il processo di sinterizzazione a 550 °C, presentano una struttura cristallina monoclinica ben definita, con conseguente picco di diffrazione più intenso dai piani (002) (020) (200) (112) and (202) (Figura 6.9).

Nel caso di elettrodi anodici, i picchi di diffrazione sono inferiori in intensità e più ampi, suggerendo la presenza di più piccoli domini di dispersione.

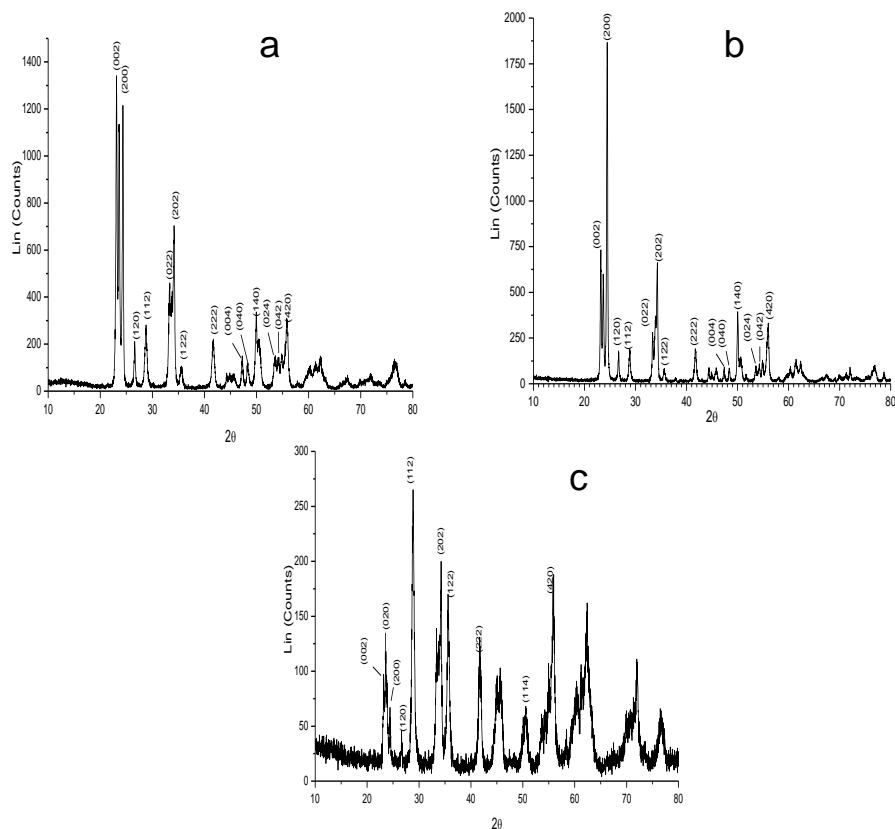


Figura 6.9::diffratogrammi registrati (a) sulla polvere WO₃ e sui (b) film colloidal e (c) anodici.

6.4 Caratterizzazione di elettrodi di WO₃ in diverse soluzioni elettrolitiche

Per realizzare materiali che diano buone performance nei processi foto-catalitici, e' stato necessario affrontare i meccanismi di azione alla base dei processi di separazione di carica all'interfaccia WO₃/elettrolita. Individuare la natura e il destino dei principali intermedi chimici derivanti dalla reazione di iniezione della buca all'elettrolita. È stato utile, inoltre, comprendere l'effetto del potenziale applicato sulla cinetica di separazione e ricombinazione della carica, con l'obiettivo più generale di fornire strumenti diagnostici utili per la ricerca di nuovi materiali basati su WO₃.

A tale scopo, gli elettrodi di tipo sia colloidale che anodico, sono stati testati in differenti tipi di elettroliti contenenti solfato a differenti cationi quali alchil-ammonio (Tetra-Butyl-Ammonium (TBA⁺) and Tetra-Methyl-Ammonium (TMA⁺)).

Gli elettroliti tradizionalmente vengono considerati come inerti per quanto concerne la reattività del catione. Tuttavia, in loro presenza è stato osservato un aumento della fotocorrente.

Le evidenze sperimentali combinate acquisite forniscono una forte indicazione che il livello di carica spaziale sviluppato all'interno di WO₃ svolge un ruolo attivo nella separazione di carica all'interfaccia semiconduttore/elettrolito e che i radicali OH sono tra i principali intermedi di ossidazione, costituendo, infatti, anche centri di ricombinazione attivi.

I due differenti tipi di elettrodi hanno manifestato una foto-corrente simile, dell'ordine di ca. 1.5 mA/cm² a 1.5V vs SCE, in condizione di irradiazione solare.

La caratteristica JV dell'elettrodo colloidale è più ripida di quella del WO₃ anodico e non mostra un elevato plateau foto-anodico a partire da 1 V vs SCE. La foto-corrente aumenta lentamente all'applicazione di tensione a valori più positivi.

La risposta di entrambi i tipi di elettrodi aumenta sensibilmente in presenza di TBAHSO₄ 0.1 M (pH 2.5), mostrando un anticipo nell'onset della fotocorrente a ca 100 mV ed una fotocorrente limite ≥ 2 mA/cm², 35-40% più alta di quella misurata in acido solforico (Figura 6.10(1)). Conseguentemente, viene registrato un valore massimo di IPCE ≥ 70 % (Figura 6.10(2)).

E' possibile notare come il valore massimo di IPCE generato dagli elettrodi di tipo colloidale (C) in presenza di TBA⁺ supera l'80% nella regione UV, mentre per gli elettrodi di tipo anodico mostrano valori massimi inferiori accompagnati da una migliore sensibilità a più ampio valore di λ (da 420 nm in avanti). Probabilmente questo è dovuto alla migliore raccolta di fotoni, capaci di penetrare meglio e venire quindi facilmente intrappolati all'interno del film poroso. Tuttavia il più basso valore di IPCE suggerisce una capacità leggermente inferiore, da parte degli elettrodi di tipo anodico (A) di immagazzinare le cariche generate nell'intervallo compreso tra 410-390 nm.

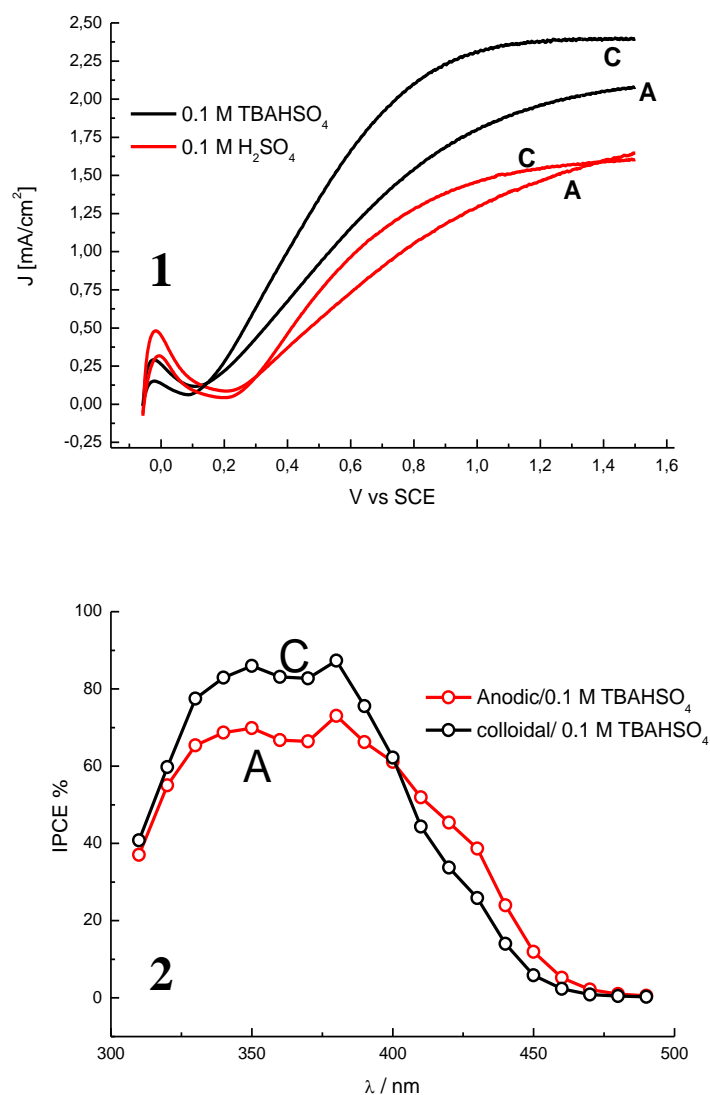


Figura 6.10 (1) curve JV per gli elettrodi di tipo anodico (A) e colloidale (C) in presenza di 0.1 M H₂SO₄ (rosso) e TBAHSO₄(nero). (2) IPCE per gli elettrodi (A) (rosso) e (C) (nero) in 0.1 M TBAHSO₄ a 1.5 V vs SCE.

Utilizzando i diversi elettroliti a base di HSO₄⁻, contenenti controioni di diverse dimensioni (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺), è stato osservato l'aumento fotoanodico, per entrambi i tipi di elettrodi, esclusivamente in presenza di cationi alchilammonio (TBA⁺ e TMA⁺) ottenendo simili performance. Questo effetto ha evidenziato che la più alta fotocorrente ottenuta può essere dovuta alla natura chimica di queste specie e, probabilmente, in modo indipendente dalle loro dimensioni.

Le misure dei transienti di fotocorrente, sotto irradiazione, hanno mostrato che il trasporto di cariche attraverso il film WO₃ è influenzato in modo significativo dalla polarizzazione

anodica, in quanto, a polarizzazione sempre più positiva, si osserva un aumento più rapido della fotocorrente e un decadimento più rapido quando la luce veniva tagliata e spenta, corrispondente ad un movimento più veloce di elettroni fotogenerati verso il collettore e con una concomitante iniezione di buche all'elettrolita (Figura 6.11).

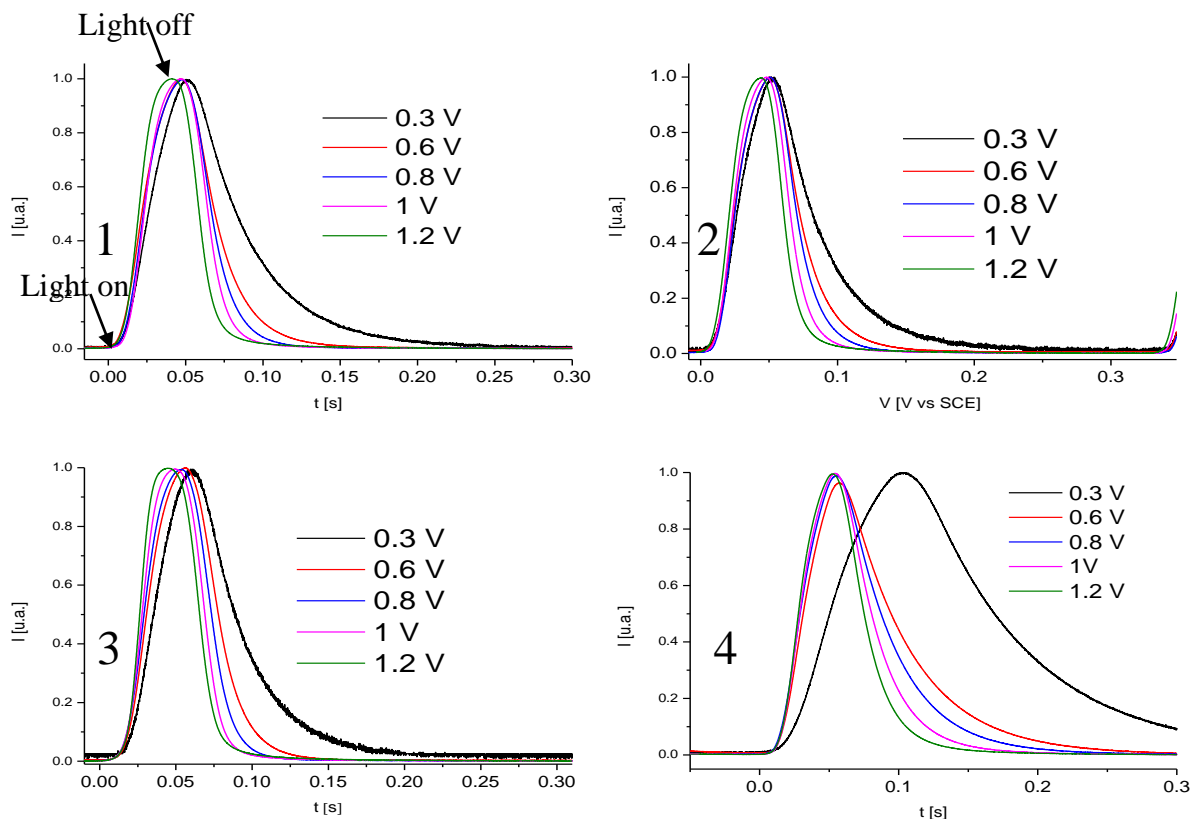


Figura 6.11 transienti di fotocorrente come funzione del potenziale applicato in differenti elettroliti: (1): elettrodo colloidale in 0.1 M H₂SO₄; (2) elettrodo anodico in 0.1 M H₂SO₄; (3) elettrodo colloidale in 0.1 M LiHSO₄; (4) elettrodo colloidale in 0.1 M TBAHSO₄

Nonostante la dimensione più grande e la minore mobilità del TBA⁺ rispetto a H⁺ e Li⁺, la composizione dell'elettrolita ha avuto un'influenza piuttosto minore sul FWHM.

Poiché, in un elettrodo poroso, il movimento dei cationi dell'elettrolito dovrebbe compensare elettrostaticamente il movimento della carica negativa lasciata all'interno del film WO₃, una volta che si è verificata lo scavenging della buca, si può concludere che le differenze nella mobilità ionica non sono così grandi da modificare il trasporto di cariche sul film di WO₃ ≤ 2 μm. L'altra ipotesi consiste nel fatto che i protoni derivanti dalla dissociazione di HSO₄⁻ svolgono il ruolo principale come cationi di compensazione di carica.

Mediante l'utilizzo della spettroscopia EPR è stato possibile effettuare uno studio sulla presenza o meno di OH radicali in una sospensione di WO₃ in acqua/H₂SO₄ (0.1M) in presenza di uno spin trap.

Utilizzando come spin trap il DMPO si nota la formazione di un di intensità 1:2:2:1 con $a_N = a_H = 14.6$ G relativo all'addotto $[\text{DMPO-OH}]^{\cdot}$ (Figura 6.12).

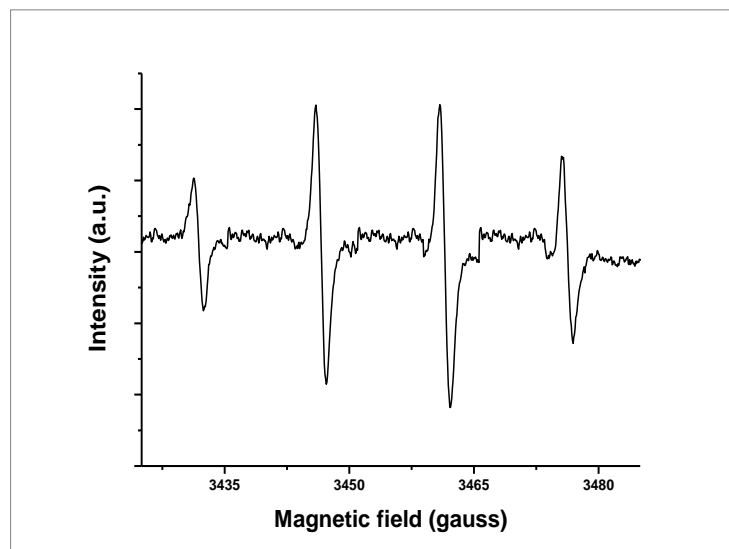


Figura 6.12 spettro EPR-spin trapping ottenuto sotto irradiazione ($\lambda > 420$ nm) di una sospensione acquosa di WO_3 contenente DMPO ($5 \times 10^{-2} \text{M}$).

6.5 Sintesi del $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e preparazione degli elettrodi

La procedura adottata in questo lavoro di tesi per la preparazione di BiVO_4 è quella dell'elettrodeposizione proposta da Seabold[70] opportunamente modificata.

Una soluzione 10mM di VOSO_4 in acqua distillata mQ viene portata a $\text{pH} < 0.5$ con l'aggiunta di HNO_3 concentrato e a tale soluzione, sotto agitazione, viene aggiunto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ sino a giungere la concentrazione 10mM. Si aggiunge ulteriore HNO_3 fino alla completa dissoluzione del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Il pH viene successivamente aggiustato ad un valore di 4,5 con una soluzione 2M di CH_3COONa . È necessario utilizzare tale condizione di pH in quanto, lo ione Bi^{3+} è solubile solo a valori di pH inferiori a 2, ma a tale pH non si è in grado di formare un film in quanto il Bi^{3+} depositato tende a tornare in soluzione; per tale ragione il pH viene successivamente alzato a 4,5 in quanto a valori superiori avviene la precipitazione dello ione V^{4+} . L'elettrodeposizione avviene rapidamente, una volta raggiunto pH 4.5, al fine di evitare una eccessiva riprecipitazione di ossidi e idrossidi misti di Bi^{3+} .

L'elettrodeposizione di BiVO_4 avviene in una cella a due elettrodi, dove il catodo è un elettrodo di WO_3 colloidale e l'anodo un foglio di platino, applicando un potenziale di 210 mV vs SCE per 600 secondi a temperatura ambiente. Si sceglie tale temperatura di calcinazione in quanto a tale temperatura avviene la formazione del BiVO_4 nella sua forma

monoclinica tipo-scheelite che come sopra riportato costituisce la fase cristallina del BiVO_4 più fotoattiva.

Gli elettrodi di $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ vengono caratterizzati attraverso spettroscopia UV-vis, diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica (SEM) e microscopia a forza atomica (AFM).

Gli spettri UV-vis (figura 6.13) di un elettrodo colloidale di WO_3 e uno di $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$, evidenziano la presenza del BiVO_4 che incrementa l'estensione spettrale del foto elettrodo sino a 500 nm, causando un significativo aumento della densità ottica in tutta la regione UV-vis compresa tra 350 e 500 nm. In particolare densità ottiche prossime all'unità (tenendo in considerazione il background dovuto a scattering e interferenza evidente a 600 nm), per $\lambda < 425$ nm, assicurano l'assorbimento completo dei fotoni in tale regione spettrale. La soglia di assorbimento corrispondente a un gap di ca. 2.5 eV depone a favore della formazione della fase monoclinica desiderata, come è stato effettivamente confermato dall'indagine XRD (figura 6.14) di un elettrodo colloidale $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ dove appare una struttura complessa, risultato dei contributi dei picchi relativi al WO_3 , al BiVO_4 e allo FTO sottostante. La fase BiVO_4 , evidenziata dai marker blu, è effettivamente indicizzata secondo la sua struttura monoclinica. Non appaiono, entro i limiti di sensibilità della tecnica, picchi assegnabili al V_2O_5 , pertanto, contrariamente a prassi comuni in letteratura non si è ritenuto necessario procedere a lavaggi del film in ambiente basico per eliminare tale contaminante. Tali procedure avrebbero infatti comportato anche la ridissoluzione parziale dello stesso BiVO_4 e del WO_3 , conducendo ad una diminuzione della risposta spettrale della giunzione.

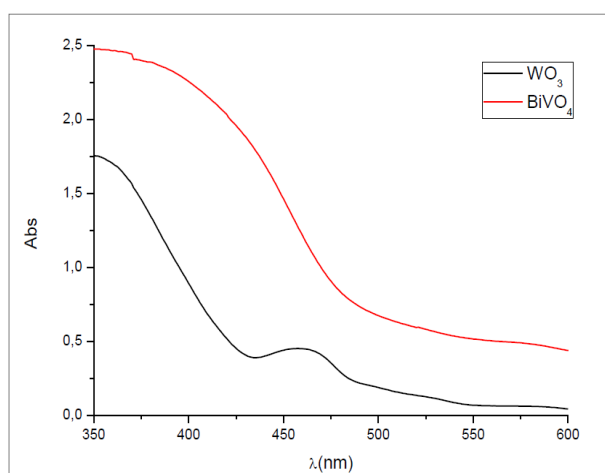


Figura 6.13 Spettro UV-vis di un elettrodo colloidale di WO_3 confrontato a $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$

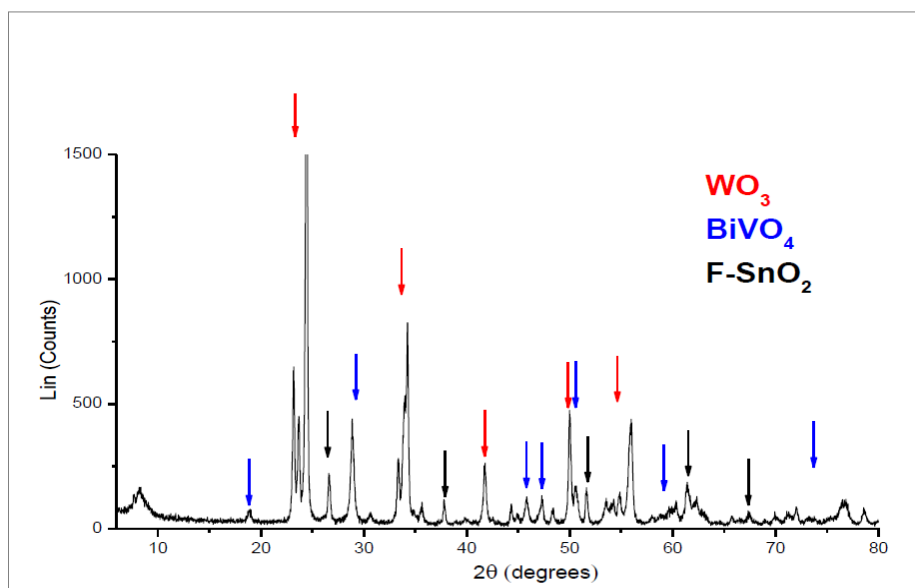


Figura 6.14 XRD di un elettrodo colloidale WO_3 - BiVO_4

Nelle seguenti immagini SEM (figura 6.15) e AFM (figura 6.16 e 6.17) invece si può osservare la morfologia di un tipico elettrodo WO_3 - BiVO_4 colloidale, dove appare la ricopertura uniforme delle particelle di WO_3 aventi un diametro compreso tra 50 e 70 nm. Le immagini AFM confermano la buona omogeneità del film, con escursioni in altezza di circa 30-40 nm, corrispondenti sostanzialmente al raggio medio delle particelle.

Confrontando le immagini AFM degli elettrodi colloidali di BiVO_4 (figura 6.16a e 6.17a) con quelle degli elettrodi colloidali di WO_3 (figura 6.16b e 6.17b) si nota nei secondi una maggiore rugosità dovuta all'assenza del film compatto di BiVO_4 .

È evidente nella mappa AFM (figura 6.16) la presenza isolata di alcuni aggregati, isolati, aventi un'altezza di circa 150 nm sul livello medio della superficie. Tali aggregati non sono evidentemente rappresentativi della condizione media della superficie.

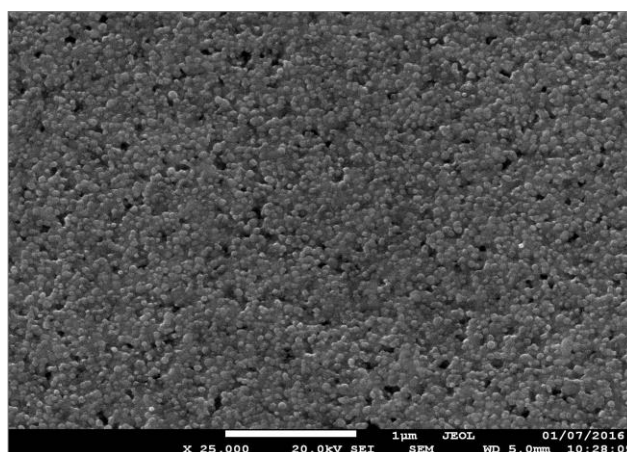


Figura 6.15: Immagini SEM di un elettrodo di WO_3 - BiVO_4 .

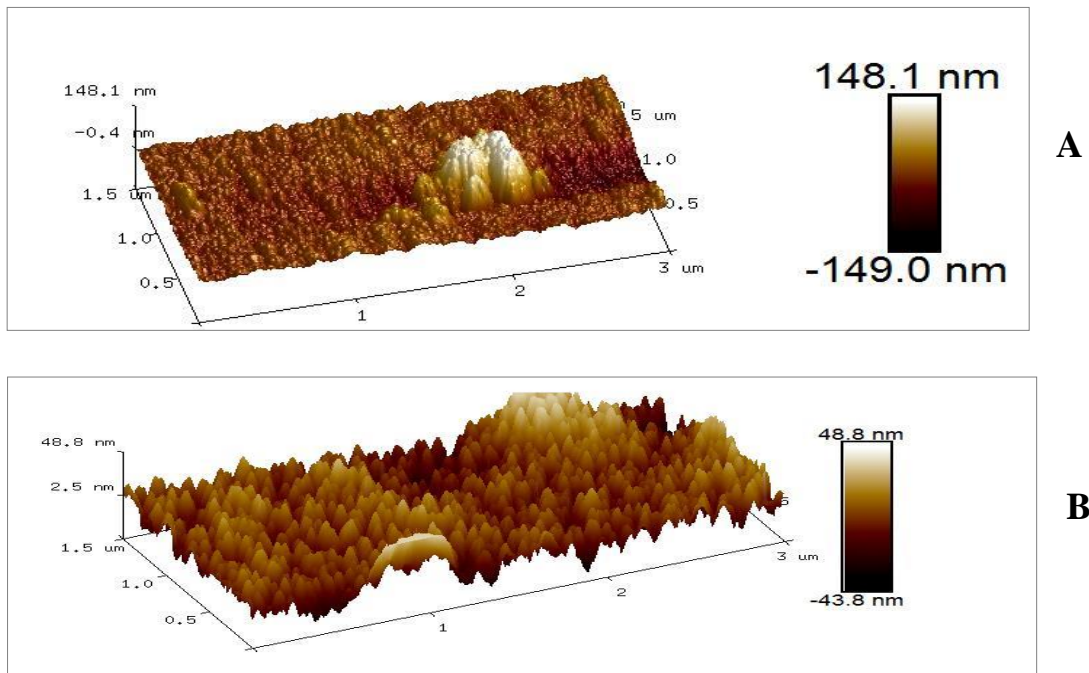


Figura 6.16 Immagine AFM tridimensionale di un elettrodo di WO₃-BiVO₄ (a), evidenziante la buona omogeneità della superficie, con ridotte escursioni medie (30-40 nm) e la presenza di isolati aggregati aventi un'altezza di circa 150 nm sul livello medio della superficie, e di un elettrodo di WO₃ (b)

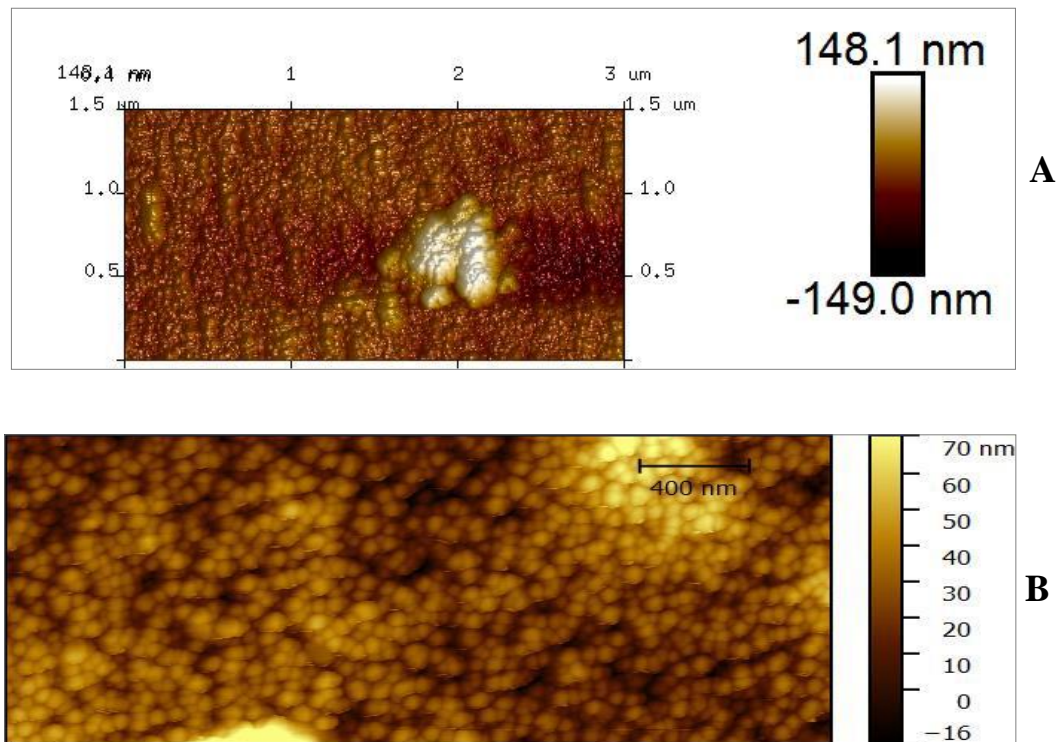


Figura 6.17: Immagine AFM bidimensionale di un elettrodo di WO₃-BiVO₄ (a) e di WO₃ (b)

6.6 Esperimenti fotoelettrochimici in Na₂SO₄

Gli elettrodi colloidali di WO₃/BiVO₄ utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati realizzati preparando prima gli elettrodi di WO₃, attraverso la tecnica dello spin coating di un precursore colloidale fino ad un totale di 6 strati, sui quali successivamente si è effettuata una elettrodeposizione di una soluzione di precursori di BiVO₄ come riportato precedentemente.

Tali elettrodi sono stati testati inizialmente attraverso una voltammetria a scansione lineare in una soluzione di Na₂SO₄ 0.5 M a pH 7, sotto illuminazione di un simulatore solare equipaggiato di filtro AM 1.5 G alla potenza di 0.1 mW/cm², che corrisponde alla potenza irradiante di un sole a medie latitudini. Si è scansionato l'elettrodo nell'intervallo di potenziale -0.2-1.5 V vs SCE (figura 6.18) nel quale non si osservano fenomeni faradici al buio, fatto salvo per il processo di riossidazione W⁵⁺/W⁶⁺ a potenziali prossimi a 0.1 V vs SCE. Tale processo è generato dalla iniziale polarizzazione a -0.2 V vs SCE, alla quale avviene la parziale riduzione della giunzione. In generale è favorevole sia alla stabilità che all'intensità della risposta fotoanodica polarizzare periodicamente i fotoanodi a base di WO₃ a tensioni prossime al livello di conduzione, come osservato in precedenza da Osterloh, Berger e dal nostro gruppo[42] conducendo ad un parziale doping elettrochimico che incrementa la conducibilità del materiale.

I processi fotoattivi iniziano ad un potenziale di circa 600 mV vs SCE, quindi con ritardo rispetto al WO₃, la cui risposta foto anodica appare attorno a 0.2 V vs SCE (figura 6.18). Nonostante il posticipo della foto corrente, la pendenza caratteristica del WO₃/BiVO₄ è superiore (circa il doppio) giungendo a valori di saturazione attorno a 1.5 V vs SCE con una foto corrente circa doppia (ca. 2.8 mA/cm²) rispetto al substrato colloidale di WO₃ non modificato.

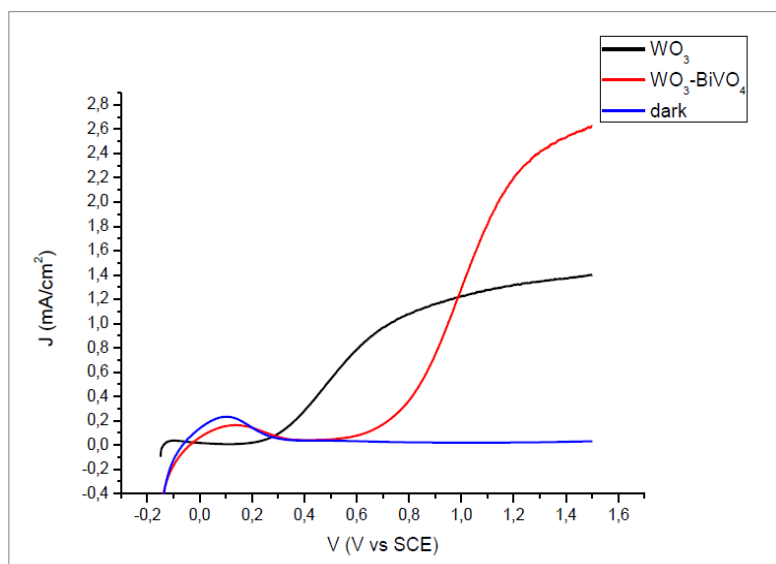


Figura 6.18: Curva JV di WO₃ /BiVO₄ in Na₂SO₄ 0.5M a pH 7. Illuminazione attraverso il fronte (BiVO₄) confrontata ad un fotoanodo di WO₃ (AM1.5 G) e alla misura svolta al buio.

La superiore foto corrente massima di WO₃ /BiVO₄ è giustificata dallo spettro di foto azione misurato ad un bias di 1.5V vs SCE dal quale si evince che entrambi i foto anodi generano IPCE massime simili (figura 6.19), prossime al 60 % ma la giunzione n-n a base di BiVO₄ è caratterizzata da una estensione spettrale marcatamente superiore, mostrando un massimo di foto conversione attorno a 450 nm, regione nella quale il WO₃ presenta una risposta quasi nulla, essendo al limite della propria soglia di assorbimento. Sostanzialmente l'area sottesa dallo spettro di foto azione del WO₃/BiVO₄ è quasi doppia rispetto a quella del solo WO₃, giustificando il risultato osservato nelle curve J-V.

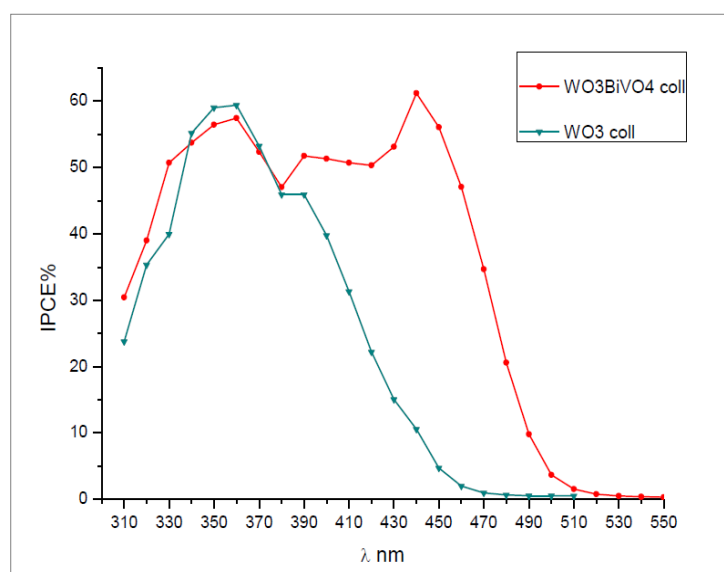


Figura 6.19 spettro di fotoazione di un elettrodo di WO₃ e un elettrodo di BiVO₄ ad un bias di 1.5 V vs SCE. Illuminazione attraverso il fronte.

Per evidenziare meglio gli aspetti connessi alla generazione e al trasporto di carica nelle giunzioni $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, si sono valutati gli spettri di fotoazione in Na_2SO_4 ripetuti effettuando un'illuminazione attraverso il retro, ovvero illuminando la giunzione attraversando per primi il collettore di FTO e il WO_3 . Con tale geometria, ci si aspetta che la radiazione UV-Vis centrata a 370 nm sia prevalentemente assorbita dal WO_3 , mentre le radiazioni più penetranti a minore energia ($\lambda > 450$ nm) siano assorbite dal BiVO_4 , a maggiore distanza dal collettore elettronico. Se così fosse, e se lo spessore del film combinato limitasse il trasporto elettronico e quindi la raccolta dei portatori di carica, si attende un aumento di foto-conversione a basse lunghezze d'onda, assorbite vicino al collettore a discapito di quella indotte da lunghezze d'onda più penetranti (più prossime alla soglia di assorbimento dei semiconduttori). Dalle curve J-V (figura 6.20) si nota un leggero peggioramento delle prestazioni a seguito di una illuminazione attraverso il retro, osservabile da un calo della fotocorrente massima. Tale diminuzione di fotocorrente è giustificata dallo spettro di foto azione misurato ad un bias di 1.5 V vs SCE, in corrispondenza dei valori limite (figura 6.21).

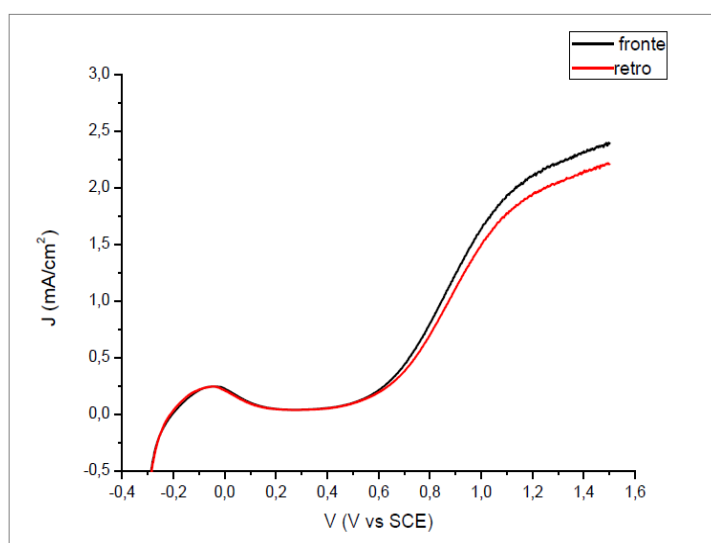


Figura 6.20: curve J-V di un elettrodo di WO_3 - BiVO_4 irradiato attraverso il fronte e il retro

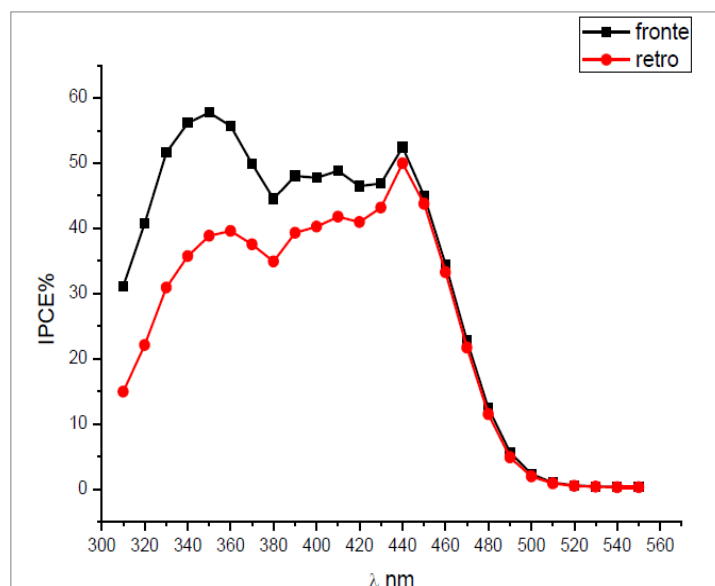


Figura 6.21: spettro di fotoazione di un elettrodo di WO₃-BiVO₄ irradiato attraverso il fronte e il retro in Na₂SO₄ 0.5 M e in presenza di un bias pari a 1.5 V vs SCE

Dal grafico IPCE si può notare come non ci siano differenze nell'efficienza di fotoconversione nella parte dello spettro relativa all'assorbimento del BiVO₄, mentre si verificano variazioni significative nella parte dello spettro ascrivibile alla foto-conversione diretta del WO₃ (da 310 a 430 nm); in particolare si nota un significativo abbassamento dell'IPCE% nel caso della retroilluminazione. Tale abbassamento è spiegabile considerando il fatto che l'efficienza di foto-conversione del WO₃ diminuisce quando è ricoperto dal BiVO₄, probabilmente a causa della riduzione della propria superficie a diretto contatto con l'elettrolita, mentre lo stesso BiVO₄ produce una risposta inferiore sino a 420 nm, poichè è parzialmente schermato dall'assorbimento del WO₃, investito per primo dalla luce di eccitazione. Infatti, soltanto nella regione spettrale dove l'assorbimento del WO₃ è trascurabile la fotoazione ascrivibile direttamente al BiVO₄ è identica in modalità back e front. Il risultato è significativo in quanto consente di raggiungere almeno 3 conclusioni interessanti: 1) la distribuzione dei due materiali semiconduttori all'interno del fotoelettrodo non è rigorosamente isotropa, ma probabilmente la percentuale di WO₃ rispetto al BiVO₄ cresce muovendosi dalla superficie del fotoanodo verso il collettore, diversamente non sarebbe possibile osservare effetti di schermatura del BiVO₄; 2) nella giunzione WO₃/BiVO₄ il WO₃ mantiene una certa quota di fotoconversione diretta evidente dal massimo centrato tra 350 e 380 nm, alla medesima lunghezza d'onda di quello presente nel fotoanodo di puro WO₃ nanocristallino; 3) il film non è probabilmente limitato dal trasporto elettronico, in quanto la fotoconversione ad alte lunghezze d'onda nelle due

opposte modalità di eccitazione è pressoché identica. Questo suggerisce anche che il trasporto elettronico avvenga prevalentemente entro il WO_3 (che generalmente non è limitato dal trasporto su spessori dell'ordine di 2 micron[68], e che a seguito dell'iniezione di carica da parte di BiVO_4 , le lacune si accumulino prevalentemente in quest'ultimo. Questo è vero in particolare per lunghezze d'onda superiori a 430 nm, dove la fotoazione del WO_3 è trascurabile. Si deve notare che anche nella regione di eccitazione diretta del WO_3 , non si può escludere l'iniezione di lacuna nella banda di valenza del BiVO_4 .

6.7 Indagini foto-elettrochimiche in tamponi fosfato e borato

La presenza di una significativa resa di produzione di ossigeno e la rivelazione di H_2O_2 ha indotto a ritenere che lo svolgimento di ossigeno possa procedere attraverso stadi multipli di trasferimento elettronico che prevedono reazioni concertate di trasferimento di protoni (PCET, Proton Coupled Electron Transfer) (schema 1) In questi casi la presenza di anioni basici può avere una influenza sulle cinetiche fotoelettrochimiche operando, per esempio una catalisi sulle reazioni di deprotonazione di intermedi perossidici alla superficie del semiconduttore. Si è scelto, pertanto, di indagare la risposta fotoelettrochimica in soluzioni tampone di fosfati e borati contenenti basi deboli come HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Si deve notare che l'uso di tamponi al medesimo pH della soluzione di solfato sodico (aggiustata a 7) consente di distinguere tra generici effetti

termodinamici dovuti alla eventuale dipendenza del livello di Fermi del materiale semiconduttore dal pH, e azioni catalitiche, specifiche da parte di basi deboli. In particolare, sono state utilizzate una soluzione di tampone fosfato 0.5M a pH 7, una di tampone borato a pH 7 0.5 M e una di tampone borato a pH 10.5 0.5 M.

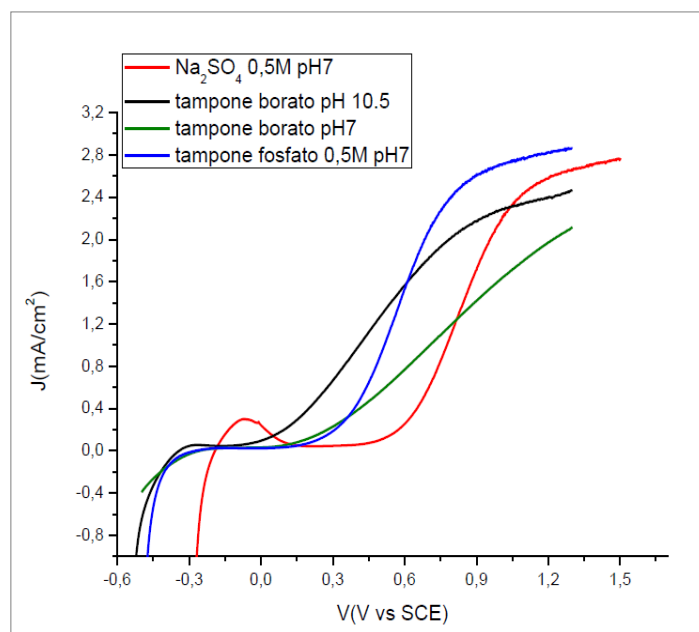
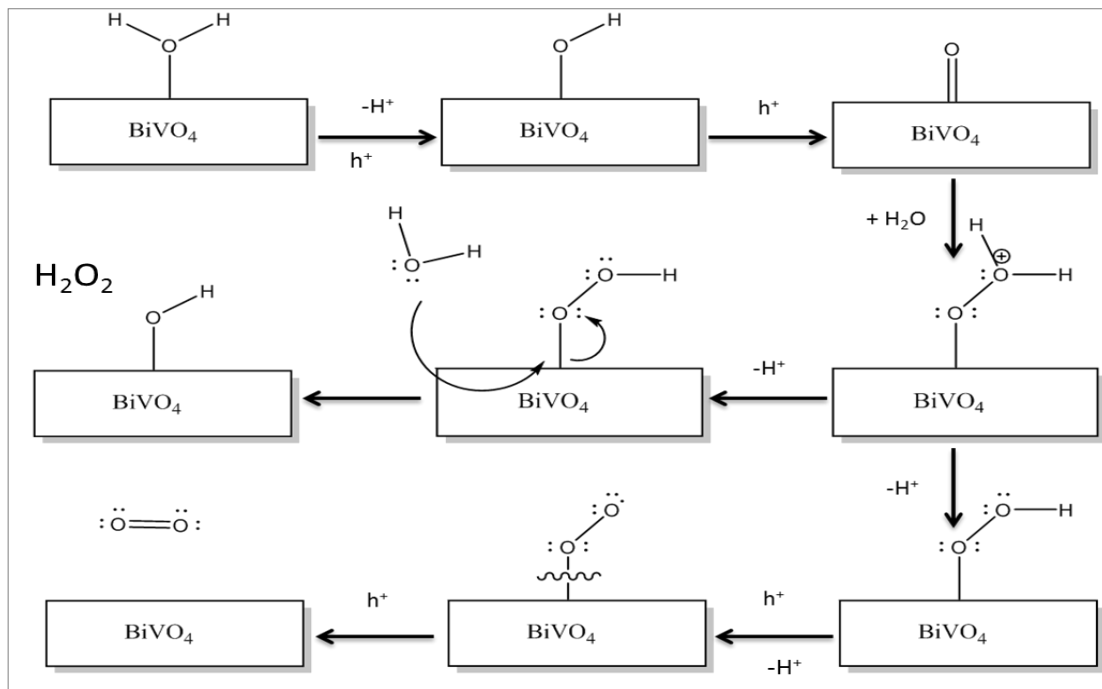


Figura 6.22: curve J/V di elettrodi di WO₃/BiVO₄ svolte in presenza di varie soluzioni tampone

Si nota dalle curve J/V che il tampone fosfato 0.5M a pH 7 conduce ad un significativo anticipo (ca. 400 mV) della soglia di comparsa della foto-corrente rispetto a Na₂SO₄ e ad un incremento della corrente foto-anodica limite dell'ordine del 10 %. Il tampone borato al medesimo pH produce uno spostamento catodico paragonabile o superiore a quello del fosfato, ma la pendenza della curva è marcatamente inferiore, e di conseguenza la foto-corrente non raggiunge un valore limite ben definito, risultando circa 20 % inferiore a Na₂SO₄ a 1.3 V vs SCE. I risultati sono migliori a pH 10, dove l'onset fotoanodico appare a valori dell'ordine di -100 mV vs SCE (corrispondente ad uno shift catodico dell'ordine di ben 600 mV), mentre i valori limite raggiunti a ca. 0.9 V vs SCE appaiono di poco inferiori a quelli osservati nel solfato sodico. Purtroppo le condizioni di lavoro a pH 10.5 non sono ideali per la stabilità della giunzione, che perde rapidamente efficienza a causa della dissoluzione dei due semiconduttori che la compongono. È comunque evidente che la presenza di basi deboli ha un impatto significativo sulla cinetica di trasferimento elettronico alla superficie del BiVO₄ probabilmente grazie all'intervento nelle reazioni di deprotonazione di intermedi di reazione presenti alla superficie del semiconduttore.

L'abbattimento della sovratensione foto-anodica è infatti di grande rilievo e non spiegabile sulla base della dipendenza nerstiana del livello di Fermi della giunzione dal pH. Tale contributo condurrebbe a differenze nulle negli elettroliti aggiustati al medesimo pH (7), e sarebbe soltanto dell'ordine di 130 mV (anziché ca. 600 mV) nel caso del tampone a pH 10. In presenza di una catalisi basica esplicita da basi deboli come fosfati idrogenofosfati o

borati, si attende una più elevata resa faradica di produzione di ossigeno, connessa alla diminuzione delle barriere cinetiche per l'ossidazione tetra elettronica della molecola d'acqua, resa possibile dal migliore accoppiamento con PCET.



Schema 1 meccanismo azione BiVO₄

Misure EPR sono state condotte su una sospensione di BiVO₄ in Na₂SO₄ 0.5M e DMPO come spin trap. Nel caso di BiVO₄ lo spettro EPR non ha comunque evidenziato chiare risonanze (Figura 6.23) ad indicare che la generazione o l'accumulo di radicali OH, sui tempi di un esperimento EPR della durata di alcuni minuti non è significativa per la sensibilità della tecnica.

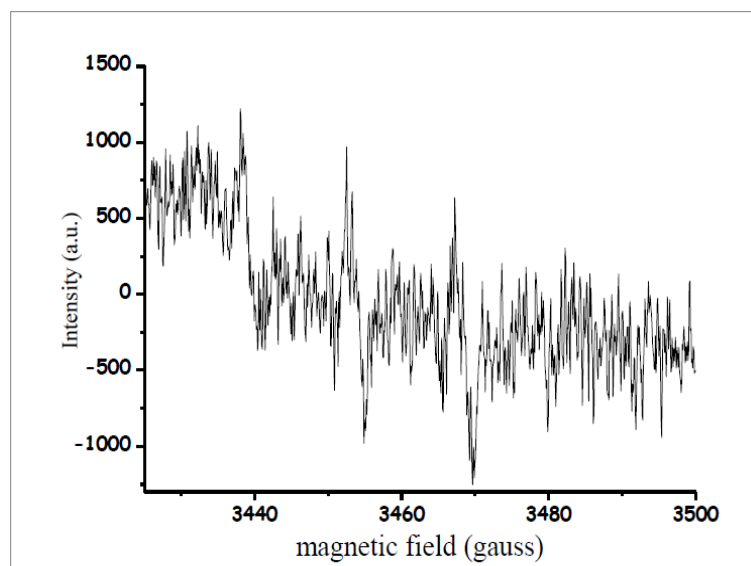


Figura 6.23: spettro EPR su polvere di BiVO₄, DMPO spin trap

I risultati ottenuti in questo studio ci consentono di affermare con ragionevole certezza che intermedi radicalici ossidrilici non vengono accumulati alla superficie di BiVO₄ in condizioni di circuito aperto.

6.8 Sintesi e caratterizzazione di elettrodi WO₃-Beta 25

Gli elettrodi colloidali preparati utilizzando un metodo descritto in precedenza sono stati modificati mediante deposizione di β zeolite in seguito a deposizioni ripetute di quattro strati del film di zeolite, tramite la tecnica di spin coating. (4% p / v).

Anche in questo caso, ad ogni deposizione di zeolite β -25, gli elettrodi sono stati riscaldati a 550 ° C per consolidare la deposizione.

La polvere nanocristallina di WO₃/zeolite è stata preparata riscaldando il precursore colloidale ottenuto dopo il trattamento con la cido assalico.

Le immagini AFM relative agli elettrodi di β 25-WO₃ sono coerenti con i risultati precedenti ottenuti dai film non modificati, mostrando una rete di particelle piuttosto sferiche il cui diametro varia tra 60 e 30 nm (Figura 6.24).

Il film presenta mesopori dell'ordine di 50-100 nm, che permettono la percolazione dell'elettrolita all'interno del film (Figura 6.24 a).

Gli elettrodi di WO₃ modificato con la zeolite β -25 mostrano la presenza di strutture a forma di prisma allungate aventi un rapporto di ca. 1: 2 rispetto alla lunghezza di ca. 200-250 nm assegnati alla zeolite β -25. Queste sono distribuiti prevalentemente sulla superficie del film e sono spesso incorporati e circondati dagli strati più esterni delle nanoparticelle WO₃.

Ciò è coerente con la preparazione degli elettrodi WO_3 - β -25 che si basa sulla fusione di sospensioni di zeolite sul film di WO_3 dopo la sua formazione.

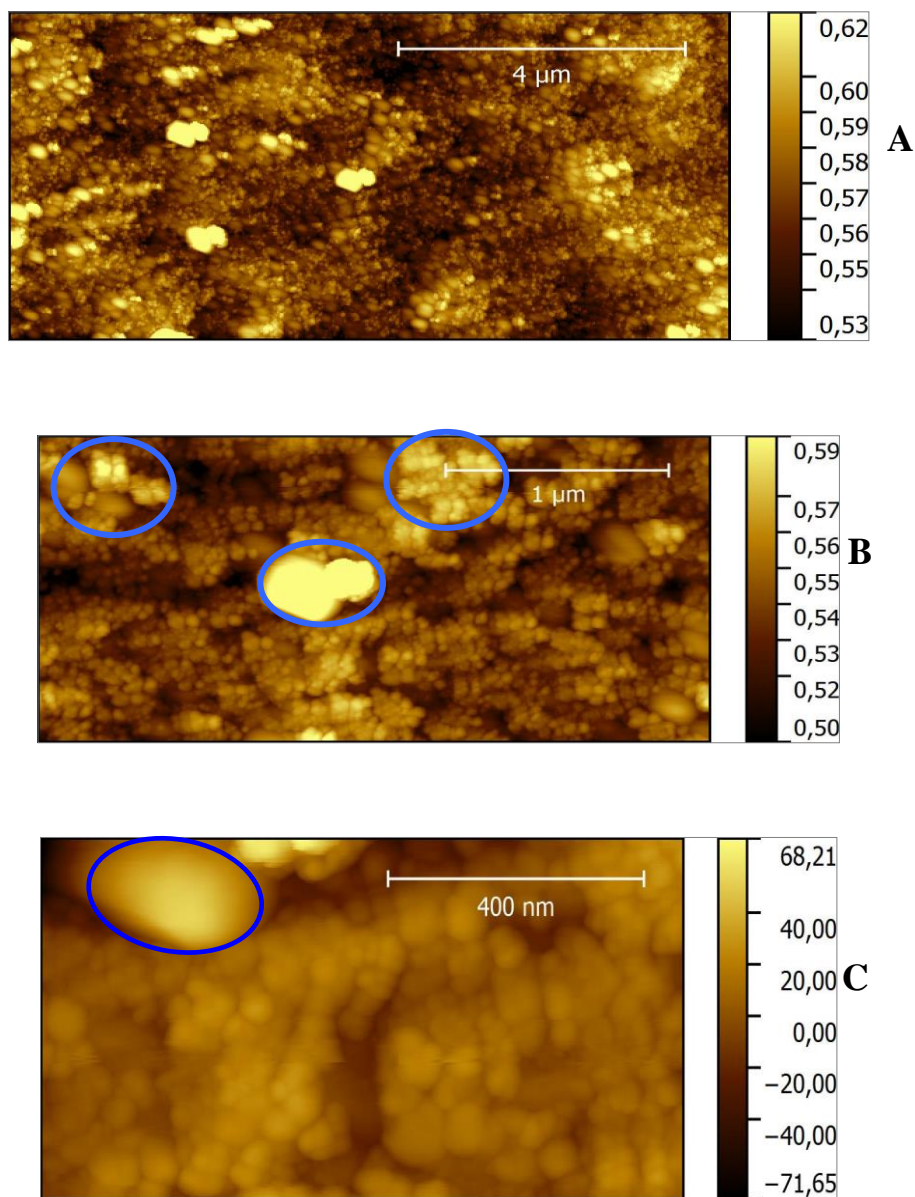


Figura 6.24: immagini AFM per gli elettrodi di WO_3 - β 25.

I cerchi blu indicano le strutture della zeolite.

Di seguito vengono riportate le immagini XRD registrate sulle polveri sintetizzate di $\text{WO}_3/\text{Beta}25$ (figura 6.25 e 6.26), dove è possibile notare un contributo di picchi derivante sia dal WO_3 che dalla zeolite Beta.

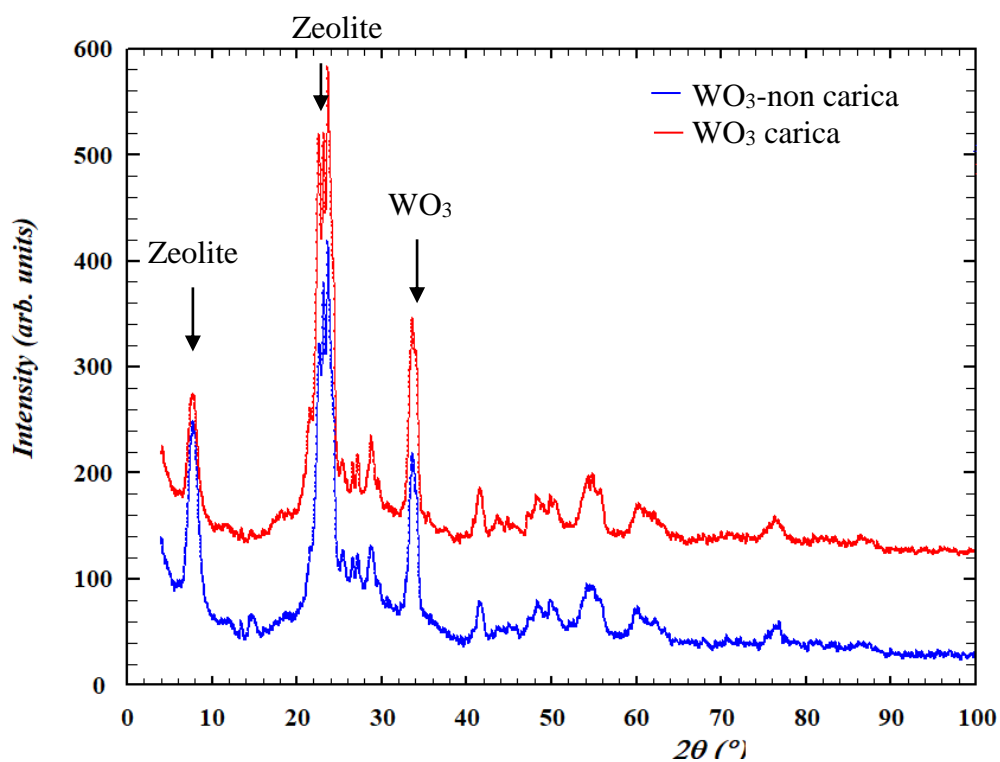


Figura 6.25: XRD polvere WO₃/Beta25

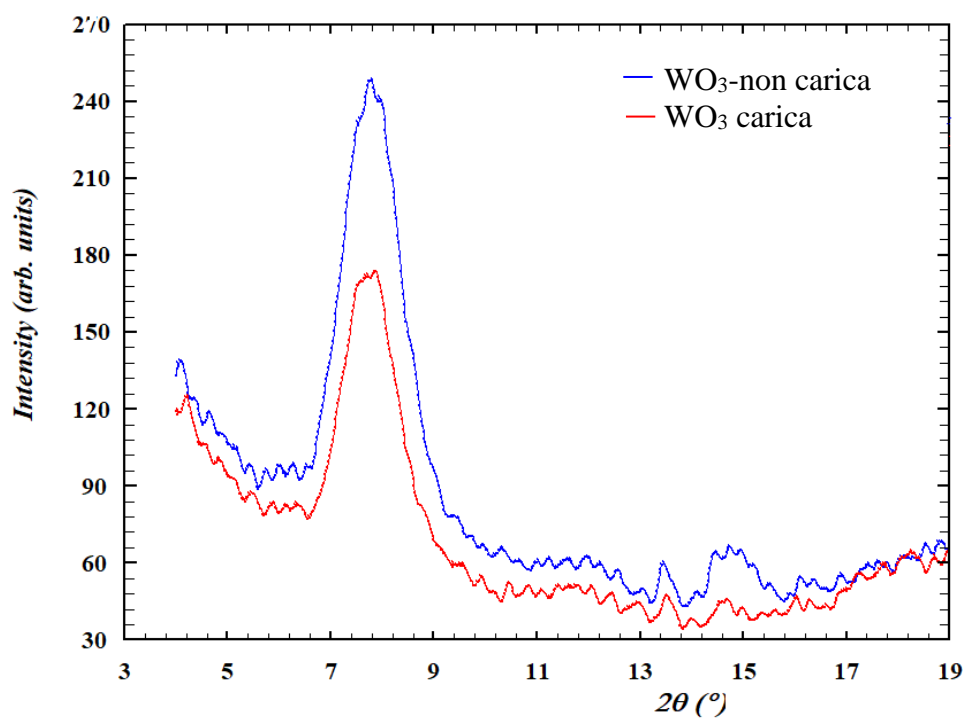


Figura 6.26: XRD ingrandimento sezione.

6.9 Scelta della soluzione elettrolitica

Gli elettroliti sono sostanze a struttura ionica, come i sali, o a struttura covalente, come gli ossiacidi, che in soluzione di opportuni solventi sono totalmente o parzialmente scissi in ioni

positivi (cationi) e negativi (anioni). Una conseguenza importante di questo processo è che gli ioni formati possono muoversi sotto l'azione di un campo elettrico esterno (come quello che si forma tra due elettrodi immersi ad una certa distanza l'uno dall'altro all'interno della soluzione) e hanno perciò la proprietà di condurre la corrente elettrica, poiché gli ioni positivi migreranno, sotto la spinta di un campo elettrico, verso l'elettrodo negativo, mentre gli anioni verso quello positivo, dando vita ad un trasporto sia di materia che di carica. Se ne ricava dunque che il passaggio di elettricità in un conduttore elettrolitico, che può avvenire solo se sono presenti ioni liberi di muoversi, è dovuto ad un duplice flusso, in versi opposti, degli ioni in soluzione. È facile intuire che la capacità più o meno buona per una soluzione elettrolitica di condurre l'elettricità nel suo interno dipende in modo rilevante dalla mobilità dei suoi ioni, essendo questa definita come la velocità (in cm/s) con cui uno ione si muove in un campo elettrico di intensità unitaria[71].

Gli esperimenti condotti in laboratorio, finalizzati alla depurazione dell'acqua dai farmaci, si basa, come già detto, sul processo di foto-elettrolisi dell'acqua, che può avvenire solo se ce un elettrolita. Le proprietà che incidono sulla scelta del miglior elettrolita sono l'aumento di forza ionica e di conducibilità elettrica dell'acqua.

Diversi studi documentano che utilizzando come elettrolita l' Na_2SO_4 si ottiene una maggiore efficienza di rimozione dei contaminanti e un minor consumo di energia specifica; inoltre questo elettrolita non ha mostrato differenze di comportamento nell'efficienza di rimozione dei contaminanti variandone la concentrazione[72].

Gli esperimenti fotoelettrochimici sono stati condotti in una soluzione acquosa di Na_2SO_4 0,1 M a pH 7 e Na_2SO_4 0,7 mM a pH 6.

È stato scelto come elettrolita il solfato sodico poiché si trova in quasi tutte le acque naturali, a causa dell'ossidazione dei minerali di solfito e della presenza di argille friabili, in concentrazioni che vanno da pochi decimi ad alcune migliaia di mg/L (le più alte concentrazioni si trovano di solito nelle acque sotterranee). La concentrazione di 0,1 M impiegata nei nostri esperimenti è maggiore rispetto a quella comunemente trovata negli ambienti acquatici, tuttavia livelli elevati di solfato possono essere efficacemente rimossi nei tradizionali impianti di trattamento delle acque reflue. Per avvicinarsi ulteriormente alle condizioni naturali delle acque abbiamo condotto gli esperimenti a concentrazioni elettrolitiche di 0,7 mM osservando che non vi è nessun cambiamento rilevante nella cinetica di degradazione dovuto alla diminuzione di forza ionica e conducibilità nella cella

6.10 Scelta del “valore di taglio” (cut off)

Il “cut off” o “valore di taglio” è il valore di soglia associato all’energia presa in esame, nonché il valore minimo di energia o in equivalenza la massima lunghezza d'onda che viene selezionata.

Nel lavoro di questa tesi l’energia, intesa come radiazione luminosa, ha origine da due fonti: una lampada UV a mercurio di media pressione (intensità di $15\text{mW}/\text{cm}^2$) e una lampada simulatrice solare. Queste danno origine a due tipologie di spettri di emissione diversi tra loro; infatti, per quanto riguarda la lampada a mercurio, essa presenta uno spettro a righe (Figura 6.26 a) simulatore solare presenta, invece, uno spettro continuo (Figura 6.27 b).

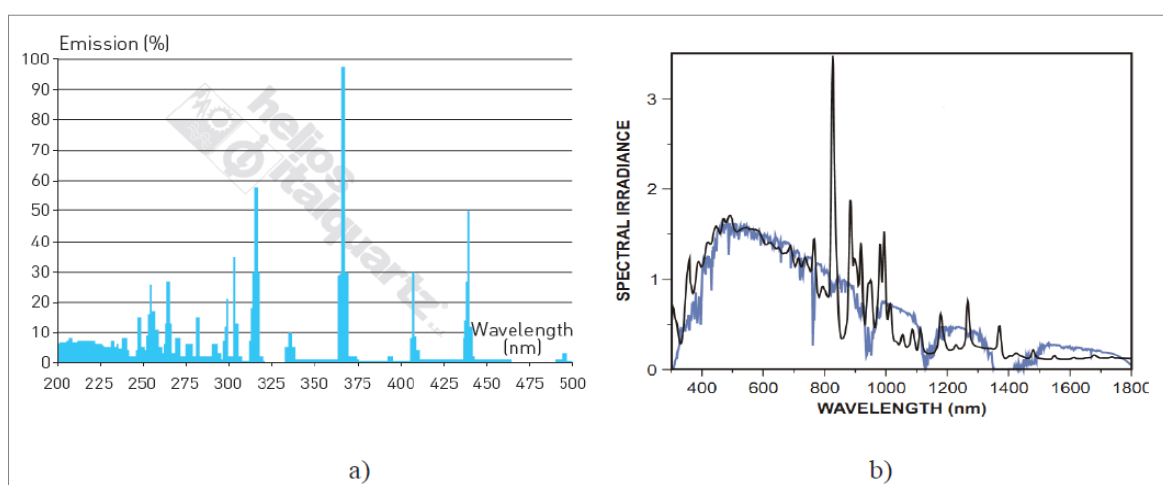


Figura 6.27a) Spettro di emissione a righe tipico di una lampada UV b) Spettro di emissione di un simulatore solare

Di seguito vengono riportati gli spettri di assorbimento relativo alle molecole target.

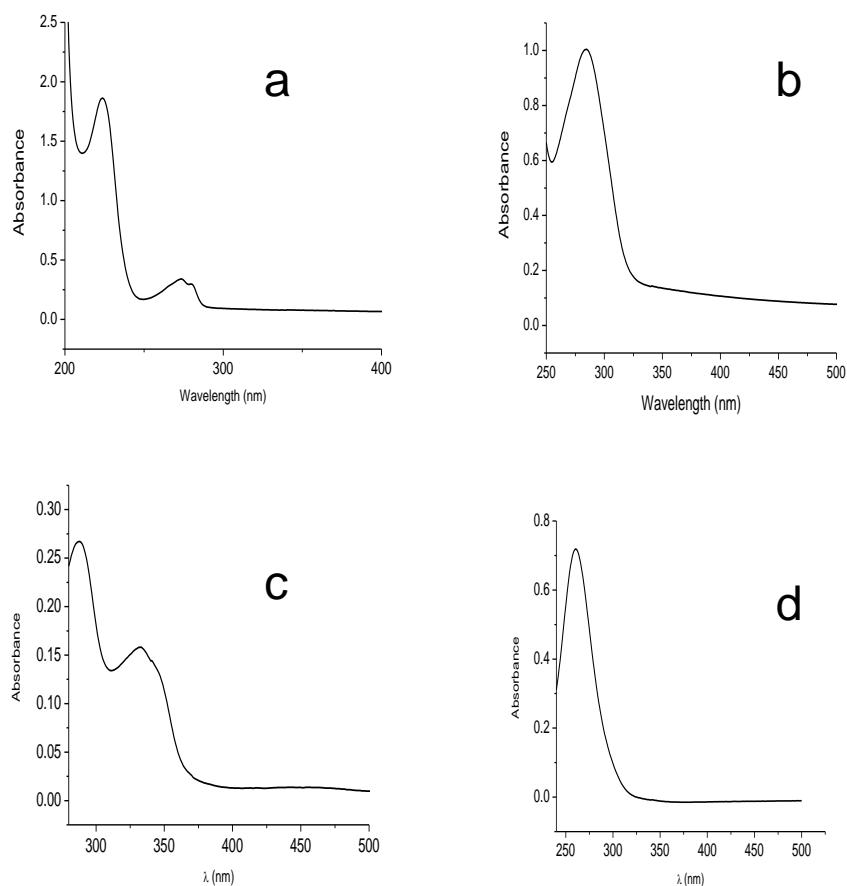


Figura 6.28 spettri di assorbimento di: a) atenololo, b) carbamazepina, c) ketoprofene, d) levofloxacin.

È possibile osservare che il massimo assorbimento relativo all'atenololo corrisponda a 225 nm, quello della carbamazepina 283 nm, per il ketoprofene il massimo di assorbimento corrisponde a circa 325 nm, mentre quello relativo alla levofloxacin è circa 270 nm.

Al fine di escludere la fotochimica diretta da parte delle due molecole target, si utilizza un “cut off” di opportuna lunghezza d’onda (380 nm per in ketoprofene e 360 nm per la atenololo, carbamazepina e levofloxacin,) che vada a schermare quindi quella radiazione luminosa che altrimenti sarebbe direttamente assorbita dalle molecole. In questo modo è possibile ricondurre il processo fotodegradativo solo a carico del fotocatalizzatori che, come è possibile vedere nei relativi spettri di assorbimento (Figura 6.29) continuano la loro attività assorbendo la radiazione luminosa a lunghezze d’onda superiori ai valori soglia selezionati.

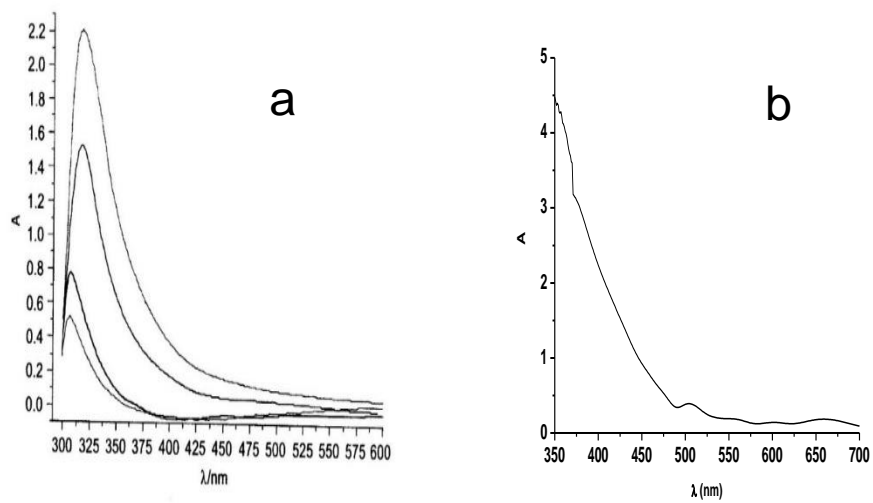


Figura 6.29: a) Spettro di assorbimento del WO_3 b) Spettro di assorbimento del $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

Capitolo 7: RISULTATI E DISCUSSIONI

7.1 Esperimenti di fotocatalisi

Il primo step per iniziare lo studio della degradazione dei contaminanti, è stato quello di verificare l'attività reale del foto-catalizzatore nei confronti delle molecole selezionate come target. Per questo motivo è stato indispensabile testare il WO_3 in condizioni di catalisi omogenea, poiché in questo modo risulta favorita l'attività catalitica. A tal fine, i primi esperimenti sono stati effettuati in sospensione: la polvere cristallina WO_3 (10mg) è stata messa a contatto con una soluzione acquosa (3 mL, pH 3) contenente atenololo ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$) e NaClO_4 (0.1M). La soluzione, sottoposta a continua agitazione, è stata irradiata ($\lambda > 360 \text{ nm}$) per tempi successivi (1, 3,5 ore), utilizzando una lampada a vapori di mercurio. Alla fine del processo di irradiazione, i campioni sono stati centrifugati per 10 minuti a 4000 rpm. Il surnatante è stato poi filtrato e analizzato all'HPLC DAD per determinare la concentrazione rimanente del farmaco.

A tale valore di pH l'atenololo risulta carico positivamente (Figura 7.1)

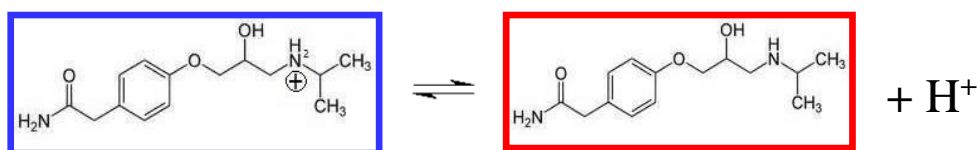


Figura 7.1 equilibrio dell'atenolo a pH 3

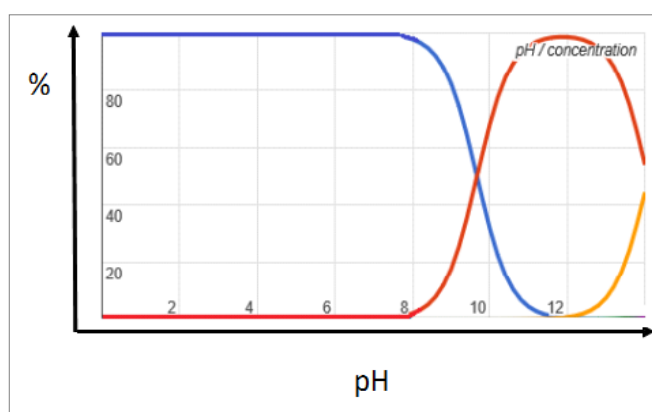


Figura 7.2 curva di distribuzione del pH per ATN

Inoltre, in questo viene favorisce la stabilità del WO_3 e prevenendone la dissoluzione durante gli esperimenti foto-catalitici.

I risultati di degradazione per ATN, in queste condizioni, sono riportate di seguito:

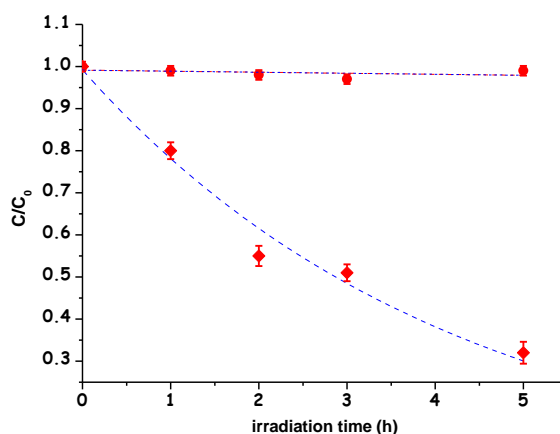


Figura 7.3: poto degradazione ATN: ● condizioni di buio, ◆ condizioni di irradiazione.

La Figura 7.3 mostra la cinetica di degradazione, riportando il rapporto C/C_0 in funzione del tempo di irradiazione. E' possibile vedere come la foto-attività di WO_3 verso ATN sia alta, infatti dopo 5 ore in condizioni di irraggiamento, la degradazione avviene per ca. 70%, mentre in condizioni di buio non si evidenzia alcun effetto.

Una volta valutata l'efficienza del WO_3 in condizioni di catalisi omogenea, si è passati a valutarne le prestazioni in catalisi eterogenea, supportando il WO_3 su FTO e utilizzando l'elettrosio di WO_3 prodotto anodicamente su lamina di W. La cinetica ottenuta in queste condizioni è riportata nella seguente figura:

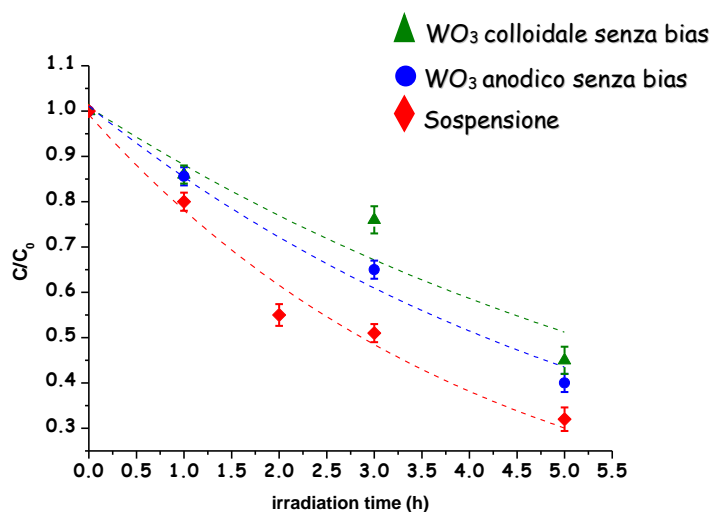


Figura 7.4: cinetica di degradazione di ATN usando elettrodi di tipo colloidale e anodico, confrontati ai valori ottenuti in sospensione

Si può vedere che la degradazione della molecola in condizioni di sospensione è più veloce rispetto a quella ottenuta con WO₃ supportato, probabilmente dovuta ad una riduzione dell'area superficiale nei film sinterizzati. Le differenze osservate, tuttavia, non sono enormi, infatti, dopo 5 ore di irradiazione, si raggiunge una degradazione di ca. 50-60% rispetto alla concentrazione iniziale di ATN. Inoltre, i due diversi elettrodi (colloidale e anodizzato) presentano prestazioni foto-catalitiche equivalenti che suggeriscono la possibilità del loro utilizzo personalizzato a seconda delle loro caratteristiche intrinseche. Per esempio, il WO₃ colloidale potrebbe essere meglio impiegato in processi in cui la trasparenza è importante, mentre il WO₃ di tipo anodico potrebbe essere più adatto per applicazioni che richiedono conduttività, flessibilità meccanica e resistenza all'alto irraggiamento solare e alla temperatura. È ovvio che l'immobilizzazione di WO₃ consente una facile separazione del catalizzatore dalla soluzione che ne facilita il riutilizzo.

È stato, inoltre, effettuato un esperimento di irradiazione diretta della soluzione contenente la molecola del farmaco in assenza di WO₃, che ha portato ad una degradazione trascurabile.

Successivamente, dopo aver testato la stabilità dei film di WO₃ durante il processo foto-catalitico, sono stati considerati valori di pH più elevati, in particolare valori più vicini a quelli presenti nelle acque dolci naturali (pH 5-6).

In queste condizioni è stata testata la fotodegradazione della carbamazepina. Al valore di pH pari a 5 questa molecola è presente in forma neutra (figura 7.5).

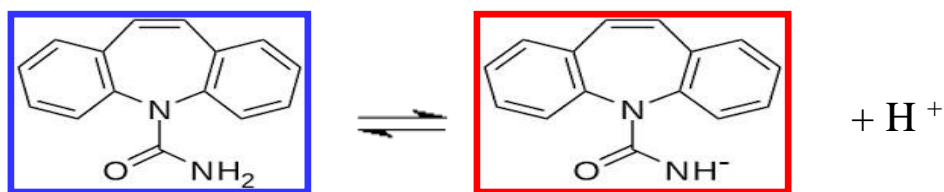


Figura 7.5 equilibrio della carbamazepina a pH 5

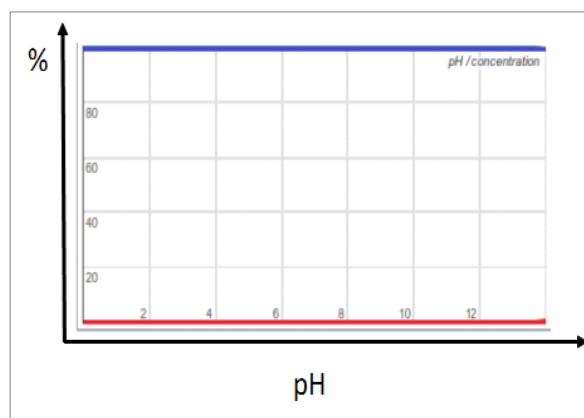


Figura 7.6 curva di distribuzione di pH per CBZ

Gli stessi esperimenti condotti sull' ATN sono stati eseguiti anche per CBZ e la cinetica di degradazione per i diversi casi e' mostrata nella figura 7.7:

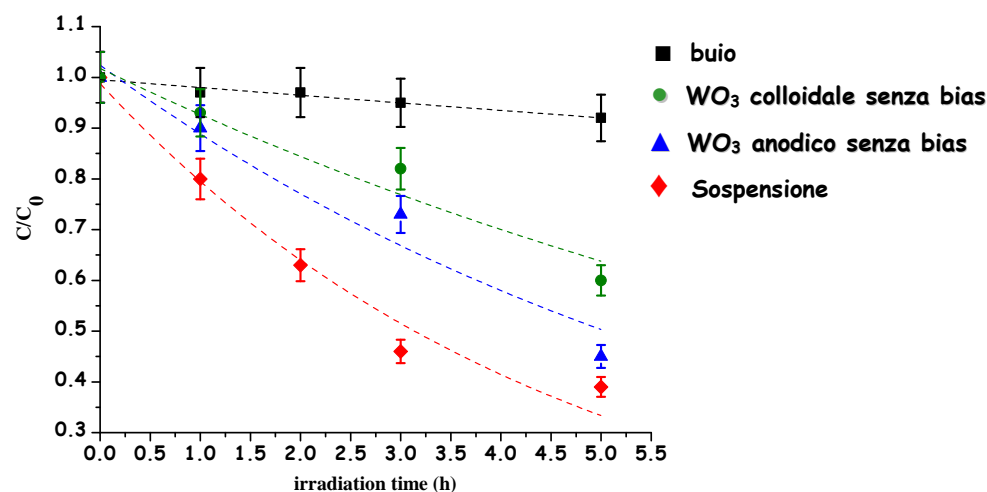


Figura 7.7: cinetica di degradazione dell' CBZ usando elettrodi di tipo colloidale e anodico, confrontati ai valori ottenuti in sospensione e in condizioni di buio

Come nel caso di ATN, le variazioni di concentrazione del farmaco nel buio, in presenza di WO_3 , non superano il 10% e sono probabilmente dovute all'assorbimento sulla superficie semiconduttore. Come previsto, la sospensione è più efficace paragonata al WO_3 supportato, infatti è stato registrato una degradazione del 70% con sistema di sospensione, rispetto a ca. 40-60% di degradazione ottenuta con il WO_3 supportato.

Il decadimento della concentrazione dei due farmaci è stato ben descritto da una cinetica di primo ordine ($C/C_0 = \exp(-kt)$) con una costante di velocità nell'intervallo 0,1-0,2-1, a seconda del tipo di substrato (Tabella 1) e con i coefficienti di correlazione per il decadimento del primo ordine superiore a 0,9 per tutti gli studi delle specie nelle diverse condizioni.

Risulta quindi che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di un solo reagente anche se la reazione chimica potrebbe coinvolgere più reagenti.

Nell'equazione si ha:

- C_0 indica la concentrazione iniziale (tempo zero)
- C indica la concentrazione trascorso un certo tempo (t)
- t corrisponde al tempo di reazione
- k indica la costante cinetica

Tabella1

parametri cinetici stimati (a, k) dei dati sperimentali per una cinetica di primo ordine $C/C_0 = a \exp(kt)$

Experimental condition	Anodic material	Kinetic parameters	(a) (k, h^{-1})	Standard deviation	Correlation coefficient
ATN, pH=3, NaClO ₄ , 0.1M, $\lambda > 360$ nm	Colloidal WO ₃	a	1.01	0.033	0.9780
		k	0.17	0.017	
	Anodic WO ₃	a	1.01	0.065	0.9120
		k	0.14	0.030	
	Suspension	a	0.99	0.038	0.9731
		k	0.24	0.023	
ATN, with an applied bias of 1.5 V, pH=3, NaClO ₄ 0.1 M, $\lambda > 360$ nm, ATN, Anodic WO ₃ with an applied bias of 1.5V pH =6	Colloidal WO ₃	a	1.01	0.041	0.9899
		k	0.55	0.054	
	Anodic WO ₃	a	1.00	0.044	0.9893
		k	0.65	0.071	
	NaClO ₄ 0.1 M, $\lambda > 360$ nm,	a	1.00	0.025	0.9951
		k	0.41	0.025	
	Na ₂ SO ₄ 0.1 M $\lambda > 360$ nm,	a	0.99	0.019	0.9974
		k	0.44	0.019	
	Na ₂ SO ₄ 0.1 M $\lambda > 420$ nm,	a	1.08	0.042	0.9633
		k	0.30	0.041	
Na ₂ SO ₄ 0.7 mM $\lambda > 360$ nm,	a	1.06	0.043	0.9717	
	k	0.42	0.044		
ATN, pH=3, NaClO ₄ , 0.1M, $\lambda > 360$ nm	Colloidal WO ₃	a	1.02	0.051	0.9369
		k	0.14	0.023	
	Anodic WO ₃	a	1.02	0.038	0.9285
		k	0.09	0.016	
	Suspension	a	0.99	0.039	0.9653
		k	0.22	0.023	
CBZ, Anodic WO ₃ with an applied bias of 1.5V pH =6	NaClO ₄ 0.1 M, $\lambda > 360$ nm,	a	0.97	0.067	0.9566
		k	0.36	0.058	
	Na ₂ SO ₄ 0.1 M $\lambda > 360$ nm,	a	0.97	0.046	0.9914
		k	0.33	0.016	
	Na ₂ SO ₄ 0.1 M $\lambda > 420$ nm,	a	1.04	0.046	0.9414
		k	0.13	0.017	
	Na ₂ SO ₄ 0.7 mM $\lambda > 360$ nm,	a	1.04	0.065	0.9677
		k	0.34	0.051	

7.2 Esperimenti di fotoelettrocatalisi

Gli esperimenti di degradazione in condizioni foto-elettrochimiche sono state effettuate in una cella a due elettrodi. Nello specifico è stata utilizzata una configurazione di cella uguale a quella descritta per la solo fotocatalisi a circuito aperto. La differenza sostanziale sta nell'applicazione di un bias esterno. L'irradiazione ad appropriate lunghezze d'onda nel visibile è stata ottenuta utilizzando un appropriato filtro cut-off.

Gli esperimenti sono stati condotti in soluzioni acquose 0.1M NaClO₄ o Na₂SO₄ a pH 6. Il valore di potenziale applicato pari a 1.5 V è stato selezionato osservando la fotocorrente limite registrando delle curve J-V (Figura 7.8).

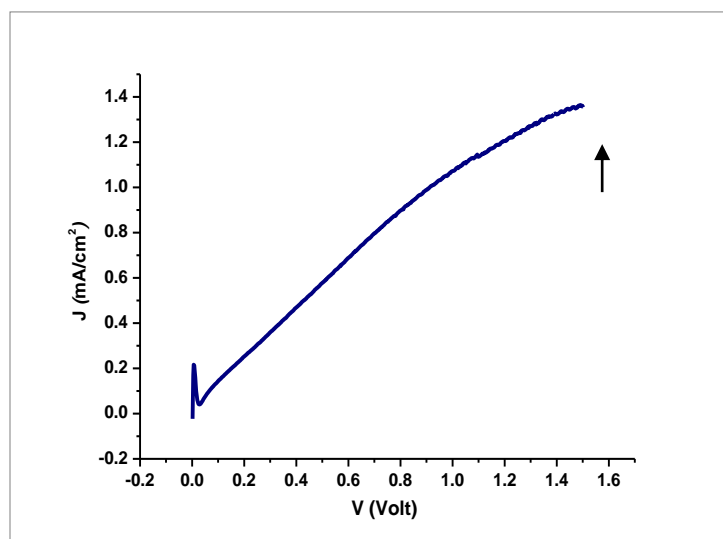


Fig.7.8: Tipica risposta di curval JV per fotoanodi di WO₃ in condizioni fotoelettrochimiche di degradazione.

Questo corrisponde al plateau di fotocorrente originata dalla massima velocità di trasferimento delle buche dal semiconduttore all'elettrolita. Durante questo tipo di elettrolisi foto-assistita, gli elettroni fotogenerati sono stati raccolti al contro elettrodo dove avviene lo sviluppo di idrogeno.

In presenza di cicli periodici di depolarizzazione a 0V per 10 minuti introdotti tra cicli della durata di 30 minuti con applicazione di bias, la risposta della fotocorrente degli elettrodi risulta stabile e riproducibile come si può vedere nella figura seguente (figura 7.9):

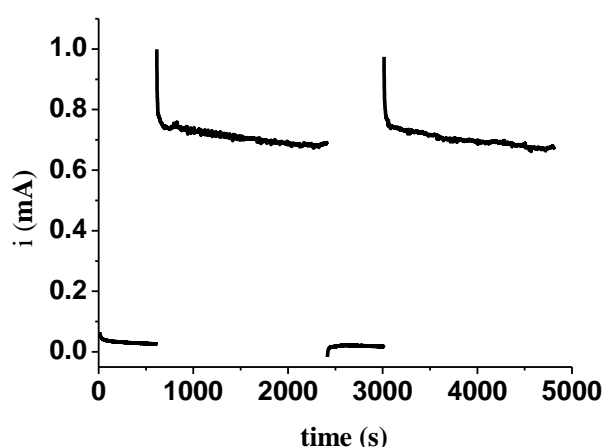


Figura 7.9 risposta fotoanodica sotto irradiazione durante il ciclo di potenziale applicato.

È stato visto come lo stesso elettrodo può essere utilizzato per diversi cicli senza manifestare un calo della caratteristica curva J-V.

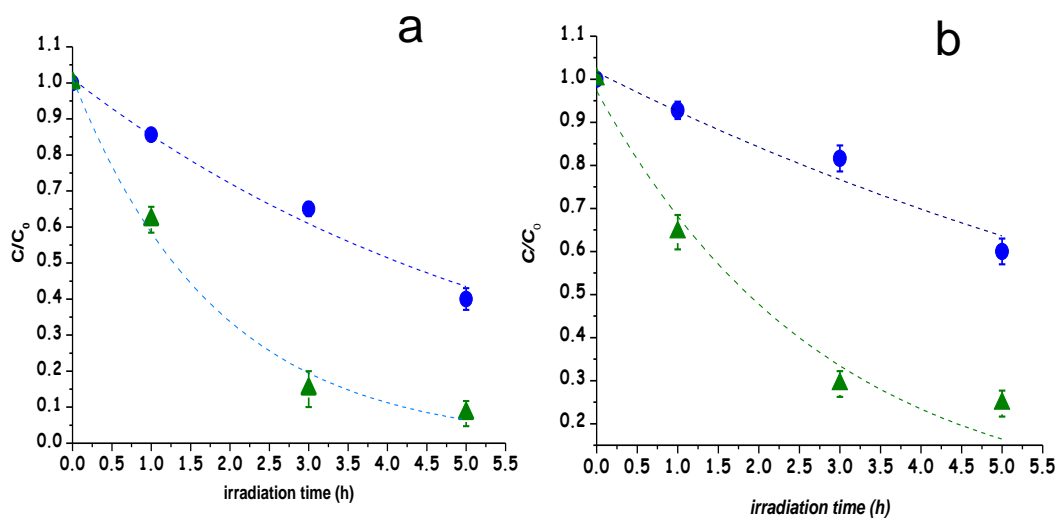


Fig.7.10: degradazione di ATN (a) e CBZ (b) sotto irradiazione di elettrodi di WO₃ (●) e con applicazione di un bias di 1.5V vs Pt. (▲).

La Figura 7.10 riporta il confronto tra i risultati di degradazione fotocatalitica presentati in precedenza (circuitto aperto) e i processi foto-elettrochimici. Si può immediatamente apprezzare l'accelerazione sostanziale della percentuale di degradazione del CEC sotto l'applicazione del potenziale. La degradazione dell'ATN risulta quasi completa dopo 5 ore di irradiazione in condizioni foto-elettro-catalitiche e anche la degradazione CBZ raggiunge valori comparabili (70-80%).

Questi risultati confermano che una maggiore efficienza del processo di foto-ossidazione può essere ottenuta utilizzando un potenziale esterno che consente inoltre il trasferimento di elettroni ad un catodo di platino, dove essi attivano la riduzione di protoni in ambiente acido.

7.3 Analisi EPR

È interessante notare che pochi secondi di irradiazione di una soluzione contenente ATN in presenza di DMPO provoca la formazione rapida di un quartetto (1:2:2:1; $a_N = a_H = 14.8$ G) tipico dell'intrappolamento dei radicali OH (Figura 7.11)

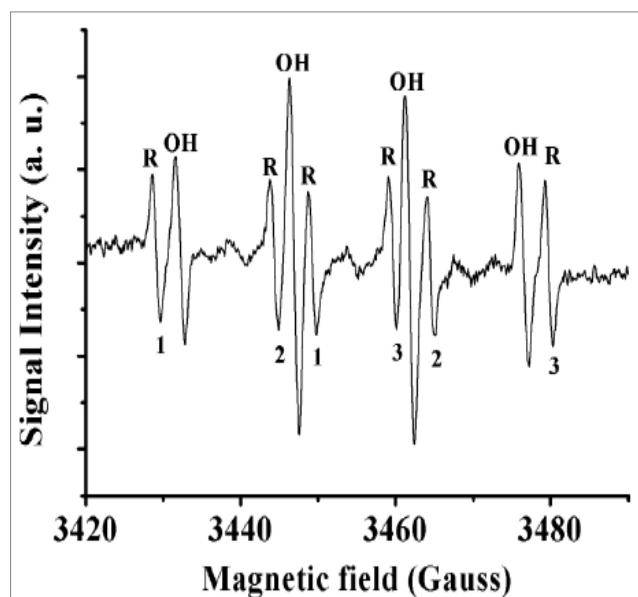


Fig.7.11: spettro EPR spin trapping ottenuto durante l'irradiazione ($\lambda > 360\text{nm}$) del WO_3 in sospensione acquosa contenente ATN (10mg/L) e DMPO ($5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$).

Le stesse caratteristiche di risonanza sono state riscontrate sotto irraggiamento con $\lambda > 420\text{ nm}$, confermando chiaramente la generazione di radicali idrossilici sotto l'illuminazione visibile da parte de semiconduttore (figura 7.12).

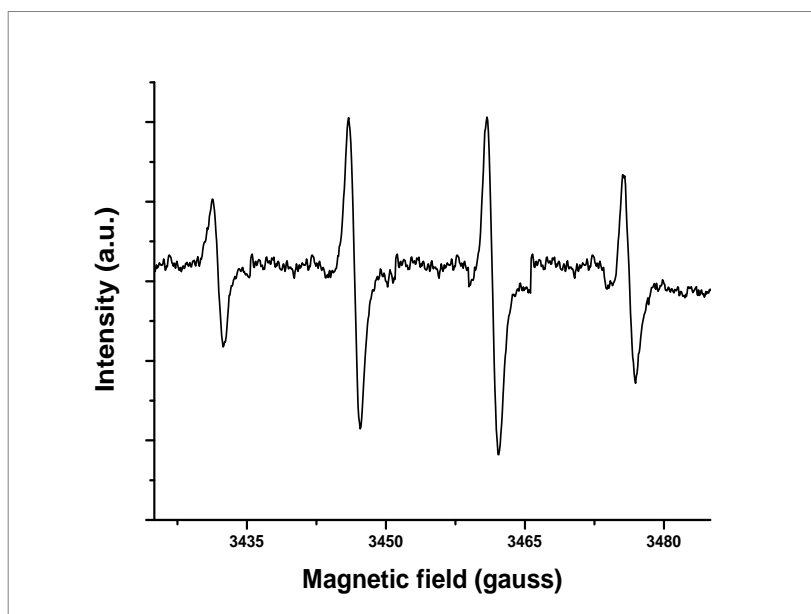


Fig.7.12: spettro EPR ottenuto sotto irradiazione ($\lambda > 420\text{ nm}$) del WO_3 in sospensione acquosa contenente ATN (10mg/L) e DMPO ($5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$). Le costanti di accoppiamento paraffine sono: $a_N = a_H = 14.6\text{ G}$.

Questo risultato indica che, nonostante la presenza di ATN, le buche fotogenerate nel WO_3 producono ancora un eccesso di radicali OH^\bullet mediante ossidazione dell'acqua, che vengono intrappolati dal DMPO. Tuttavia, prolungando il periodo di irradiazione, un secondo segnale diventa evidente. È costituito da un tripletto di doppietti ($a_N = 15.36 \text{ G}$, $a_H = 20.28 \text{ G}$) i cui valori di costante di accoppiamento sono in accordo con la formazione e intrappolamento di un radicale probabilmente proveniente da ATN o da un intermedio idrossilato di ATN. Poiché questo tipo di addotto non viene osservato in assenza di ATN, è plausibile che i radicali OH^\bullet abbiano ulteriori vie di reazione in sua presenza che possono portare alla formazione e alla cattura di diverse specie radicali.

A condizione che la luce incidente possa essere assorbita dal materiale fotoattivo, l' OH^\bullet viene prodotto indipendentemente dalla lunghezza d'onda di eccitazione del semiconduttore.

Il destino dei radicali OH^\bullet è reso evidente considerando i risultati dell'analisi EPR ottenuta in presenza di concentrazioni variabili di CBZ (figure 7.13).

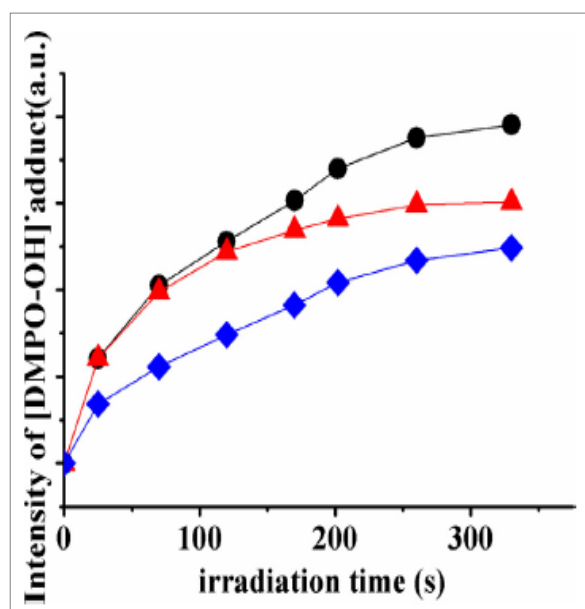


Fig.7.13: intensita' $[\text{DMPO-OH}]^\bullet$ misurata a valori di campo fissi vs tempo irradiazione di una soluzione acquosa di WO_3 contenente DMPO ($5 \times 10^{-2} \text{ M}$) e in assenza (●) e in presenza di CBZ 10 mg/L (▲) e 2000 mg/L (◆) rispettivamente.

È stato osservato che una concentrazione di CBZ di 10 mg / L provoca una diminuzione dell'intensità del segnale dell'addotto [DMPO-OH] e questa tendenza diventa più pronunciata aumentando la concentrazione CBZ a 2000 mg / L, suggerendo che la CBZ diventa sempre più competitiva con il DMPO nella cattura di radicali idrossilici foto-generati.

7.4 Analisi HPLC-MS

Allo scopo di determinare gli intermedi di reazione a seguito del processo di degradazione, alcune aliquote dei campioni sono state prelevate a diversi intervalli di tempo di irradiazione, e analizzate mediante HPLC-MS / MS.

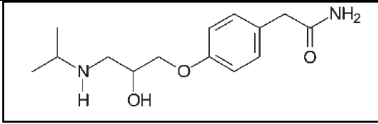
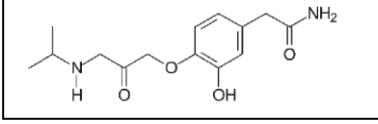
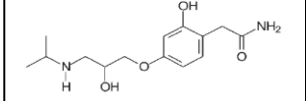
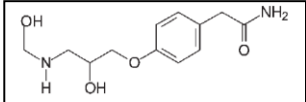
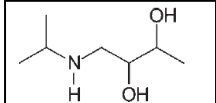
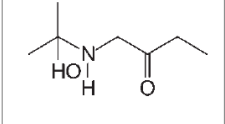
Atenololo

Gli ioni di frammentazione degli intermedi dell'ATN, i tempi di ritenzione e le strutture proposte sono riassunte in Tabella 2.

Le assegnazioni strutturali di questi intermedi sono state eseguite sulla base dei frammenti determinati sperimentalmente dallo spettro MS-MS e confrontati con quelli riportati negli studi precedenti sul degrado di ATN[71]. L'intermedio avente rapporto 299 m/z è stato identificato come diidrossilato dell'ATN. L'intermedio avente rapporto 281 m/z corrisponde, invece, al derivato monoidrossilato, in cui il gruppo alcolico di ATN viene ossidato in chetone. Per determinare la posizione del gruppo idrossilico, sono stati confrontati gli spettri di frammentazione dell'analogo ossigenato dell'ATN (m / z281) e dell'ATN. Sulla base del modello di frammentazione possiamo dedurre che l'idrossilazione si verifica principalmente sull'anello di benzene dell'ATN. Altri intermedi che corrispondono a 134, 132 e 152 m/z derivano dalla scissione della catena di etere e sono stati identificati rispettivamente come 3- (isopropilammino) propano-1,2-diolo, il suo keto derivato e la p-idrossifenilacetamide.

In accordo con i dati in letteratura[72], l'intermedio 254 m/z probabilmente deriva dalla demetilazione dell'ATN.

Tabella 2
degradazione intermedi ATN, tempi di reazione, frammenti e strutture proposte.

Precursor Ion	tr	MS ²	Structure
267.17	6.87	225.07 190.01 208.06	
281.15	8.39	116.19 121.08	
299.16	14.19 15.27	253.04	
254	12.5	236.20 245.15	
134	2.26	116.10	
132	1.98 2.23	86.06	

L'analisi HPLC-MS mostra come il processo fotodegradativo sia mediato dai radicali OH. Infatti, la presenza di derivati di-idrossilati e mono-idrossilati sono anche in accordo con i risultati ottenuti tramite la tecnica EPR, indicando la possibile addizione del radicale idrossile all' ATN. Sulla base della struttura molecolare proposta di questi sottoprodotti, la degradazione foto-catalitica dell'ATN è coerente con l'iniziazione da parte degli OH• e sembra procedere in un modo simile a quello già proposto per la degradazione foto-catalizzata con TiO₂[73]. Gli intermedi identificati sono stati effettivamente gli stessi di quelli riportati per i processi di foto-ossidazione eseguiti con altri foto-catalizzatori e sono già stati dimostrati esser meno tossici della molecola madre.

Poichè gli standard chimici non erano disponibili, il processo generale di foto-ossidazione è stato monitorato come intensità di picco in funzione del tempo di irradiazione. Nelle nostre condizioni sperimentali, il 90% dell'ATN è scomparso dopo 5 h e, prolungando l'irradiazione, le intensità di picco di tutti gli intermedi identificati diminuiscono, come

mostrato in figura 6.8, fino a quando dopo 15 ore di irradiazione non sono stati rilevati più segnali. È stato quindi possibile ottenere la completa mineralizzazione delle molecole organiche per cicli di irradiazione sufficientemente prolungati.

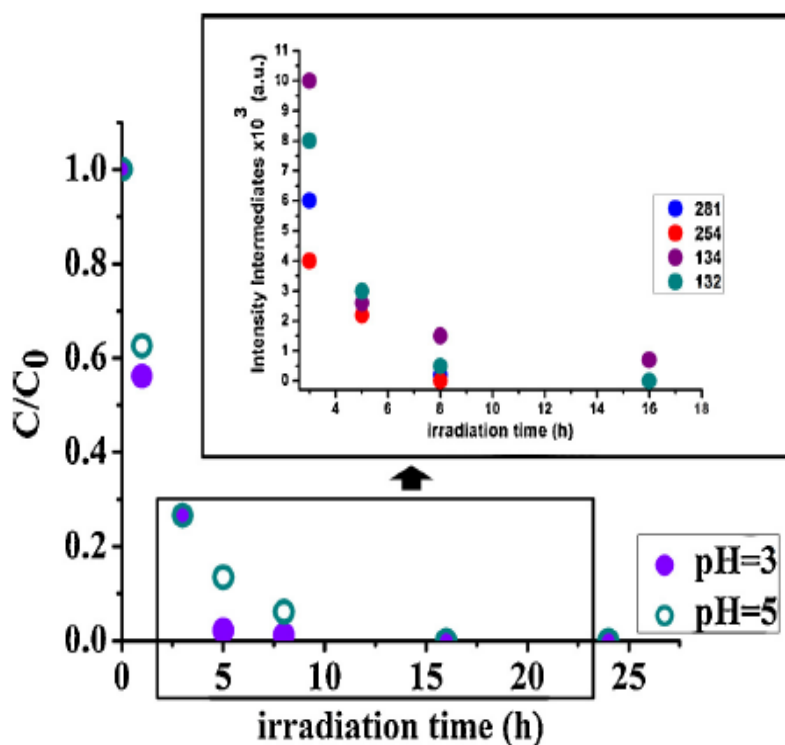


Figura 7.14: degradazione dell'ATN durante l'irradiazione di fotoanodi di WO₃ applicando un potenziale di 1.5 V vs Pt. L'intensità dei picchi è riportata nell'inset (pH5).

L'evoluzione del Total Carbon Organic (TOC) in funzione del tempo indica che la quantità di ATN e dei suoi intermedi è trascurabile dopo 15 ore di irradiazione (figura 7.15).

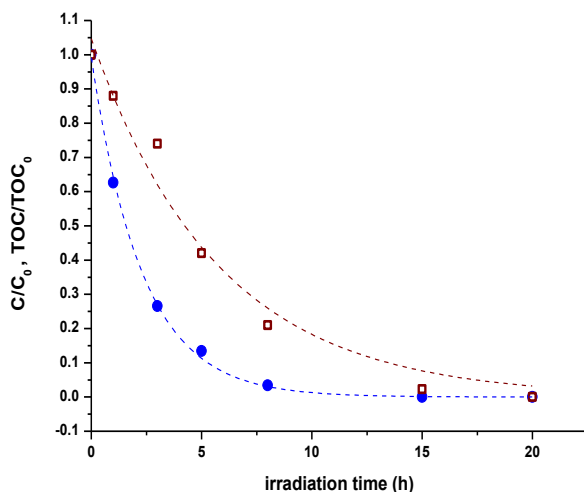


Fig.7.15: degradazione dell'ATN durante l'irradiazione di fotoanodi di WO₃ applicando un potenziale di 1.5 V vs Pt (●), evoluzione TOC (◻).

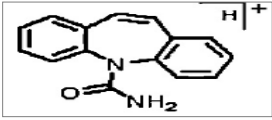
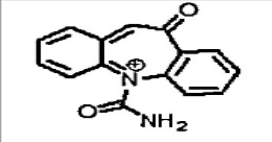
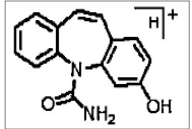
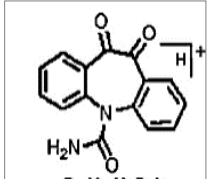
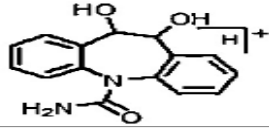
Carbamazepina

I frammenti degli intermedi di degradazione relativi alla CBZ, i tempi di reazione e le strutture proposte sono riportate in tabella 3.

È stato rilevato un intero corrispondente al peso molecolare di un analogo idrossilato della CBZ (253 m/z). Allo stesso modo, la specie 271 m/z è stata identificata come CBZ di-idrossilata. Il pattern di frammentazione osservato per 251 m/z può essere attribuito in modo provvisorio ad un keto-derivato del composto idrossilato, in accordo con Hu et al.[74]. L'intermedio 267 m/z è stato identificato come diketo-CBZ derivato dall'ossidazione di gruppi idrossi presenti nel composto di-idrossilato (271 m/z). Probabilmente, la trasformazione della CBZ procede attraverso diversi percorsi. Il percorso principale sembra coinvolgere una mono-idrossilazione iniziale di CBZ seguita dall'ossidazione del gruppo idrossilico per dare un mono-ketointermediato (251 m/z) o un ulteriore step di idrossilazione per produrre diidrosi-CBZ (271 m/z).

Tabella 3

degradazione intermedi CBZ, tempi di reazione, frammenti e strutture proposte.

Precursor Ion (m/z)	tr (min)	MS ²	Structure
237.1	14.35	194.01 220.06	 The structure shows a benzimidazole ring system with an acetamide group (-NH-C(=O)-CH ₃) attached to the nitrogen atom. A hydrogen atom is shown being removed from the ring, indicated by a vertical line and a positive charge (H ⁺), representing the radical cation.
251.1	14.5	180.1 208.1 223.1	 The structure is similar to the first one, but with a double bond between the nitrogen and the ring, and a positive charge on the nitrogen atom. A hydrogen atom is shown being removed from the ring, indicated by a vertical line and a positive charge (H ⁺).
253.1	12.3	208.0 210.0 236.0	 The structure is similar to the first one, but with a hydroxyl group (-OH) attached to the ring. A hydrogen atom is shown being removed from the ring, indicated by a vertical line and a positive charge (H ⁺).
267.1	16.2	168.0 196.1 211.1	 The structure shows a benzimidazole ring system with an acetamide group (-NH-C(=O)-CH ₃) attached to the nitrogen atom. Two carbonyl groups (=O) are attached to the ring. A hydrogen atom is shown being removed from the ring, indicated by a vertical line and a positive charge (H ⁺).
271.1	9.6	210.0 253.0	 The structure is similar to the first one, but with two hydroxyl groups (-OH) attached to the ring. A hydrogen atom is shown being removed from the ring, indicated by a vertical line and a positive charge (H ⁺).

L'ossidazione di un gruppo idrossilato può causare la formazione di un intermedio idrossi-keto. Questi risultati evidenziano che il processo di fotodegradazione è mediato da OH • anche nel caso di CBZ. In particolare, la presenza di intermedi CBZ mono- e di-idrossilati conferma che la diminuzione dell'intensità dell'addotto [DMPO-OH]•, osservata negli esperimenti EPR in presenza di una quantità crescente di CBZ, è dovuta alla competizione tra DMPO e CBZ per la reazione con OH •.

Gli intermedi idrossilati vengono ossidati attraverso reazioni di rottura dei composti alifatici che, dopo ulteriori processi di ossidazione, sono mineralizzati. Le intensità dei picchi dei prodotti degli intermedi diminuiscono con l'aumentare del tempo di irradiazione e, come nel caso dell'atenololo, dopo 20 ore di irradiazione si ottiene la mineralizzazione del farmaco (figura 7.16).

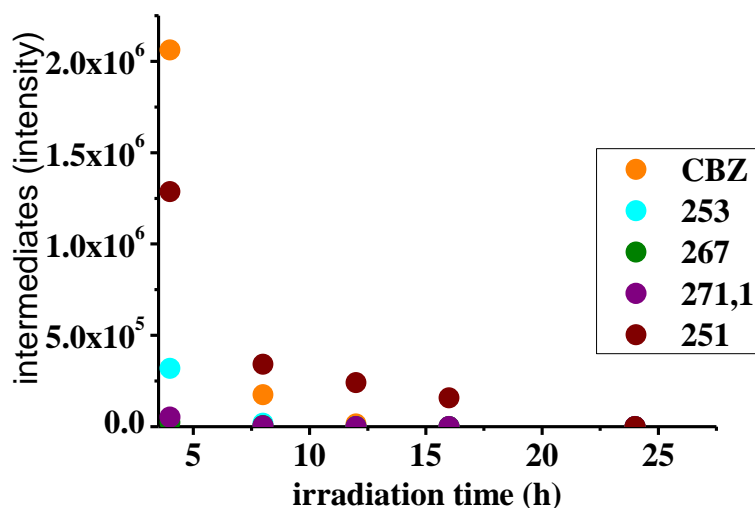


Fig.7.16: fotodegradazione della CBZ in seguito ad irradiazione di fotoanodo di WO₃, applicando un potenziale di 1.5 V vs Pt.

Alcuni sottoprodotti di degradazione della CBZ possono essere tossici. In particolare, l'acridina (180 m / z) che è stata rilevata come uno dei prodotti di ossidazione della degradazione della carbamazepina catalizzata da UV/H₂O₂ [75] o con BiPO₄ [76]. Tuttavia, nel caso del nostro processo foto-elettro-catalitico condotto da WO₃, non è stato osservato nessun intermedio avente rapporto m/z = 180.

7.5 Degradazione fotoelettrochimica in condizioni reali

I processi foto-elettro-catalitici sono stati controllati anche in condizioni che dovrebbero essere più rappresentative delle acque reflue naturali.

Inizialmente, al fine di assicurare la stabilità del WO₃, i test sono stati effettuati in condizioni che sono abbastanza acide (cioè pH 3 per sia ATN che CBZ) e in presenza di perclorato che è noto per essere un elettrolita di supporto con una finestra di stabilità di potenziali estesa. Le soluzioni utilizzate per gli esperimenti fino ad ora e' quindi abbastanza lontana da quella delle acque naturali o dei rifiuti domestici che, realisticamente, dovrebbero essere sottoposti al processo di decontaminazione. Pertanto, è opportuno studiare l'applicabilità del processo sulle soluzioni aventi composizione più compatibili con le condizioni ambientali. La figura seguente mostra la cinetica di degradazione dell'ATN e del CBZ ottenuta in soluzione acquosa a pH 6, il limite di pH per la stabilità WO₃, in presenza di sodio solfato a concentrazioni più elevate (0,1 M) e più basse (0,7 mM).

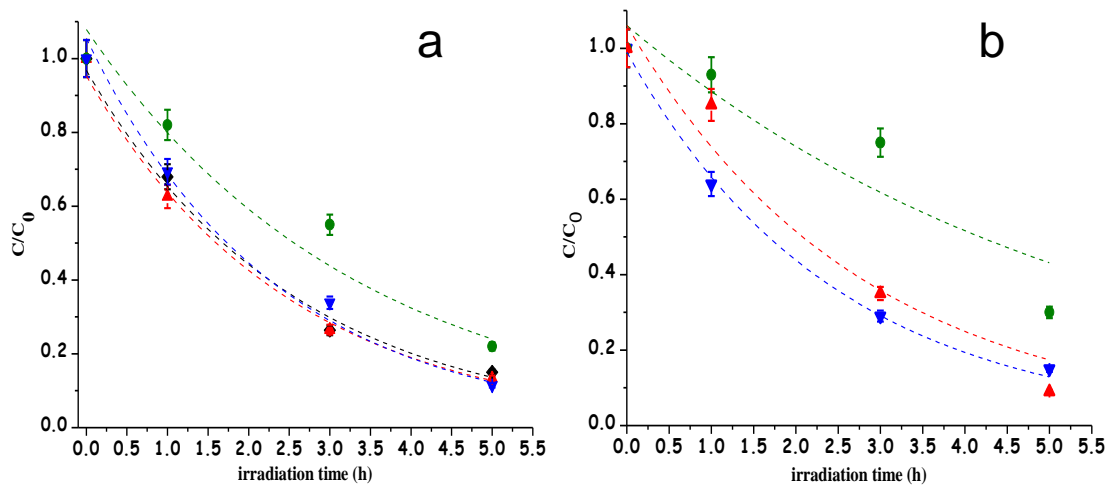


Fig.7.17: a) fotoelettro degradazione ($\lambda > 360$ nm) per ATN in soluzione acquosa (pH 6) contenente: NaClO₄(0.1 M) sotto irradiazione (\blacklozenge), Na₂SO₄(0.1 M) (\blacktriangle), Na₂SO₄ (0.7 mM) (\blacktriangledown), Na₂SO₄ (0.1 M) (\bullet) ($\lambda > 420$ nm). b) fotoelettrodegradazione ($\lambda > 360$ nm) per CBZ in soluzione acquosa (pH 6) contenente: Na₂SO₄ (0.1 M) (\blacktriangle), Na₂SO₄ (0.7 mM) (\blacktriangledown), Na₂SO₄ (0.1 M) (\bullet) ($\lambda > 420$ nm).

È possibile osservare che dopo un'irradiazione di 5 ore è stata raggiunta una degradazione di ca 85% per ATN, che si accorda bene con la degradazione del 90% osservata a pH 3. D'altra parte, la variazione della composizione di elettrolita di supporto (da perclorato a solfato di sodio) ha un impatto trascurabile sulla cinetica di degradazione e la loro differenza a tempi di irradiazione lunghi (> 3 h) non è statisticamente significativa.

È interessante notare che la velocità di decadimento sia di ATN che di CBZ non è particolarmente influenzata dalla diminuzione della resistenza ionica e della conducibilità della cella con concentrazione di Na₂SO₄ da 0,7 mM a pH 6. Evidentemente, anche in condizioni di elettrolita diluito, il bias applicato (1,5 V) è ancora efficace contrastando la ricombinazione della carica.

Sebbene, come previsto, la cinetica di degradazione delle due molecole target ottenute con un cut-off da 420 nm sia più lenta, a causa del piccolo coefficiente di assorbimento visibile del gap indiretto WO₃, le costanti di velocità di degradazione sono ancora significative.

Degradazione ketoprofene e levofloxacina

7.6 Esperimenti fotocatalitici e fotoelettrochimici

Il primo passo per studiare la degradazione di queste molecole target è stato quello di valutare l'effetto catalitico dell'elettrodo WO_3 , partendo dalla foto-catalisi. Le cinetiche di degradazione sono riportate in figura 7.18

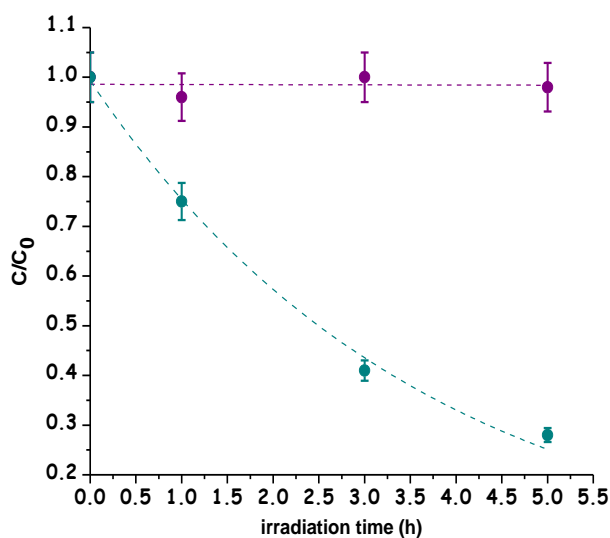


Figura 7.18: fotodegradazione usando WO_3 di ketoprofene (●) and levofloxacina (●).

È possibile notare che il WO_3 presenta la sua proprietà catalitica verso la levofloxacina (ca. 70%), mentre per il ketoprofene non mostra alcun effetto.

Successivamente, per selezionare un appropriato potenziale e per escludere il processo elettrochimico diretto da parte delle molecole sono stati eseguiti esperimenti in condizioni dark e sono state registrate le curve J/V (figura 7.19):

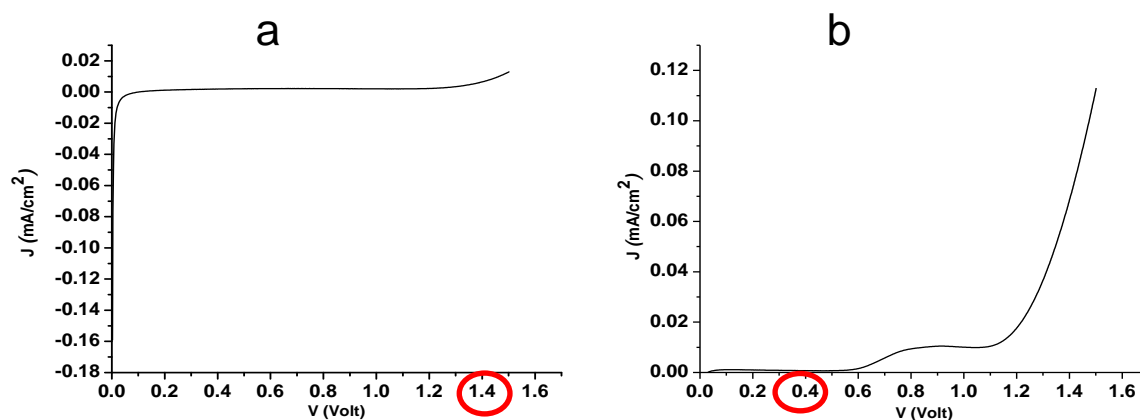


Figura 7.19 Curve JV di ketoprofene e levofloxacin in condizioni di buio applicando un potenziale di 1,5 V

La curva J-V del Ketoprofene non mostra correnti apprezzabili per potenziali applicati inferiori a 1,4 V, di conseguenza non sono evidenti processi elettrochimici al di sotto di questo valore, pertanto il potenziale selezionato per studiare il processo è di 1,4 V.

Dalla curva J-V della Levofloxacin si osserva che tra 0,5 e 0,6 V la corrente risulta aumentare sensibilmente come conseguenza del processo elettrochimico della molecola sull' elettrodo, per cui il potenziale ottimale di polarizzazione che permette di evitare degradazioni elettrochimiche risulta essere di 0,4 V.

Una volta selezionato il potenziale di lavoro, sono state eseguite delle prove di foto-elettrocatalisi (Fig.7.20):

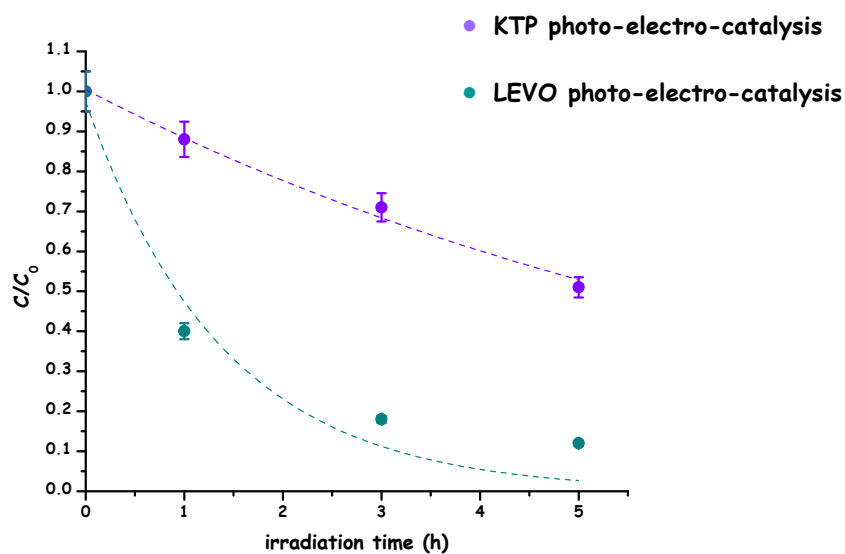


Figura 7.20: foto-elettro degradazione su WO₃ per ketoprofene (●) e levofloxacin (●).

Applicando quindi un'adeguata polarizzazione (0.4V per levofloxacin e 1.4V per ketoprofene), è possibile notare un processo degradativo per entrambe le molecole. In particolare la levofloxacin è stata degradata per ca. 85% dopo un tempo di irradiazione pari a 5h. Nel solo nel processo fotocatalitico la percentuale di degradazione era pari al 70%. Più interessante è il caso del ketoprofene, infatti solo il processo fotocatalitico non ha avuto alcun effetto, contrariamente alla foto-elettro-catalisi che ha condotto ad una degradazione pari al 49%.

Una volta che l'efficienza del fotocatalizzatore è stata determinata, il secondo passo è stato quello di migliorarne le prestazioni. Per realizzare questo, sono state utilizzate due strategie: l'utilizzo del BiVO₄ per espandere lo spettro di assorbimento del WO₃ e l'ottimizzazione dell'assorbimento della luce visibile. Infatti, la giunzione WO₃ / BiVO₄ permette di estendere la sua banda di assorbimento a circa 500 nm. (figura 7.21)

La figura successiva mostra le curve di cinetica di degradazione per entrambe le molecole usando la giunzione WO₃/BiVO₄ come foto elettrodo

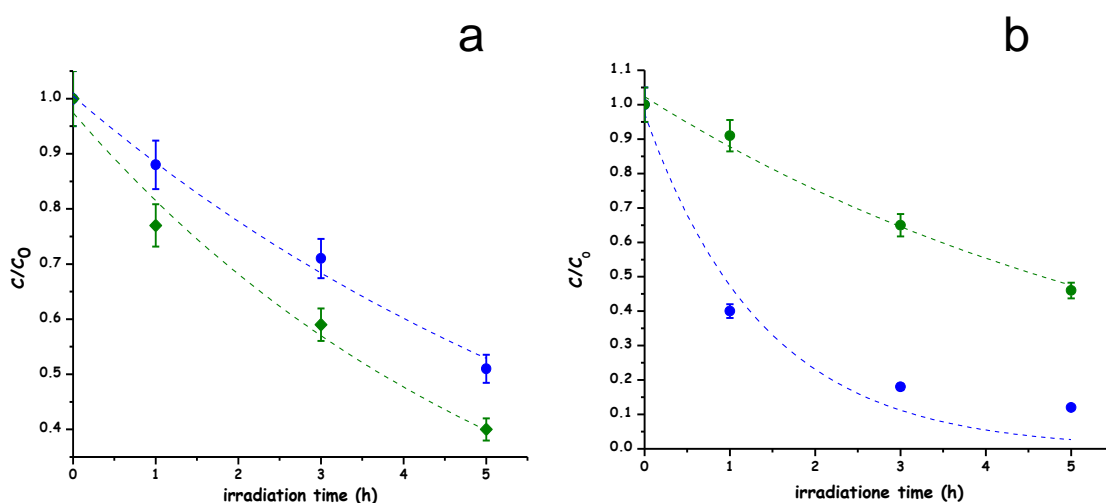


Figura 7.21: a) cinetica di degradazione per KTP, b) cinetica di degradazione per LEVO. Elettrodo WO_3 colloidale (●) ed elettrodo $WO_3/BiVO_4$ (●).

Il processo di degradazione del ketoprofene risulta essere più efficace quando si usa la giunzione $WO_3 / BiVO_4$, infatti la percentuale di degradazione migliora dal 49%, per l'elettrodo colloidale WO_3 , al 60% per l'elettrodo $WO_3 / BiVO_4$, contrariamente alla molecola levofloxacin in cui ciò non accade. Infatti, per LEVO la percentuale di

degradazione diminuisce quando si usa $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (circa il 60% rispetto all'85% per l'elettrodo WO_3).

L'altro approccio consiste nello sfruttare le proprietà della zeolite. In questo caso, il meccanismo principale è quello dell'adsorbimento. Le molecole di farmaco vengono assorbite dalla zeolite porosa e canalizzate verso la superficie WO_3 su cui si verifica la foto degradazione (figura 7.22).

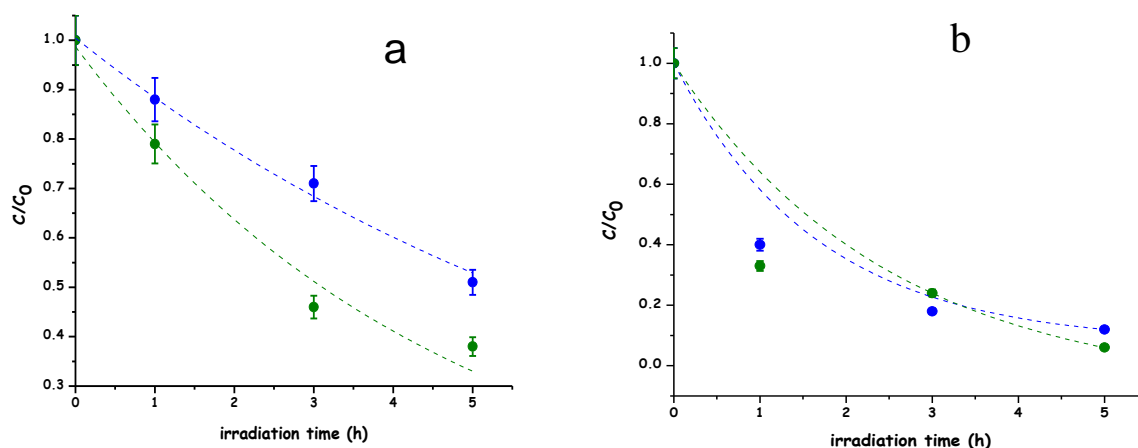


Figura 7.22: a) cinetica di degradazione per KTP, b) per LEVO. Elettrodo WO_3 colloidale (●) ed elettrodo $\text{WO}_3/\text{Beta25}$ (●).

Le degradazioni cinetiche effettuate con WO_3 modificato utilizzando zeolite beta25 migliorano l'efficienza della degradazione per entrambe le molecole. In particolare, la percentuale di degradazione per KTP migliora dal 49% (con elettrodo colloidale WO_3) al 62%. È possibile notare come la cinetica sia più veloce dell'elettrodo di WO_3 colloidale. Per quanto riguarda la molecola levofloxacin, la percentuale di degradazione, dopo un tempo di irradiazione pari a 5h, risulta essere del 94%. Anche in questo caso il processo di foto-degradazione risulta essere migliorato.

Al fine di provare l'adsorbimento di farmaci nella zeolite porosa, sono stati effettuati esperimenti in condizioni di buio, applicando il potenziale selezionato per entrambe le molecole (Figura 7.23).

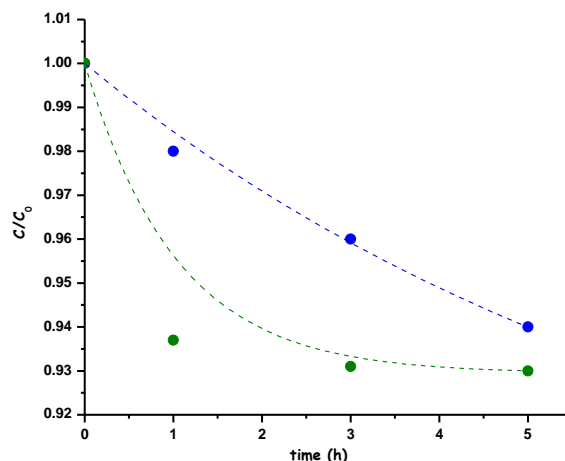


Fig.7.23: cinetica di adsorbimento per KTP: sul WO₃ colloidale (●) e WO₃/Beta25 (●).

La Figura 7.23 conferma il fatto che il processo di adsorbimento è più efficiente utilizzando WO₃/Beta25, facilitando così l'approccio tra la molecola del farmaco e la superficie WO₃, con conseguente miglioramento del processo di degradazione.

I parametri cinetici sono riportati di seguito

Tabella 4

parametri cinetici stimati (a, k) dei dati sperimentali con cinetica di primo ordine: $C/C_0 = a \exp(kt)$

Experimental condition	Anodic material	Kinetic parameters	(a) (k,h ⁻¹)	Standard deviation	Correlation coefficient
KTP, Na ₂ SO ₄ 0.7 mM λ > 380 nm	Colloidal WO ₃	a	1.00	0.019	0.9880
		k	0.13	0.009	
	Colloidal WO ₃ /BiVO ₄	a	0.97	0.033	0.9765
		k	0.18	0.018	
		a	0.99	0.045	
Colloidal WO ₃ /β25	k	0.22	0.026		
LEVO, Na ₂ SO ₄ 0.7 mM λ > 360 nm	Colloidal WO ₃	a	0.97	0.097	0.9397
		k	0.72	0.181	
	Colloidal WO ₃ /BiVO ₄	a	0.99	0.045	0.9681
		k	0.22	0.026	
		a	0.97	0.044	
Colloidal WO ₃ /β25	k	0.22	0.032		

Anche in questo caso è possibile vedere come il decadimento della concentrazione dei due farmaci è stato fittato bene da una cinetica di primo ordine la cui costante di velocità è compresa nell'intervallo 0,1-0,2-1, legata al tipo di substrato. I coefficienti di correlazione per il decadimento del primo ordine risultano essere superiori a 0,9 per tutti gli studi delle specie nelle diverse condizioni.

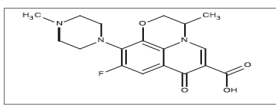
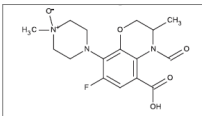
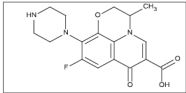
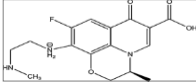
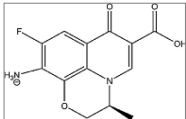
7.7 Analisi HPLC-MS

L'analisi HPLC / MS è stata effettuata per entrambi i farmaci e per i due tipi di elettrodi. Questa tecnica ci ha permesso di identificare gli intermedi derivanti dai diversi processi di degradazione.

Levofloxacin

Gli intermedi, i tempi di ritenzione e le strutture proposte sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5
Intermedi di reazione, tempi di ritenzione e strutture dei frammenti proposti

Precursor Ion (m/z)	tr (min)	MS ²	Structure
361	7.18	362, 318	
337	4.48	320, 310 294, 292	
347	7.10	304, 284 261	
335	6.96	261, 235	
278	9.79	261	

È interessante notare come per entrambi gli elettrodi, WO₃/BiVO₄ e WO₃/Beta25, si registrano gli stessi prodotti di intermedi derivanti dalla fotodegradazione. Dopo ca. 15 ore sotto irradiazione gli intermedi vengono degradati; in particolar modo per l'83% utilizzando l'elettrodo WO₃/BiVO₄ e per il 95% in 10 ore utilizzando l'elettrodo WO₃/Beta 25 (Figura 7.24).

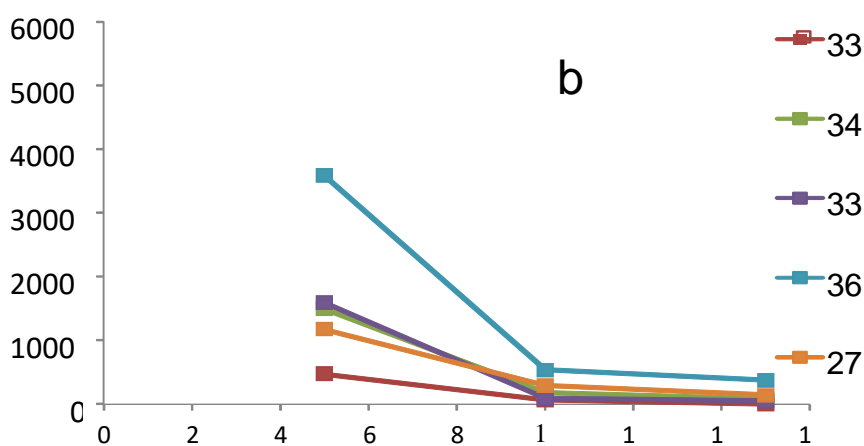
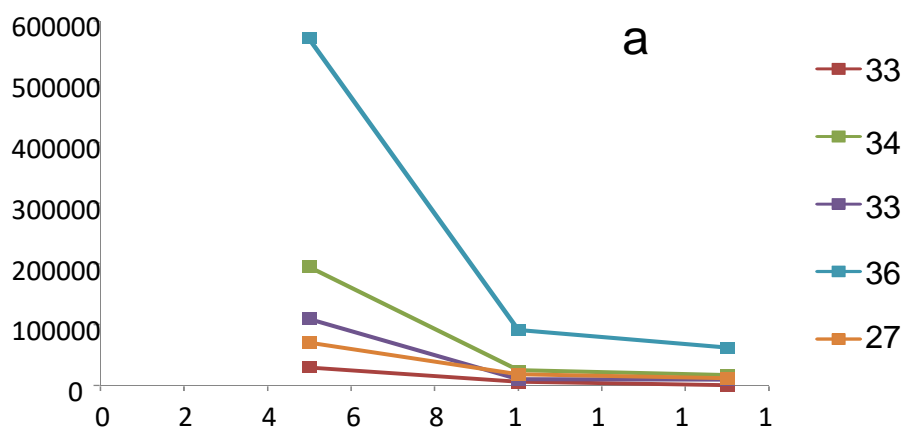


Fig.7.24: degradazione LEVO sotto irradiazione usando(a) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e (b) $\text{WO}_3/\text{Beta25}$. Bias di 0.4V vs Pt.

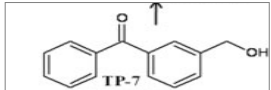
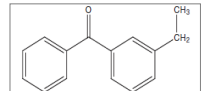
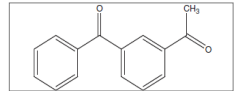
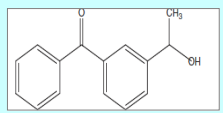
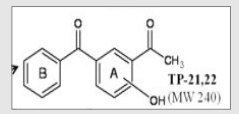
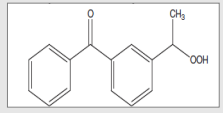
Nella figura 7.24 si può vedere come utilizzando l'elettrodo $\text{WO}_3/\text{Beta25}$ il processo di degradazione sia più efficiente e più veloce rispetto dall'elettrodo di $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$.

Ketoprofene

L'analisi HPLC/MS indica diversi intermedi per i due diversi elettrodi. Questi sono riportati nella tabella 6 ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) e 7 ($\text{WO}_3/\text{Beta25}$).

Tabella 6

intermedi di degradazione del KTP usando $WO_3/BiVO_4$, tempi di ritenzione e strutture proposte.

Precursor Ion (m/z)	tr (min)	MS ²	Structure
211	17.17	196, 182 183, 154	
211	14.35	105	
225	15.48	183, 147 105	
227	13.59	150, 183 209	
241	12.15	147, 121	
243	10.69	225, 199 120	

La figura seguente mostra la cinetica di degradazione per gli intermedi proposti in tabella 5

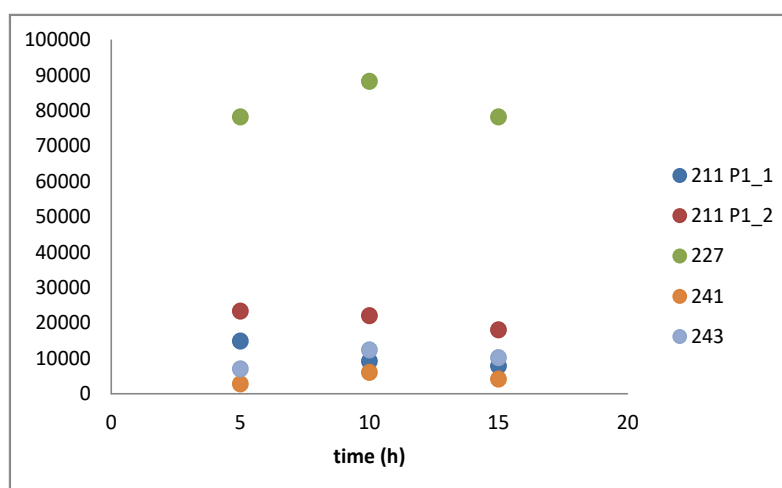
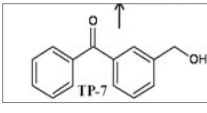
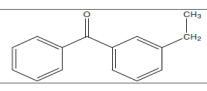
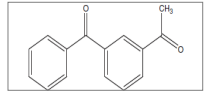
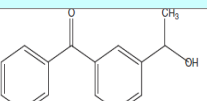


Figura 7.25 degradazione del KTP durante irradiazione del fotoelettrodo di $WO_3/BiVO_4$ con un potenziale di 1.4V vs Pt.

Nella figura 7.25 è possibile notare come l'intermedio il 227m/z sia persistente dopo 15 ore di irradiazione.

Gli intermedi rilevati alla degradazione usando come foto-elettrodo WO₃/Beta25 risultano essere diversi da quelli precedentemente descritti. Questi sono riportati nella seguente tabella:

Table7
degradazione KTP usando WO₃ / Beta25 , tempi di ritenzione e strutture proposte

Precursor Ion (m/z)	tr (min)	MS ²	Structure
211	17.17	196, 182 183, 154	
211	14.35	105	
225	15.48	183, 147 105	
227	13.59	150, 183 209	

È interessante notare che gli intermedi rilevati sono in numero inferiori rispetto a quelli riscontrati utilizzando gli elettrodi di WO₃/BiVO₄.

La loro cinetica è riportata di seguito:

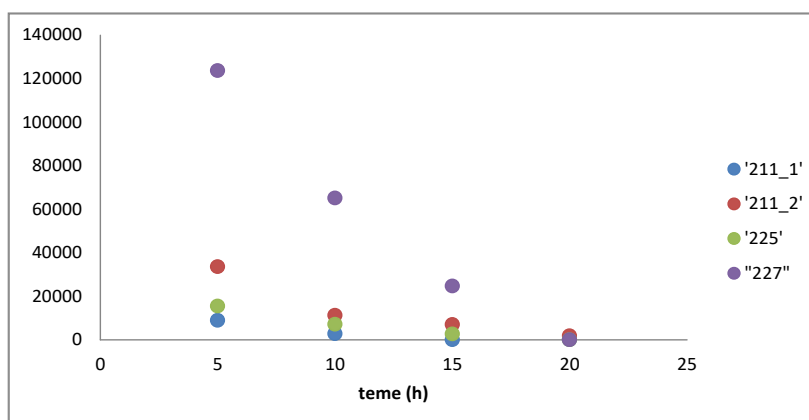


Figura 7.26 fotodegradazione del KTP usando un elettrodo di WO₃ / Beta25 applicando un potenziale di 1.4 V vs Pt.

A differenza di quanto accennato prima, in questo caso si ottiene una mineralizzazione completa del ketoprofene e l'intermedio 227m/z presenta una rapida cinetica di degradazione.

CONCLUSIONI

Negli anni passati è stato dedicato molto lavoro alla degradazione foto-catalitica degli inquinanti organici sul biossido di titanio, testimoniando il fatto che i processi foto-catalitici possono essere applicati ad un ampio spettro di inquinanti organici recalcitranti. Tuttavia, uno dei principali limiti del TiO_2 è la scarsa risposta spettrale sotto irradiazione, in modo particolare nella regione della radiazione visibile; questo a causa del suo ampio band gap, dell'ordine di 3,2 eV.

In questo lavoro di tesi, è stata esplorata la possibilità di condurre processi di foto-degradazione UV-Vis mediati dal WO_3 nanocristallino di alcune molecole prese come target. Tali molecole sono state selezionate poiché è possibile rilevarle nelle acque dopo i comuni trattamenti. Sono pertanto classificati composti recalcitranti e potenzialmente pericolosi per gli organismi e la salute umana.

Lo studio si è concentrato principalmente sull'utilizzo di film di WO_3 aventi spessore dell'ordine dei micron supportati su vetro conduttore o tungsteno. Gli elettrodi sono stati ottenuti a seguito di deposizioni successive su vetro conduttore (FTO) oppure per anodizzazione elettrochimica diretta di una lamina di tungsteno.

È stato dimostrato come gli elettrodi così ottenuti riescano ad assorbire la luce visibile fino a 470 nm. Sono, inoltre, capaci di generare radicali $\text{OH}\cdot$ se irradiati in soluzioni acquose ad opera delle buche foto-generate. I radicali $\text{OH}\cdot$ sono in grado di promuovere l'ossidazione della maggior parte delle specie organiche.

La superficie del seminduttore è stata poi modificata al fine di ottenere migliori prestazioni nel corso del processo foto-catalitico. Nel caso specifico sono stati sintetizzati elettrodi costituiti dalla giunzione $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e utilizzando materiale zeolitico, quale la Beta25.

L'analisi EPR ha mostrato come il meccanismo di foto-degradazione sia diverso usando elettrodi di WO_3 o la giunzione $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$. Nel primo caso infatti era stata evidenziata la formazione di radicali $\text{OH}\cdot$ che mediavano il processo foto-degradativo. Differentemente, la giunzione $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ non aveva evidenziato alcuna formazione di tali radicali, suggerendo un meccanismo diverso di reazione che molto probabilmente coinvolge la formazione di perossidi. L'identificazione di una serie di intermedi di decomposizione idrossilati prodotti da processi di foto-degradazione è coerente con tale meccanismo di degradazione.

È stato inoltre osservato che il processo foto-catalitico risulta inefficace per l'eliminazione del ketoprofene. Per ottenere la degradazione di questa molecola è infatti necessario intervenire con un processo fotoelettrochimico.

Sono stati ottenuti risultati interessanti utilizzando l'elettrodo $\text{WO}_3/\text{Beta25}$; tale elettrodo ha manifestato un'alta attività verso le molecole target, con elevate percentuali di degradazione, confermando l'efficacia del processo di adsorbimento della zeolite. I test elettrochimici hanno consentito di quantificare la maggiore capacità di adsorbimento di tali elettrodi compositi rispetto al solo WO_3 .

Una notevole accelerazione della cinetica di degradazione (fino a 4-5 volte) è stata osservata applicando un bias di potenziale che consente di ottimizzare la separazione di carica all'interno dei film sottili e di massimizzare la velocità di trasferimento della buca all'elettrolita, agevolando la reazione ossidativa.

Inoltre, per tempi di illuminazione sufficientemente lunghi, il processo foto-elettrochimico ha portato alla scomparsa di tutti i prodotti intermedi di decomposizione dei CEC selezionati, consentendo la completa mineralizzazione di ciascun inquinante.

Anche nelle condizioni in cui la foto-corrente generata non è stata ottimizzata, come in presenza di un elettrolita di supporto diluito (0,7 mM), che rappresenta la salinità media dei campioni di acqua dolce naturale, il processo di degradazione foto-elettrochimica ha conservato la sua efficacia con un ampio margine di efficienza rispetto a quello ottenuto in condizioni di circuito aperto attraverso la sola fotocatalisi. Questi risultati dimostrano la fattibilità di un approccio foto-elettrochimico per il trattamento delle acque, rivolto alla eliminazione di contaminanti emergenti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. D. Archer, A. j Nozic, *Nanostructured and Photoelectrochemical system for solar conversion..*
- [2] G. Longobucco, L. Pasti, A. Molinari, N. Marchetti, S. Caramori, V. Cristino, R. Boaretto, C. A. Bignozzi Appl. Cat. B. 204 (2017) 273-282.
- [3] L.J. Guillet Jr., T.S. Gross, G.R. Masson, J.M. Matter, H.F. Percival and A.R. Woodward, Environ. Health Perspect., 102 (1994) 680–688.
- [4] C.E Purdom, P.A. Hardiman, V.J. Bye, N.C. Eno, C.R. Tyler and J.R Sumpter, J. Chem. Ecol., 8 (1994) 275–285.
- [5] Xiangli L., Li Shichun L., Chongyu L., Tiangang L., Chinese J. Of Analytical Chemistry 34, (2006) 325
- [6] Kümmerer K., (2009), Journal of Environmental Management, 90, 2354-2366
- [7] S. Jinzhan, G. Liejin, B. Ningzhong, and A. G. Craig, Nano Lett., 11 (2011), 1928-2933.
- [8] C. Harting, T. Storn, M. Jekel, Jurnal of chromatografy A, 854 (1999) 163-173.
- [9] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, T. Matsuura, Desalination 239 (2009) 229-246.
- [10] H. Ozaki, Symp. Membrane Technology, Johor Bharu, (2004).
- [11] R. L. Gomes and J. N. Lester Chap. 6, CRC Press, Boca Ration, (2003).
- [12] E. Marti, E. Variatza, J. L., Balcazar, Trends Microbiol. 22, (2014), 36-41.
- [13] T. Damstra, S. Barlow, R. Kavlock and G. Van Der Kraak, Interbational Programme on Chemical Safety, (2002).
- [14] P. T. C. Harrison, Brit. Med. J., 323 (2001) 1317-1318.
- [15] R. M. Sharpe and D. S. Irvine, Brit. Med. J., 328 (2004) 447-451.
- [16] J. Michael, Occup. Environ. Med., 58 (2001), 281-288.
- [17] E. Sarti, Ph.D. thesis *Adsorption properties of particles for environmental applications*(2011/2013) University of Ferrara.
- [18] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, quaderni acp., 14(5) (2007), 203-206
- [19] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder and E. Wert, Environ. Sci. Technol. (2005), 6649-6663
- [20] B. Petrie, R. Barden, B. Hasprzyk-Horden, Water Research 72, (2015), 3-27.
- [21] T. Heber, Toxicol Lett., 131, (2002), 5-17.ù
- [22] C. Mazzoni, Ph.D. thesis *caratterizzazione di membrane da nanofiltrazione* (2008) University of Bologna.
- [23] U. Guten, J. Hoigne, Environ. Sci. Technol., 28(7), (1994), 1234-1242.
- [24] G. A. Boorman, Environ. Health Perspect, 1, (1999), 207-2017.
- [25] O. Legnini, E. Oliveros and A. M. Broun, Chem. Rev., 93 (1993), 671-698.

- [26] B. Reichmann, A. J. Bard, *Electrochem. Soc.*, 126 (1979), 586.
- [27] D. L. Bellac, A. Azens, C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* (1995), 1715-1176.
- [28] G. A. Niklasson, J. Klasson, E. Olson, *Electrochim. Acta*, 46 (2001), 1967.
- [29] A. Pennisi, F. Simone, C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 28 (1992), 233-247.
- [30] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), 10639-10649.
- [31] C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Ohys. Chem. B*, 105 (2001), 936-940.
- [32] A. P. Finlayson, B. A. Glowacki, *Proc. SPIE* ,6340 (2006), L1-L10.
- [33] A. J. Bard, J. H. Park, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 9 (2206), E5-E8.
- [34] W. M. Qu, W. A. Wlodarski, *Sens. Actuators B*, 64 (2000). 42-48.
- [35] H. K. Lee, Y. K. Fang, J. W. Lee, J. J. Ho, H. K. Chen, K. S. Liao, *Sens Actuators B*, 69 (2000) 96-99.
- [36] M. N. Huda, Y. Yan, C.-Y. Moon, S.-H. Wei, and M. M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 195102, 1.
- [37] J. Augustynski, B. D. Alexander, and R. Solarzka, *Top.Curr Chem.* (2011), 303, 1.
- [38] Stashans, A.; Lunell, S. *International Journal of Chemistry* (1996), Vol. 63, No. 36
- [39] E. Lassner, S. Wolf-Dieter, New York: Kluwer Accademic (1999), *Tungsten: properties, Chemistry, Tecnology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds.*
- [40] C. A. Bignozzi, S. Caramori, V. Cristino, R. Argazzi, L. Meda, A. Tacca, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013), 2228-2246.
- [41] A. Valdes and G.-J. Kroes, *The Journal of Chemical Physics* (2009) 130, 114701-114709.
- [42] V. Cristino, S. Marinello, A. Molinari, S. Caramori, S. Carli, R. Boaretto., R. Argazzi, L. Meda, C. A. Bignozzi, *J. Mater Chem. A* 4 (2016) 2995-3006.
- [43] J. D. Bierlein, A. W. Sleight, *Solid State Communications* (1975), 16, 69.
- [44] Roth, R.; Waring, J. *American Mineralogist* **1963**, 48, 1348.
- [45] A. Kudo, K. Omori and H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 11459-11467.
- [46] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick and D. E. Cox, *Mater Lett. L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araùjio, A. Franchini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. C. B. S. m. Montenegro, Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 45-95.30 (1997), 7-13.
- [47] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 4624.
- [48] A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, S.-H Wei, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 547.

- [49] X. Shi, I. Herraiz-Cardona, L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J. Bisquert, J. Hyeok Park, S. Gimenez (2016), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 9255-9261
- [50] F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam, R. van de Krol, *Nature Communications* 2013, 4, 2195.
- [51] Y. Park, K. J. McDonald and K. S. Choi, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013), 2321-2337.
- [52] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schuth, 3RD revised edition, Elsevier, Vol. 168 (2007). P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, and H. van Bekkum, *Journal of Catalysis*, 180 (1998), 234-244.
- [53] J. M. Neusam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R Soc. Lond. A* (1988), 420-375.
- [54] P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, and H. van Bekkum, *Journal of Catalysis*, 180 (1998), 234-244.
- [55] C. Yang and Q. Xu, *Zeolites*, Vol. 19 (1997) 404-410.
- [56] B. Kasprzyk-Harden, R. Dinsdale, A. J. Guwy, *Water Res.* (2009) 363-380.
- [57] M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda, D. Barcelo, *Environmental International* 36 (2010), 15-26.
- [58] A. Kuster, A. C. Alder, B. I. Escher, K. Duis, K. Fenner, J. Garric, T. H. Hutchinson, D. R. Lapen, A. Péry, J. Rombke, J. Snape, T. Tarner, E. Tapp, A. Wehrhan, and T. Knacker, *Integr. Environ. Asses. Manag.*, Vol.6, sup.1 (2010), 514-523.
- [59] Y. Zhang, S. U. Geißen, c. Gal, *Chemosphere*, 73 (2008), 1151-1161.
- [60] *Pharmaceuticals and Personal Care Products in Surface Water -Occurrence, Fate and Transport, and Effect on Aquatic Organisms, Aquatic Ecosystems* In una seconda procedura Analysis Laboratory Watershed Sciences Center University of California (2009).
- [61] Prášková E., Štěpánová S., Chromcová L., Plhalová L., Voslářová E., Pištěková V., Prokeš M., Svobodová Z, (2013), *ACTA VET. BRNO*, 82, 343–347.
- [62] V. Naidoo, K. Wolter, D. Cromarty, M. Diekman, N. Duncan, A. a. Meharg, M. A. Taggart, L. Venter and R. Cuthbert, *Biol. Lett.* 6 (2010), 339-341.

- [63] A. Sinha, A. Kumar and A. Kanaujia, International Journal of Recent Scientific Research, Vol.8, Issue 7, (2017) 18737-18741.
- [64] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Franchini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. C. B. S. m. Montenegro, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 45-95.
- [65] Tesi E. Sarti, Adsorption properties of particles for environmental applications.
- [66] Angiuli F, Argazzi R., Caramori S., Bignozzi C.A., Patent WO 2007/094019 A1
- [67] Meda L., Tozzola G., Tacca A., Marra G., Caramori S., Cristino V., Bignozzi C. A., (2010), Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 788–796
- [68] A. Tacca, L. Meda, G. Marra, S. Savoini, S. Caramori, V. Cristino, C. A. Bignozzi, V. Gonzalez Pedro, P. P. Boix Gimenez, J. Bisquert, Chem. Phys. Chem. 13 (2012) 3025-3039.
- [69] C. A. Bignozzi, S. Caramori, V. Cristino, R. Argazzi, L. Meda, A. Tacca, Chem. Soc. Rev., 42 (2013), 2228-2246.
- [70] Seabold A., Choi K., (2012), Journal of American Chemical Society, 134, 2186–2192
- [71] <http://takimika.liceofoscarini.it/nelchem104.html>
- [72] Yıldız Y.S., Koparal A.S., Keskinler B., (2008), Chemical Engineering Journal, 138, 63–72

RINGRAZIAMENTI

Vorrei il prof. C. A. Bignozzi e la Prof.ssa Luisa Pasti per avermi dato la possibilità di svolgere il Dottorato di Ricerca.

Ringrazio anche il Dott. Nicola Marchetti per le analisi HPLC/MS, la Dott.ssa Martucci per le analisi XRD sui campioni di zeolite.

Ringrazio infine chi mi è stato vicino in questo percorso.