

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio**

Tesi di Laurea Magistrale

Degradazione fotocatalitica del paracetamolo



Relatore

Prof. ssa Barbara Bonelli (DISAT)

Candidato

Calviello Maria Chiara

Luglio 2020

Sommario	
1	INTRODUZIONE..... 6
2	I PPCPs 8
2.1	Legislazione..... 12
2.2	Elenco di controllo (“Watch List”) 13
2.3	Vie di migrazione degli inquinanti nell’ambiente 18
2.4	Valutazione del rischio ambientale dei farmaci 21
3	TECNICHE CONVENZIONALI DI RIMOZIONE DEI CONTAMINANTI EMERGENTI E PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATI 24
3.1	L’adsorbimento su carboni attivi 25
3.2	La filtrazione a membrana..... 25
3.3	L’ozonizzazione..... 26
3.4	La fotocatalisi..... 26
3.5	I processi di ossidazione avanzati..... 27
4	IL PARACETAMOLO (UN FARMACO ANTIINFIAMMATORIO NON STEROIDEO UTILIZZATO COME INQUINANTE MODELLO) 28
5	IL BLOSSIDO DI TITANIO (TITANIA)..... 32
5.1	Strutture polimorfe del biossido di titanio 35
5.2	Titania mesoporosa 39
5.3	Il doping 40
6	FOTOCATALISI..... 45
6.1	Meccanismi di fotodegradazione 50
7	PRODOTTI DI FOTODEGRADAZIONE DEL PARACETAMOLO 54
8	FOTOCATALIZZATORI STUDIATI IN QUESTA TESI..... 60
9	TEST DI DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA 62
9.1	Set up sperimentale..... 63
10	CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI 65
10.1	Degussa P25 (P25) 67
10.1.1	Analisi XRD..... 67
10.1.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C..... 69
10.2	Titania Mesoporosa (MesTiO ₂ _450 °C) 72
10.2.1	Analisi XRD..... 72
10.2.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C..... 74
10.3	Fe_ MesTiO ₂ dir_d 75
10.3.1	Analisi XRD..... 75

10.3.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C.....	77
10.4	RM- TiO ₂	78
10.4.1	Analisi XRD.....	78
10.4.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C.....	80
10.5	B- TiO ₂ 200.....	82
10.5.1	Analisi XRD.....	82
10.5.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C.....	84
10.6	B- TiO ₂ 600.....	86
10.6.1	Analisi XRD.....	86
10.6.2	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C.....	87
10.7	Anatasio commerciale.....	89
10.7.1	Analisi XRD.....	89
11	MISURE DI MOBILITÀ ELETTROFORETICA.....	90
12	PROPRIETÀ ELETTRONICHE DELLA TITANIA.....	92
13	DISCUSSIONE PROVE SPERIMENTALI.....	97
13.1	Concentrazione di fotocatalizzatore pari a 1 g/L.....	98
13.2	Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatori con normalizzazione rispetto alla minima superficie esposta (1.55 m ²).....	101
13.3	Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatore con normalizzazione rispetto alla massima superficie esposta (10.35 m ²).....	104
13.4	Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatori con normalizzazione rispetto alla stessa quantità di fase anatasio (1.38 g/L).....	109
13.5	Degradazione fotocatalitica del paracetamolo in presenza di una miscela meccanica anatasio/rutilo.....	112
13.6	Cinetica di degradazione del paracetamolo in presenza della miscela meccanica.....	119
13.7	Variazione del pH.....	121
13.8	Analisi dei sottoprodotti di degradazione.....	129
13.8.1	Sottoprodotti di reazione originatesi nella soluzione contenente 1 g/L di B1200 (pH 9).....	129
13.8.2	Sottoprodotti di reazione originatesi nella soluzione contenente la miscela meccanica.....	132
13.8.3	Sottoprodotti di degradazione originatesi nella soluzione contenente la P25 (1 g/L).....	138
14	Conclusioni.....	142
	APPENDICE 1 : LEGISLAZIONE.....	144
	APPENDICE 2 :.....	146
	TECNICHE UTILIZZATE PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ STRUTTURALI E DI SUPERFICIE DEI CAMPIONI STUDIATI.....	146

i.	Diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)	148
ii.	Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C.....	154
	Modelli di adsorbimento	157
	Determinazione del diametro dei mesopori con il metodo BARRETT-JONER-HALENDA (BJH).....	160
iii.	Misure di mobilità elettroforetica per determinare il potenziale zeta (ζ) e Dynamic Light Scattering	
	161	
iv.	Spettroscopia UV-vis	167
	La legge di Lambert – Beer	171
	Descrizione della strumentazione	175
15	Bibliografia.....	178

1 INTRODUZIONE

Il continuo e rapido sviluppo dell'industria farmaceutica globale e l'aumento del consumo di farmaci ad uso umano e veterinario richiedono la massima attenzione per l'impatto che i medicinali rappresentano per l'ambiente, per gli animali e per l'uomo. Tale sviluppo richiede inoltre un impegno costante da parte delle autorità preposte alla tutela della salute e dell'ambiente, nella definizione di strategie di monitoraggio, minimizzazione e prevenzione dell'inquinamento da farmaci. L'acqua è una delle risorse più importanti per l'uomo e gli animali, ma a seguito della prorompente crescita della popolazione risulta sempre più contaminata da sostanze chimiche, come detersivi, prodotti per la cura del corpo e l'igiene personale, prodotti di cosmesi, integratori alimentari, prodotti farmaceutici (antibiotici, estrogeni, farmaci antiinfiammatori, collettivamente chiamati in lingua inglese PPCPs – pharmaceuticals and personal care products), composti endocrini (EDCs – endocrine disrupting compounds), agenti dolcificanti, insetticidi, erbicidi. Le sostanze organiche refrattarie, che difficilmente possono essere rimosse tramite i convenzionali impianti di trattamento, vengono immesse nelle acque pregiudicando la qualità delle acque superficiali, nonché quella delle riserve di acqua potabile dei laghi e delle acque sotterranee ubicate in prossimità dei fiumi. I fenoli, i solventi clorurati non biodegradabili, i pesticidi e i tensioattivi sono alcuni dei composti organici da sempre riconosciuti come specie difficilmente degradabili. Recentemente però è stata presa in considerazione una nuova classe di contaminanti, presenti nelle acque in concentrazioni variabili da qualche ng/L a pochi µg/L (Hartig et al., 1999; Kasprzyk-Hordern et al., 2007, 2009), che, anche a così basse concentrazioni, possono causare disfunzioni al sistema endocrino, soprattutto agli organismi e alla fauna acquatica (Lintelmann et al., 2003). Tali inquinanti prendono il nome di Contaminanti Emergenti (ECs) e comprendono anche i sopracitati PPCPs e EDCs.

Tali sostanze vengono definite potenzialmente tossiche e per esse non esiste ancora una precisa classificazione. Per alcuni di questi contaminati sono stati proposti limiti alle concentrazioni (COM (2006) 397), ma molti risultano ancora non normati (Barceló, 2003; Bertanza et al., 2009; Bolong et al., 2009). Inoltre, allo scopo di limitare gli effetti negativi di tali sostanze, la FDA (Food and Drug Administration) richiede test ecotossicologici quando la concentrazione ambientale supera 1 µg/L (Bolong et al., 2009).

Si tratta di sostanze che non sono regolate, non sono monitorate, non ci sono dati disponibili per proporre eventualmente il loro inserimento in una lista di intervento prioritaria e neppure dati per valutarne il rischio ambientale.

Gli effluenti degli impianti di depurazione contengono una grande quantità di PPCPs poiché questi ultimi non vengono completamente rimossi dalle unità di trattamento convenzionali e quindi vengono rilasciati nei corpi idrici ricettori (Ternes et al., 1998; Carballa et al., 2004). Sorge quindi la necessità di trattare in modo più adeguato gli effluenti della depurazione, in modo da evitare lo sversamento dei contaminanti nelle acque superficiali. La contaminazione delle acque sotterranee è ricondotta a tre eventi principali, quali:

- l'infiltrazione del percolato prodotto all'interno di discariche non controllate, utilizzate per lo smaltimento di medicinali scaduti;
- perdite da serbatoi di stoccaggio del letame;
- irrigazione di terreni agricoli con reflui trattati.

2 I PPCPs

I composti appartenenti alla categoria dei PPCPs, che sono stati rilevati in ambiente acquatico sono: analgesici, antinfiammatori, antibatterici, antiepilettici, β - bloccanti, regolatori lipidici, antidepressivi, contraccettivi orali, antisettici, composti contenuti nelle protezioni solari e nei profumi etc. (Daughton e Ternes, 1999; Heberer, 2002).

In Tabella 1 sono riportati alcuni composti della famiglia dei PPCPs, unitamente al loro utilizzo e principale origine.

Classe	Composto	Utilizzo/origine
Analgesici - Antinfiammatori non steroidei	Diclofenac, ibuprofene, ketoprofene, naprossene, paracetamolo	Gli antinfiammatori non steroidei sono i farmaci maggiormente utilizzati oggi. Essi hanno effetti analgesici, antipiretici e antinfiammatori
Antibiotici	Sulfonamidi, fluorochinoloni, eritromicina, tilosina, trimetoprim	Sono utilizzate contro le infezioni batteriche sia negli uomini che negli animali
Antiepilettici	Carbamazepina	Gli antiepilettici sono normalmente utilizzati in medicina per bloccare, prevenire o controllare le crisi (e.g. convulsioni)
Antipertensivi	Metoprolol, propranolol	Sono utilizzati per ridurre la pressione del sangue nelle arterie.
Antisettici	Triclosan	Gli antisettici sono sostanze chimiche che bloccano la crescita dei germi sulla superficie esterna del corpo e, quindi, prevengono le infezioni. Essi sono

Classe	Composto	Utilizzo/origine
Contraccettivi	7 α -etinilestradiolo	diversi dagli antibiotici che distruggono i microrganismi all'interno del corpo e dai disinfettanti che, invece, distruggono i microrganismi sugli oggetti. Inibiscono la fertilità agendo sul sistema ormonale
Ansiolitici	Diazepam	Sono utilizzati per ridurre l'ansia, il nervosismo e la tensione
Mezzi di contrasto	Iopamidolo, iopromide, iomeprolo	Sono composti utilizzati per migliorare la visibilità di una parte del corpo in un'immagine a raggi X

Figura 1 Composti appartenenti alla famiglia dei PPCPs (Daughton e Ternes, 1999; Heberer, 2002)

Il problema che rappresenta questa nuova categoria di contaminati è la scarsissima disponibilità di informazioni circa il loro vero impatto ambientale e la loro interferenza con i processi biologici. Farmaci e prodotti per la cura e l'igiene personale sono ormai da alcuni decenni oggetto di studi volti ad individuare gli intervalli di concentrazione nei diversi comparti ambientali (acque superficiali e sotterranee, acque reflue civili, reflui ospedalieri, fanghi di depurazione, suoli, sedimenti), ad analizzare l'efficacia di rimozione dei trattamenti esistenti e a determinare le concentrazioni non tossiche per la vita acquatica dovute alla presenza di loro residui.

L'immissione continua nell'ambiente di nuovi microinquinanti, il cui destino e i relativi effetti, come anticipato, restano ancora poco conosciuti, rappresenta perciò una delle prerogative più importanti per il controllo dello stato di qualità delle varie matrici ambientali. Su tal fronte, negli ultimi anni l'UE ha definito una 'Watch List' (elenco di controllo) di sostanze da sottoporre a monitoraggio, che comprende diversi prodotti farmaceutici, cosmetici e pesticidi. I contaminanti emergenti di interesse sono numerosi e alcuni sono stati più di frequente oggetto di monitoraggi, indagini e studi. Tra questi si possono citare l'antiepilettico carbamazepina (fig.2), l'analgesico paracetamolo (fig.3), l'antinfiammatorio diclofenac (fig.4), l'antibiotico ciprofloxacina, lo

stimolante caffeina, l'antimicrobico triclosan (fig.5) e l'ormone 17-beta-estradiolo (E2) (fig.6)
(www.rivistamicron.it/)

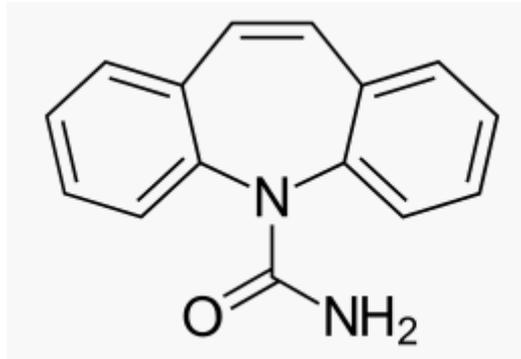


Figura 2 Struttura molecolare dell'antiepilettico carbamazepina

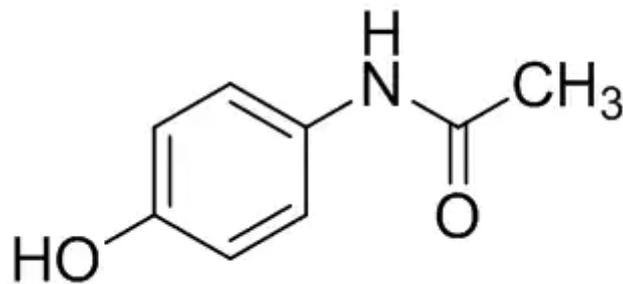


Figura 3 Struttura molecolare dell'antiinfiammatorio non steroideo paracetamolo

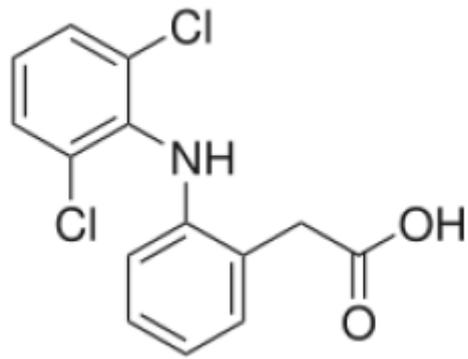


Figura 4 Struttura molecolare dell'antiinfiammatorio non steroideo diclofenac

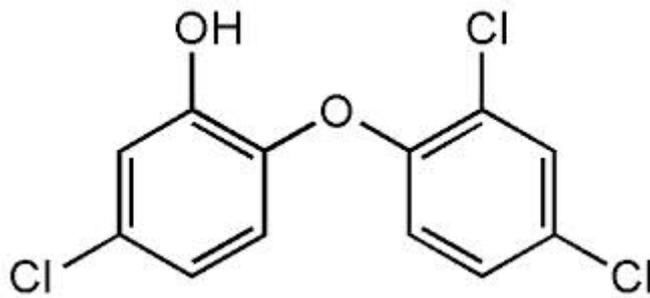


Figura 5 Struttura molecolare dell'antimicrobico triclosan

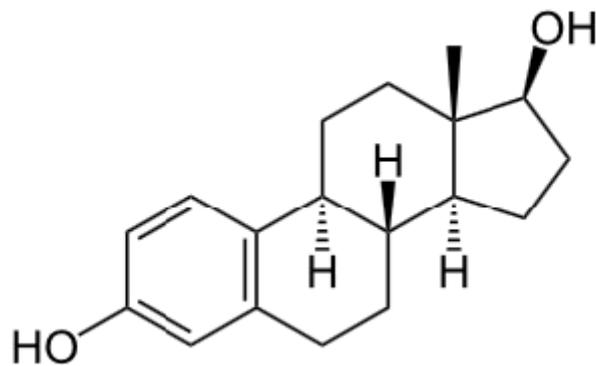


Figura 6 Struttura molecolare dell'ormone 17-beta-estradiolo (E2)

2.1 Legislazione

La Direttiva 2000/60/CE, nota come **Direttiva Quadro Acque** (WFD), istituisce un quadro di riferimento normativo a livello europeo per una efficace gestione e tutela delle risorse idriche. Viene promossa la definizione di piani di gestione a scala di distretto idrografico, finalizzati alla pianificazione delle attività di monitoraggio e delle misure necessarie per il raggiungimento dell'obiettivo di qualità fissato a livello europeo, corrispondente ad uno stato "buono".

Con buono stato chimico si intende: *“lo stato richiesto per conseguire gli obiettivi ambientali fissati dall'articolo 4, paragrafo 1, lettera a), ossia lo stato raggiunto da un corpo idrico superficiale nel quale la concentrazione degli inquinanti non supera gli standard di qualità ambientali fissati dall'allegato IX, e in forza dell'articolo 16, paragrafo 7 e di altre normative comunitarie pertinenti che istituiscono standard di qualità ambientale a livello comunitario”*.

Tale strategia ha i molteplici obiettivi (www.arpa.piemonte.it/):

- impedire un ulteriore deterioramento per proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e degli ecosistemi terrestri e delle zone umide direttamente dipendenti dagli ecosistemi acquatici sotto il profilo del fabbisogno idrico;
- agevolare un utilizzo idrico sostenibile fondato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili;
- proteggere e migliorare l'ambiente acquatico, anche attraverso misure specifiche per la graduale riduzione degli scarichi, delle emissioni e delle perdite degli inquinanti specifici e delle sostanze "prioritarie" e "prioritarie pericolose" individuate dalla normativa europea e per l'arresto o la graduale eliminazione degli scarichi, delle emissioni e delle perdite di sostanze prioritarie pericolose;
- assicurare la graduale riduzione dell'inquinamento delle acque sotterranee;

- contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità;
- garantire una fornitura sufficiente di acque superficiali e sotterranee di buona qualità per un utilizzo idrico sostenibile, equilibrato ed equo.

2.2 Elenco di controllo (“Watch List”)

E' prevista l'individuazione di sostanze prioritarie tra quelle che rappresentano un rischio significativo per l'ambiente acquatico a livello di Unione. La decisione n. 2455/2001/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 novembre 2001, relativa all'istituzione di un elenco di sostanze prioritarie in materia di acque, elabora un primo elenco di trentatré sostanze o gruppi di sostanze prioritarie a livello di Unione ai fini del loro inserimento nell'allegato X della direttiva 2000/60/CE. Successivamente la Direttiva 2008/105/CE ha definito gli standard di qualità ambientale (SQA), in conformità con la WFD, per le trentatré sostanze già individuate e per altri otto inquinanti già regolamentati a livello europeo (www.greenreport.it/). La Direttiva 2013/39/UE (art 8 ter e quater in appendice I) a sostegno della Direttiva Quadro Acque ha messo a punto un meccanismo innovativo per fornire informazioni attendibili sul monitoraggio di sostanze emergenti che potenzialmente possono inquinare l'ambiente acquatico. Le sostanze emergenti individuate saranno poi inserite nella lista delle sostanze prioritarie da monitorare per definire lo stato chimico delle acque. L'attività di monitoraggio è finalizzata ad evidenziare costantemente la presenza nell'ambiente acquatico di sostanze pericolose emergenti attraverso dati di buona qualità, e ad identificarne il possibile rischio in base alla loro presenza nei corpi idrici europei. Nel selezionare le stazioni di monitoraggio rappresentative, la frequenza e le tempistiche dei monitoraggi per ciascuna sostanza, gli Stati membri tengono conto degli usi e dell'eventuale frequenza di ritrovamento della stessa. I periodi di campionamento sono stati definiti in relazione ai mesi di maggior utilizzo delle diverse sostanze (es. mesi invernali per

antibiotici e antinfiammatori, primavera-estate per i pesticidi). I monitoraggi sono eseguiti almeno una volta all'anno. Questo nuovo meccanismo, chiamato elenco di controllo ("Watch List") fornisce quindi informazioni di monitoraggio dettagliate e di elevata qualità sulla concentrazione di sostanze nell'ambiente acquatico, focalizzandosi in modo particolare sulla categoria dei contaminanti emergenti e sulle sostanze che presentano una qualità di dati insufficiente ai fini di un'accurata valutazione del rischio o per la definizione del grado di pericolosità o tossicità. Per tali sostanze non sono stati infatti ancora definiti limiti di legge per gli acquiferi europei. Tramite questo nuovo approccio ci si propone inoltre di apportare delle integrazioni ai dati di monitoraggio precedentemente raccolti tramite i programmi di cui agli art 5 e 8 della Direttiva 2000/60/CE. Le sostanze che possono essere inserite all'interno della lista di controllo sono in numero limitato, questo per fronteggiare il problema dei notevoli costi di monitoraggio, altrimenti insostenibili. Lo scopo principale della campagna di monitoraggio è quello di fornire dei dati il quanto più rappresentativi possibile per attribuire una corretta lista di priorità nella gestione dei contaminati emergenti a livello della Comunità europea. Le sostanze vengono monitorate per un periodo di 4 anni e su un numero ristretto di stazioni significative. La lista delle sostanze da monitorare viene aggiornata ogni due anni e le sostanze che non vengono più ritrovate sono eliminate dalla Commissione (www.isprambiente.gov.it/). A livello di ricerca diversi progetti Europei stanno affrontando tale tematica sottolineando sempre di più la necessità di affiancare alle analisi chimiche, metodi eco-tossicologici e biologici per poter rilevare gli effetti dell'inquinamento negli ecosistemi. Con il decreto legislativo 13 ottobre 2015, n. 172 è stata quindi recepita la direttiva 2013/39/UE che prevede appunto all'art.8, paragrafo 1 l'istituzione del monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo come istituito dalla Decisione di esecuzione 2015/495 del 20 marzo 2015 della Commissione europea. Le sostanze emergenti indicate nell'elenco della Decisione di esecuzione 2015/495 appartengono alle categorie dei farmaci, ormoni, pesticidi e protettivi solari. L'attività di monitoraggio ha inoltre

l'obiettivo di facilitare i futuri esercizi di definizione delle priorità di intervento e di riesame periodico delle liste delle sostanze prioritarie per la classificazione dello stato chimico dei corpi idrici ai sensi dell'art. 16, paragrafo 2 della Direttiva 2000/60/CE (WFD). Con l'ultima Decisione di esecuzione viene riesaminata la lista delle sostanze prioritarie che diventano 45 e viene disposta la modifica degli SQA di molte delle sostanze già presenti nella precedente Direttiva. Al fine del conseguimento del buono stato chimico delle acque superficiali, gli SQA rivisti per le sostanze prioritarie esistenti dovrebbero essere raggiunti entro la fine del 2021 mentre gli SQA per le sostanze prioritarie identificate di recente entro la fine del 2027. I rapporti intermedi inviati alla Commissione Europea dai vari Stati Membri hanno consentito di effettuare un'analisi sulla significatività dei primi dati raccolti e sull'opportunità di eliminare dall'elenco di controllo le sostanze per le quali sono già disponibili informazioni sufficienti per le successive valutazioni di rischio. I risultati di tali valutazioni sono confluiti nella nuova Decisione 2018/840, che abroga la precedente Decisione 2015/495 e aggiorna la "Watch List" con l'introduzione di altre tre sostanze potenzialmente pericolose ed emergenti, tra le quali due antibiotici (amoxicillina e ciprofloxacina) e un pesticida (metaflumizone).

Parallelamente, sono state eliminate dall'elenco 5 sostanze (diclofenac, ossadiazone, 2,6-diterbutil-4-metilfenolo, tri-allato e 4metossicinnamato di 2-etilesile) per le quali si può ritenere conclusa la valutazione dei rischi nella matrice acquosa. La metodologia per la definizione delle sostanze dell'elenco di controllo da monitorare nell'esercizio europeo, è stata definita dal JRC (Joint Research Centre) e descritta approfonditamente nel documento "Development of the 1st Watch List under the Environmental Quality Standards Directive". E' stata così creata inizialmente una prima lista con sostanze proposte da almeno tre Stati Membri o identificate durante la revisione della precedente lista delle Sostanze Prioritarie oppure già classificate come PBT/vPvB. Questa lista, depurata dalle sostanze già analizzate nelle precedenti prioritizzazioni o perché con pochissime informazioni circa la loro pericolosità, era costituita da ventotto sostanze

alle quali è stata applicata l'analisi di rischio per scegliere quali sostanze dovessero essere incluse nell'esercizio di monitoraggio della Watch list. La valutazione del rischio è stata condotta combinando i dati di pericolosità specifici per ogni sostanza e l'informazione sulla possibile esposizione a tali sostanze in ambiente acquatico o in acqua potabile. In accordo con le proprietà chimico-fisiche di queste sostanze e considerando i recettori e i comparti dove erano state identificate, sono state analizzate tutte le vie di esposizione e calcolata la stima dei valori di PEC (predicted effect concentration) e PNEC (predicted no effect concentration) per ciascuna sostanza e per ciascun comparto (Raquel N. Carvalho, Lidia Ceriani, Alessio Ippolito and Teresa Lettieri, 2015).

La Normativa Europea richiede ai laboratori coinvolti in questi monitoraggi elevate prestazioni analitiche, in quanto è necessario raggiungere dei LOQ (Limit of Quantification, ovvero concentrazione di analita più bassa rilevabile dal metodo) estremamente bassi. Il Laboratorio di Arpa FVG ha sviluppato il metodo, che è stato accreditato ai sensi della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025, per la determinazione delle sostanze comprese nella "Watch list" (<http://www.arpa.fvg.it/>). Le risorse umane e strumentali sono state messe a disposizione del SNPA (Sistema nazionale a rete per la protezione dell'Ambiente) nell'ottica della sussidiarietà tra le strutture afferenti al Sistema Nazionale.

In Italia con L'art. 78-undecies del D.Lgs 172/2015 si affida a ISPRA il coordinamento del monitoraggio delle sostanze della lista di controllo con il compito di selezionare le stazioni di campionamento più rappresentative, di definire il programma di monitoraggio e di redigere una relazione finale sugli esiti del monitoraggio stesso. Per alcune sostanze dell'elenco di priorità (Pericolose P, Pericolose Prioritarie PP, rimanenti E) vengono stabiliti livelli Standard di qualità ambientale più rigorosi rispetto a quanto previsto dalla direttiva 2008/105/CE, introducendo inoltre per un numero ristretto di categorie di sostanze Standard di qualità ambientale da

conseguire anche in matrici biologiche (biota) al fine di ridurre i rischi per l'ambiente acquatico e la catena alimentare dell'ecosistema.

I campionamenti vengono condotti dalle Agenzie Ambientali Regionali e Provinciali ARPA/APPA, in collaborazione con il Sistema Nazionale della Protezione dell'Ambiente (SNPA), mentre le analisi sono state condotte da alcuni laboratori delle Agenzie Regionali. In allegato "I" e "II" i report relativi al primo e secondo monitoraggio delle sostanze dell'elenco di controllo ai sensi del D.Lgs 172/2015. (www.isprambiente.gov.it/ Linee guida per il monitoraggio delle sostanze prioritarie secondo D.Lgs. 172/2015).

2.3 Vie di migrazione degli inquinanti nell'ambiente

Un'importante fonte di immissione di prodotti farmaceutici nel ciclo dell'acqua è rappresentato dall'escrezione del metabolismo umano. Una volta somministrati, questi composti vengono metabolizzati solo parzialmente dal corpo umano e quindi entrano nel ciclo dell'acqua come composti genitori (invariati), che vengono escreti in gran parte attraverso l'urina (generalmente il 55–80% del totale) e parzialmente nelle feci, o come una miscela di metaboliti. I farmaci vengono studiati per avere effetti biologici quanto più specifici possibile e a basse concentrazioni, con eventuali effetti collaterali ad alte concentrazioni. Non è possibile però escludere effetti sub-letali a basse concentrazioni negli organismi acquatici o terrestri. In questo panorama l'Ecofarmacovigilanza (EPV) è una disciplina emergente, che rivela la crescente attenzione che l'Organizzazione Mondiale della Sanità sta rivolgendo nei confronti dell'impatto dei farmaci sull'ambiente. In essa sono racchiuse le attività di rilevazione, valutazione, comprensione e prevenzione degli effetti negativi legati alla presenza dei prodotti farmaceutici nell'ambiente. I principi che ispirano l'Ecofarmacovigilanza sono divenuti parte integrante della normativa che disciplina la ricerca, la produzione, lo sviluppo e lo smaltimento dei farmaci. Oggi i progressi delle tecniche analitiche consentono di rilevare i residui di farmaci presenti nell'ambiente una volta non riconoscibili e di valutare l'eventuale eco-tossicità di molti prodotti e composti farmaceutici che penetrano nell'ambiente, anche se in quantità relativamente molto piccole (www.agenziafarmaco.gov.it/).

Le potenziali vie di ingresso nell'ambiente sono infatti gli effluenti degli impianti di depurazione, il sistema fognario, che può veicolare sia i composti originari sia i loro metaboliti escreti dagli umani, il rilascio diretto nelle acque reflue delle case farmaceutiche, degli ospedali o lo smaltimento tramite WC/lavandini, i depositi terrestri, l'impiego di fanghi, la lisciviazione di rifiuti solidi dalle discariche, l'irrigazione con acque reflue trattate o non trattate, i rifiuti in uscita dagli allevamenti di animali. (Schema 1).

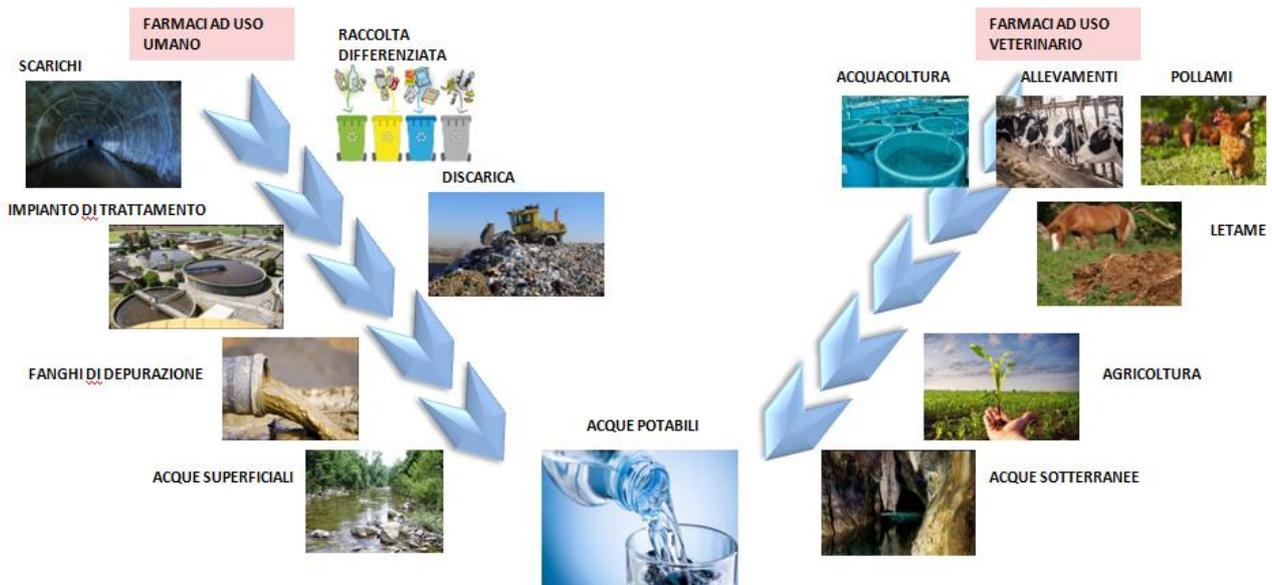


Figura 7 Vie di migrazione degli inquinanti farmaceutici (Anekwe Jennifer Ebele a, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Stuart Harrad)

I farmaci sono generalmente solubili in acqua e per questo facilmente rintracciabili negli scarichi fognari. Molte sostanze chimiche farmaceutiche sono inoltre state sintetizzate in modo tale da non essere degradabili per resistere all'ambiente acido dello stomaco e per avere una lunga durata. Nonostante ciascun composto sia presente in concentrazioni poco significative all'interno dei reflui civili, le loro proprietà metaboliche ne limitano la rimozione nell'ambito dei convenzionali impianti di depurazione (Ternes, 1998; Daughton e Ternes, 1999). A causa di queste loro caratteristiche possono facilmente penetrare, persistere e diffondersi nell'ambiente, specialmente nelle acque, e ritornare, attraverso la catena alimentare, negli esseri umani. Tuttavia, elevate concentrazioni di farmaco localizzate possono prodursi perlopiù nelle vicinanze degli scarichi provenienti da ospedali e stabilimenti produttivi, se le emissioni non sono adeguatamente trattate e controllate. Alcuni farmaci non vengono eliminati del tutto con i processi di trattamento comuni e tracce di essi finiscono nelle acque. Nel Po, ad esempio, sono state rintracciate tracce di cocaina, antidepressivi, carbamazepina e altri antiepilettici e statine. (M. Al Aukidy a, P. Verlicchi, A. Jelic b, M. Petrovic c, D. Barcelò, 2012). Un altro fattore importante da considerare è che i composti nell'ambiente non sono presenti singolarmente ma

come un miscuglio di essi. Da ciò deriva che la tossicità relativa alla miscela di composti può essere differente se confrontata con quella dei singoli composti. Cleuvers (2008) ha dimostrato che la tossicità di una miscela di antinfiammatori non steroidei nei confronti della *Daphnia*, piccolo crostaceo planctonico, è stata considerevolmente più alta se confrontata con quella valutata per ogni singolo composto con la stessa concentrazione della miscela.

L'esposizione degli esseri umani e degli animali ai farmaci attraverso l'ambiente può essere diretta o indiretta. Nel lungo termine gli inquinanti farmaceutici potrebbero essere responsabili di tossicità cronica e di altri effetti tra cui la resistenza microbica, alterazioni del sistema endocrino, inibizione della crescita, distruzione degli ecosistemi microbici, citotossicità, mutagenicità, e teratogenicità. Gli interferenti endocrini, i prodotti farmaceutici e quelli per l'igiene personale, anche se non dovessero persistere a lungo nell'ambiente, esplicano ugualmente effetti negativi dal momento che il loro elevato tasso di trasformazione/rimozione è compensato dalla loro continua introduzione nell'ambiente (Barceló, 2003). Gli effetti dei contaminanti non dipendono solo dalla concentrazione con la quale vengono ritrovati nell'ambiente, ma anche da altri fattori, come ad esempio la lipofilia, la volatilità, il bioaccumulo, i meccanismi di biotrasformazione e degradazione.

In generale, si può affermare che gli effetti associati alla presenza dei PPCPs e dei ECDs nell'ambiente siano (Esplugas et al., 2007):

- femminilizzazione nei pesci di sesso maschile;
- danni al sistema riproduttivo di pesci, rettili, uccelli e mammiferi;
- cambiamenti nel sistema immunologico dei mammiferi marini

Anche se non esiste ad oggi uno studio sistematico che provi un pericolo determinato o la tossicità da farmaci presenti nell'ambiente per l'uomo, gli effetti potenziali sulle fauna selvatica sono stati ampiamente dimostrati. Un esempio è la comprovata drastica riduzione del numero di avvoltoi nel subcontinente indiano dovuto alla loro esposizione indiretta a diclofenac. Uno studio

in Pakistan ha rivelato che gli avvoltoi subiscono gravi danni renali a causa del consumo di carcasse di bestiame trattate con questo farmaco. Un altro esempio è la sterilità delle rane attribuita a tracce di pillole contraccettive orali nelle acque (Oaks, 2004).

La valutazione dell'impatto ambientale dei medicinali diventa perciò un obbligo legale e deve essere eseguito per valutare e limitare i potenziali effetti avversi dei medicinali nell'ambiente.

2.4 Valutazione del rischio ambientale dei farmaci

La Commissione europea (CE) valuta i dati relativi alla presenza di farmaci nell'ambiente e il potenziale impatto sull'ecosistema e sulla salute pubblica, in modo da garantire un costante aggiornamento della normativa vigente per i farmaci umani e veterinari. In quest'ottica, le aziende farmaceutiche dell'Unione europea hanno implementato l'utilizzo dei piani di gestione del rischio ambientale (ERMPs: Environmental risk management plans) per condurre la valutazione e la gestione dei rischi ambientali di un farmaco durante tutto il suo ciclo di vita. I piani includono informazioni chimico-fisiche, sul metabolismo umano, la farmacocinetica, la tossicologia preclinica e l'impatto ambientale del principio attivo e degli eccipienti del farmaco. L'ERMP dovrà quindi essere aggiornato qualora vengano identificati eventuali rischi ambientali nuovi o emergenti. La Commissione Europea ha prodotto una serie di interventi legislativi e di progetti di orientamento normativo in materia di EPV, tra cui il KNAPPE ("Knowledge and need assessment on pharmaceutical product in environmental waters"), che hanno valutato i rischi ambientali associati agli inibitori selettivi della ricaptazione della serotonina, ai betabloccanti, agli antibiotici e ai farmaci citotossici. Tra tutti i progetti sull'EPV, l'ERA (Environmental risk assessment), che è per definizione una valutazione predittiva dei rischi normalmente basata su studi sperimentali di laboratorio, è un sistema riconosciuto come fondamentale per attuare strategie volte a minimizzare l'eventuale impatto ambientale dei prodotti farmaceutici.

La valutazione di rischio ambientale viene condotta tramite un approccio a stadi. Viene prevista una fase iniziale di screening (fase I), volta ad identificare l'esposizione ambientale dei farmaci sulla base del loro potenziale di bioaccumulo e persistenza nell'ambiente. Se, a seguito della valutazione preliminare, si ha evidenza di un'esposizione significativa, si rende necessaria la conduzione di ulteriori studi (fase II). I test di fase II identificano i potenziali effetti dei farmaci sull'ambiente e su organismi rappresentativi. Il quoziente di rischio (RQ) utilizzato per le valutazioni EPV è il rapporto tra la concentrazione ambientale prevista (PEC) e la concentrazione prevista priva di effetti (PNEC). Il PEC fornisce una stima della concentrazione massima di prodotto prevista in base alle proprietà chimico-fisiche e al volume annuale di utilizzo, l'uso e la successiva escrezione nel sistema delle acque reflue. Il PNEC deriva da test ecotossicologici condotti normalmente su alghe, dafnie e pesci combinati con un fattore di valutazione che rappresenta l'incertezza derivante dalle differenze di tossicità tra specie e all'interno della stessa specie. Se $RQ < 1$ il farmaco testato ha un rischio ambientale trascurabile e quindi può essere impiegato. Se $RQ = 1$ (ovvero, $PEC = PNEC$), potrebbero verificarsi effetti ambientali collaterali. In questo caso si può intervenire affinando la valutazione, limitando l'utilizzo (per ridurre il PEC) o non utilizzando la sostanza. Al contrario, se $RQ > 1$ sarà necessario ridurre l'impiego fino a quando il PEC sarà inferiore al PNEC o non utilizzare il prodotto. La valutazione del rischio ambientale (ERA) è divenuta obbligatoria per ottenere l'autorizzazione alla commercializzazione dei farmaci nell'Unione Europea. I risultati di tali valutazioni sono influenzati però da diversi fattori come le dosi, il metabolismo, la biodegradabilità, la concentrazione ambientale e l'ecotossicità del farmaco. È anche difficile, sulla base di studi di tossicità acuta, prevedere il potenziale pericolo cronico di un medicinale in concentrazioni sub-acute. Per tale ragione esistono margini per l'elaborazioni di modelli più complessi ed efficaci in grado di ridurre l'incertezza relativa all'impatto ambientale dei farmaci e alla loro ecotossicità. L'Italia sta fornendo un contributo fondamentale all'elaborazione di questi

algoritmi. L'Agenzia Italiana del farmaco sta infatti studiando un progetto innovativo attraverso cui si cerca di simulare quale sarà l'impatto ambientale, ovvero la tossicità acquatica dei composti. L'efficacia di tali modelli, insieme a una crescente trasparenza e al miglioramento nella gestione dei farmaci inutilizzati e scaduti, rappresentano sfide fondamentali per il futuro del pianeta (www.simaonlus.it/).

3 TECNICHE CONVENZIONALI DI RIMOZIONE DEI CONTAMINANTI EMERGENTI E PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATI

Gli impianti municipali di trattamento delle acque reflue non sono generalmente in grado di rimuovere efficacemente (*in toto e tutte*) le forme inalterate o metabolizzate di composti farmaceutici (PhC) dalle acque reflue. Vista la problematica la letteratura scientifica, negli ultimi anni, ha posto grande attenzione allo studio di tecniche alternative per la riduzione dei microinquinanti dalle acque. Sulla base di determinate proprietà, quali la costante di Henry (H), il coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo (K_{ow}), il coefficiente di adsorbimento (K_{ads}), 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.

Tra i trattamenti chimico-fisici si annoverano invece la coagulazione e la flocculazione, che non permettono, tuttavia, di ottenere risultati soddisfacenti. Infatti, vari studi sono stati effettuati per valutare la rimozione di PPCPs ed EDCs tramite trattamenti di coagulazione e flocculazione, ma sono tutti concordi col fatto che la rimozione raggiunta è poco significativa (Petrovic et al., 2003; Westerhoff et al., 2005; Vieno et al., 2006).

3.1 **L'adsorbimento su carboni attivi**

Alcuni studi hanno evidenziato invece che l'adsorbimento su carboni attivi risulta essere una tecnica vantaggiosa per la rimozione di tali inquinanti dalle acque potabili e dalle acque reflue (Westerhoff et al., 2005; Snyder et al., 2007). È stato dimostrato che il processo risulta conveniente per la rimozione di composti apolari e idrofobi. I processi di adsorbimento non determinano la formazione di sottoprodotti di reazione tossici e sono caratterizzati da costi minori, se comparati con le membrane e gli AOPs (Advanced oxidation process). I trattamenti di ossidazione avanzata pur essendo efficaci nella rimozione di microinquinanti se non condotti adeguatamente, possono determinare la formazione di prodotti intermedi spesso sconosciuti e con caratteristiche di tossicità (Rizzo et al., 2009a).

Il principale svantaggio connesso all'implementazione del processo di adsorbimento è legato ai costi di rigenerazione del materiale impiegato.

3.2 **La filtrazione a membrana**

I processi di filtrazione a membrana risultano abbastanza efficaci per il trattamento sia delle acque potabili sia delle acque reflue. Il principale vantaggio di questa tecnica è correlato all'elevata qualità dell'effluente, poiché permette la rimozione di un'ampia gamma di composti, anche microbi e virus, senza alcun processo di disinfezione. La letteratura scientifica sul processo a membrana per la rimozione di microinquinanti organici è molto vasta (Snyder et al., 2007). Gli studi scientifici hanno dimostrato che la rimozione di tali inquinanti mediante membrana dipende essenzialmente dalle proprietà chimico-fisiche dei composti da rimuovere, come il peso molecolare, la solubilità in acqua, il coefficiente K_{ow} , le proprietà elettrostatiche e così via. L'unico svantaggio riguarda gli elevati costi gestionali che ne limitano l'applicazione su scala reale.

3.3 L'ozonizzazione

La rimozione di PPCPs e EDCs mediante ozonizzazione è stata ampiamente sperimentata sia su soluzioni sintetiche che reali. I vari studi presenti in letteratura hanno dimostrato che questo trattamento permette di raggiungere elevate percentuali di degradazione dei composti oggetto di studio (Huber et al., 2004; Huber et al., 2005; Alum et al., 2007; Zhang et al., 2008). Il problema di questo processo è correlato alla formazione di sottoprodotti di degradazione, che a volte rischiano di essere anche più tossici dei composti rimossi. È, quindi, evidente che il processo di ozonizzazione deve essere sempre sotto controllo per evitare che sottoprodotti di degradazione vengano rilasciati nell'ambiente.

3.4 La fotocatalisi

La tecnica della rimozione fotocatalitica con il diossido di titanio (TiO_2) (tecnica ampiamente trattata nei capitoli successivi ed oggetto di questa tesi) risulta essere particolarmente vantaggiosa. Il diossido di titanio è un fotocatalizzatore molto innovativo se si pensa che esso può essere rigenerato agevolmente tramite radiazione UV, riducendo addirittura i costi se tale rigenerazione venisse effettuata tramite radiazione solare. Bisogna comunque considerare che le capacità adsorbenti di questo materiale non sono confrontabili con quelle degli adsorbenti convenzionali, quali i carboni attivi, e che i costi di acquisto sono sicuramente superiori rispetto a quelli degli adsorbenti utilizzati a scala reale. Da ciò deriva che ulteriori studi andrebbero effettuati per rendere TiO_2 più competitivo, dal momento che offre ampi margini di successo soprattutto nel trattamento delle acque potabili (Mariangela Grassi, 2010).

3.5 I processi di ossidazione avanzati

I processi di ossidazione avanzati hanno dimostrato di essere un trattamento efficace nella rimozione degli ECs e possono essere eseguiti sia come trattamento terziario dopo il trattamento biologico (secondario), sia come fase di pre-trattamento al fine di migliorare la biodegradabilità dei contaminanti organici presenti in tracce. Gli AOP sono caratterizzati da una varietà di reazioni radicali che coinvolgono combinazioni di agenti chimici (ad es. O_3 , H_2O_2), catalizzatori eterogenei (metalli di transizione e ossidi metallici) e fonti di energia ausiliarie (ad esempio radiazione UV-Vis, corrente elettronica ed ultrasuoni). Gli AOP basati su UV possono includere UV / H_2O_2 , UV / O_3 , UV / H_2O_2 / O_3 , UV / H_2O_2 / Fe^{2+} (o Fe^{3+}) e UV / TiO_2 . L'efficienza di rimozione dipende sia dalla velocità di generazione dei radicali liberi sia dall'entità del contatto tra radicali e composti organici.

4 IL PARACETAMOLO (UN FARMACO ANTIINFIAMMATORIO NON STEROIDEO UTILIZZATO COME INQUINANTE MODELLO)

Il paracetamolo (N-acetil-4-aminofenolo o acetaminofene, formula bruta $C_8H_9NO_2$) è un farmaco analgesico e antipiretico comune, sintetizzato per la prima volta nel 1878 da Harmon Northrop Morse ed ampiamente utilizzato in tutto il mondo. È stato rilevato negli effluenti ospedalieri, ma anche negli impianti di trattamento delle acque reflue, nei fiumi e nei fanghi con concentrazioni nell'intervallo $6-65 \mu\text{g L}^{-1}$. Nonostante il paracetamolo sia biodegradabile, il suo tasso di degradazione è lento e non ne consente la completa eliminazione da parte degli impianti di trattamento delle acque reflue convenzionali. Un fattore aggravante inoltre è la potenziale trasformazione del paracetamolo in prodotti intermedi altamente tossici, come 1,4 benzochinone e N-acetil-p-benzoquinonimina (Xu Zhang, Feng Wu, XuWei Wu, Pengyu Chen, Nansheng Deng).

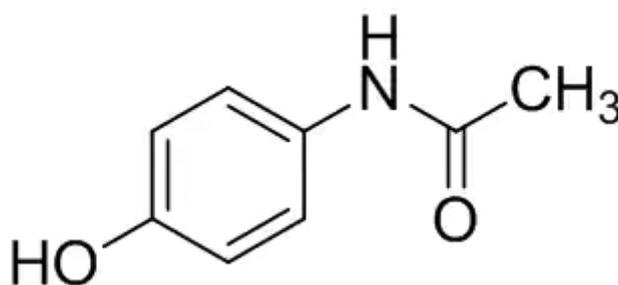


Figura 8 Struttura molecolare dell'antiinfiammatorio non steroideo paracetamolo

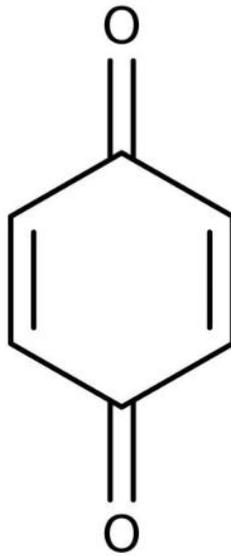


Figura 9 Struttura molecolare del sottoprodotto di reazione 1,4 Benzochinone

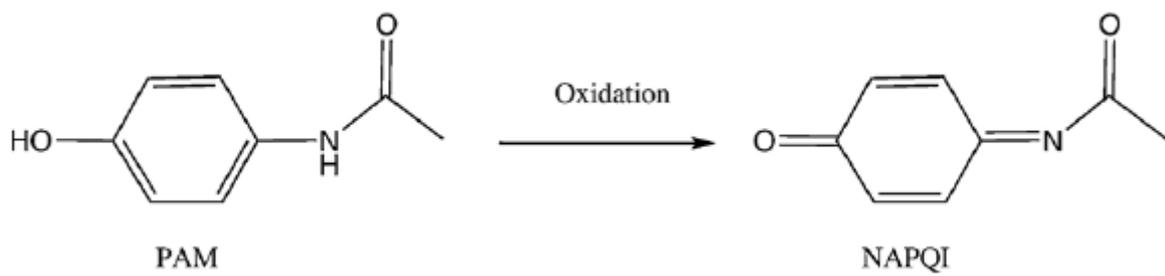


Figura 10 Struttura molecolare del paracetamolo e del suo metabolita (NAPQI)

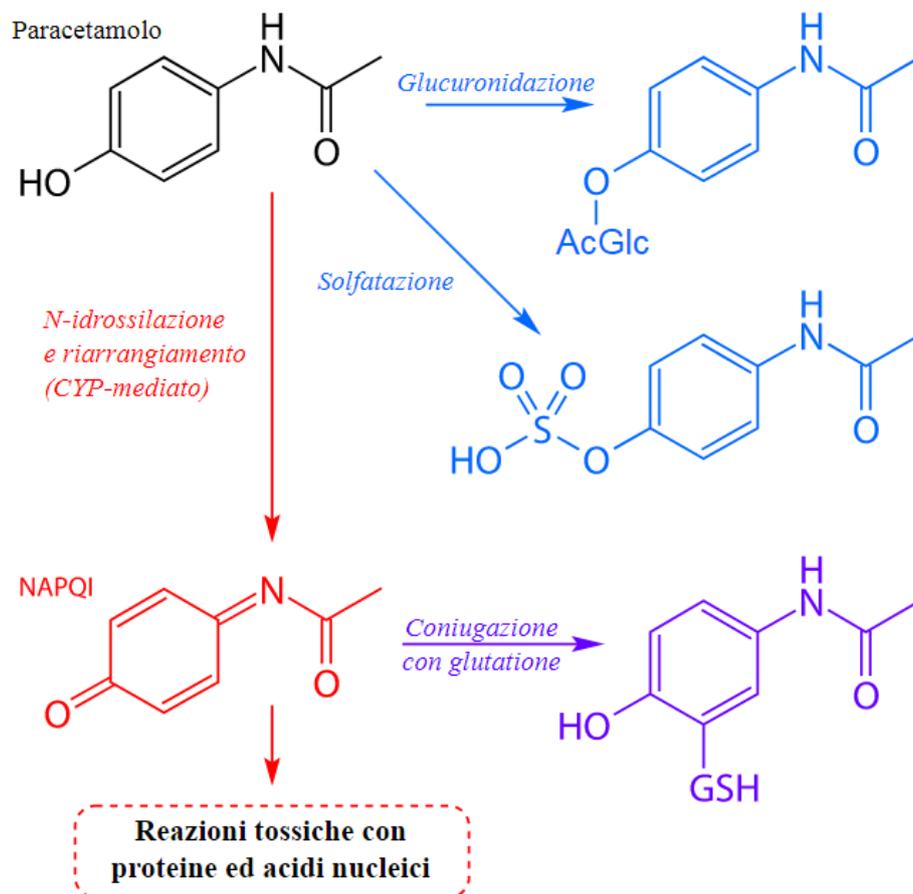


Figura 11 Schema di processo di formazione dell' N-acetil-p-benzoquinonimina NAPQI

Se si analizza lo spettro di assorbimento del paracetamolo in acqua ($2.65 \cdot 10^{-4}$ M) per differenti tempi di reazione e in presenza di TiO_2 Degussa P25 (0.4 gL^{-1}), si nota un abbassamento della banda UV caratteristica del paracetamolo avente λ_{max} 243 nm. La variazione di intensità della stessa banda è stata anche misurata in questo lavoro di Tesi, in cui la concentrazione molare di paracetamolo utilizzata è $5.67 \cdot 10^{-5}$ M. La banda a λ_{max} 243 nm è attribuibile alla transizione $n-\pi^*$ del gruppo C=O presente nella molecola. Durante la degradazione, si assiste alla comparsa di una banda a λ_{max} 320 nm, assegnata in letteratura alla presenza di anelli aromatici in cui i sostituenti OH (elettron-donatori) e NO_2 (elettron-attrattore) inducono uno spostamento verso il visibile. (Beildeck et al., 2005; Li et al., 1999).

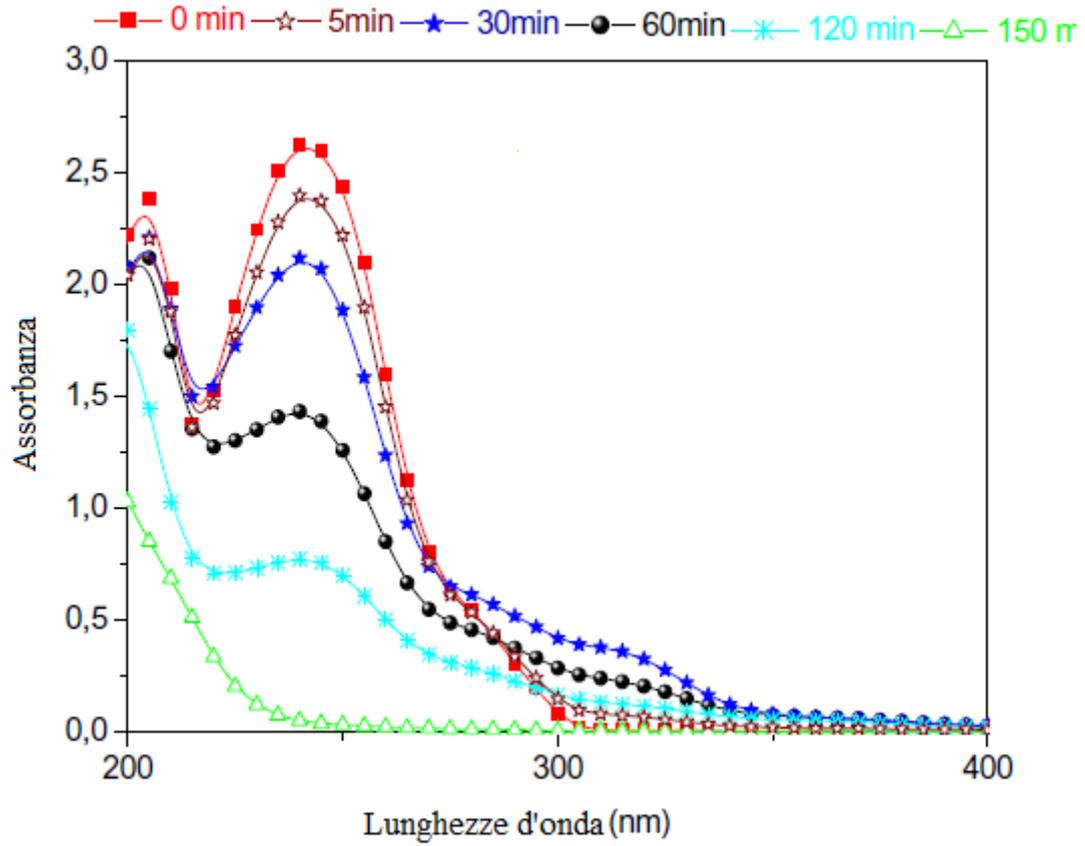


Figura 12 Spettro di assorbimento del paracetamolo $5.67 \cdot 10^{-5}$ M (Beildeck et al., 2005; Li et al., 1999)

5 IL BIOSSIDO DI TITANIO (TITANIA)

Negli ultimi anni i materiali più frequentemente utilizzati per applicazioni fotocatalitiche in processi di bonifica ambientale sono gli ossidi semiconduttori inorganici. Questi composti, in genere ossidi metallici come il biossido di titanio, anche detto titania, TiO_2 , e l'ossido di zinco (ZnO) risultano essere abbondanti in natura, biocompatibili e grazie alle loro proprietà elettroniche sono capaci di assorbire quanti di luce con una lunghezza d'onda nell'intervallo UV-Vis (190-700 nm).

Il meccanismo della fotocatalisi sfrutta l'energia luminosa (in alcuni casi la luce solare) per rendere attivi i fotocatalizzatori. Durante la fotocatalisi si originano specie chimiche in grado di decomporre i composti organici ed inorganici con processi ossido-riduttivi (redox). (A. Fujishima). Durante la fase di sintesi dei semiconduttori che fungono da fotocatalizzatori è possibile variare le dimensioni, la morfologia e la struttura delle particelle di questi ultimi, con l'intento di migliorarne le prestazioni.

Alcuni esempi di parametri caratteristici dei materiali e la loro influenza sul processo fotocatalitico sono proposti di seguito.

La dimensione dei cristalli dei materiali ha una influenza sul potenziale redox della coppia fotogenerata buca-elettrone. Quando un fotocatalizzatore viene irraggiato si ha formazione di una coppia e^-/h^+ il cui destino nel materiale è governato dalla rispettiva posizione delle bande di valenza e di conduzione e dal valore di potenziale redox della stessa coppia fotogenerata. (V. Caratto).

I nanomateriali sono caratterizzati da un elevato rapporto area superficiale/volume: agire su questo parametro, diminuendo la dimensione delle nanoparticelle, aiuta ad aumentare la disponibilità di siti attivi, aumentando la velocità di reazione. L'attività fotocatalitica può essere influenzata anche dalla superficie specifica del catalizzatore.

Si individuano tre classi di semiconduttori (M. Saverini):

- I semiconduttori intrinseci: non contengono atomi estranei (eteroatomi) nella struttura cristallina.
- I semiconduttori estrinseci di tipo n: gli atomi di dopante (eteroatomi) sono in grado di fornire elettroni in livelli energetici situati tra la banda di valenza e quella di conduzione. Il livello di Fermi (livello energetico all'interno del quale si presume di avere il 50% di probabilità di trovare un elettrone) viene spostato verso la banda di conduzione.
- I semiconduttori estrinseci di tipo p: gli eteroatomi sono invece in grado di fornire livelli energetici vuoti (accettori di elettroni in prossimità della banda di conduzione. Il livello di Fermi questa volta viene spostato verso la banda di valenza.

Tra tutti i semiconduttori il diossido di titanio, TiO_2 , unitamente all'ossido di zinco, ZnO , è sicuramente quello più ampiamente impiegato come fotocatalizzatore. Esso presenta numerosi vantaggi rispetto ad altri tipi di fotocatalizzatori, come ad esempio la sua elevata stabilità fotocatalitica, chimica e biologica, non tossicità, disponibilità e basso costo. TiO_2 viene classificato come un semiconduttore di tipo n dove la maggior parte delle cariche presenti sono elettroni. Si rileva una piccola carenza (difetto) di atomi di ossigeno (O), che deve essere compensato dalla presenza di specie Ti^{3+} , per mantenere l'elettroneutralità del sistema (T. S.r.l) Fujishima nel 1972 realizzò una cella fotoelettrochimica con l'utilizzo del diossido di titanio come anodo e di Pt come contro-elettrodo (catodo). La cella venne utilizzata per il processo di fotoelettrolisi dell'acqua come descritto da quanto segue: nel momento in cui l'anodo di TiO_2 viene irradiato da un fascio di luce UV ($\lambda < 387.5 \text{ nm}$) si osserva la generazione di un flusso di corrente dal diossido di titanio (anodo) verso il controelettrodo Pt (catodo) (A. Fujishima 2006). L'utilizzo della titania in campo fotocatalitico e fotoelettrocatalitico attualmente viene anche studiato per la degradazione di contaminanti emergenti e particolarmente recalcitranti.

Numerosi studi hanno permesso di indagare le proprietà di questo materiale, il quale di norma presenta una elevata fotoefficienza, che risulta dipendere dalle proprietà intrinseche quali la sua struttura cristallina, la dimensione e la forma delle nanoparticelle, le sue proprietà strutturali e di superficie. Questo materiale si trova commercialmente sotto forma di pigmento bianco opaco e risulta particolarmente reattivo se irradiato da raggi UV all'interno del suo band gap, relativamente ampio. A seguito dell'irraggiamento viene promosso il trasferimento degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione del fotocatalizzatore. (M. Pelaez et al., K. Nishizawa, M. Okada, and E. Watanabe, 2012).

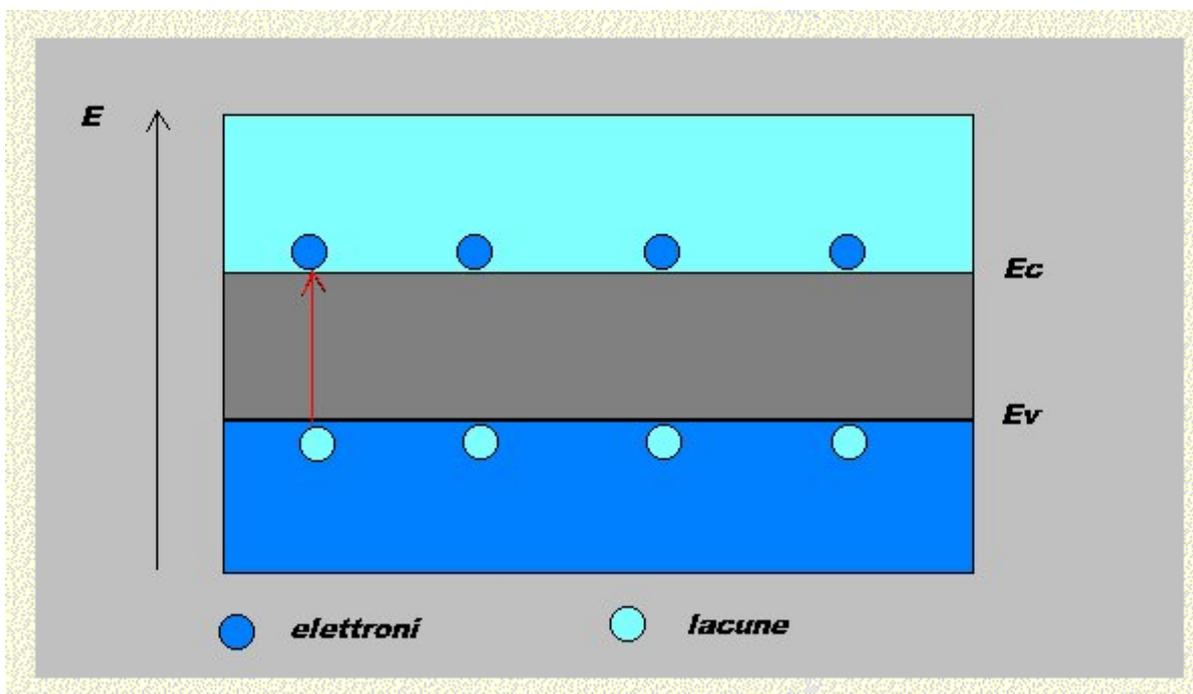


Figura 13 Viene riportato il meccanismo di creazione delle coppie elettrone lacuna. Perché questo avvenga occorre fornire agli elettroni la necessaria energia E_g pari al valore della band-gap $E_c - E_v$.

Oltre al TiO_2 sono stati studiati altri semiconduttori, biocompatibili, come Cu_2O , CdS , WO_3 , ZnS , $F e_2O_3$, ZnO e $Sn O_2$ (“Fotocatalisi.” [Online]. Available: <https://www.airclean-led.com/it/aspetti-tecnici/fotocatalisi>). ZnO presenta un valore di energia di band gap che favorisce la degradazione fotocatalitica dei composti organici in soluzione acquosa. In acqua si rileva inoltre la formazione di uno strato passivante di $Zn(OH)_2$ che compromette le proprietà del foto catalizzatore (S. Kuriakose, N. Bhardwaj, J. Singh, B. Satpati, and S. Mohapatra, 2013). SnO_2

presenta un alto valore di energia di band gap che non promuove la produzione di coppie fotogenerate. WO_3 mostra buone proprietà fotocatalitiche.

5.1 Strutture polimorfe del biossido di titanio

Il TiO_2 presenta differenti strutture polimorfe più comuni, oltre a fasi amorphe ed altri polimorfi meno diffusi: anatasio (tetragonale), rutilo (tetragonale) e brookite (ortorombica). E' possibile estrapolare dagli studi di spettroscopia il valore di energia di band gap per ciascuna fase. I valori medi che si trovano in letteratura sono ca.: 3.00 eV per il rutilo, 3.4 eV per la brookite e 3.21 eV per l'anatasio. TiO_2 in fase anatasio è un semiconduttore dotato di band gap indiretto, il rutilo e la brookite hanno invece un band gap diretto. In un semiconduttore con band gap indiretto la transizione diretta degli elettroni dalla banda di conduzione alla banda di valenza viene proibita, ciò comporta un ritardo nei fenomeni di ricombinazione di carica rendendo l'anatasio la fase più attiva fotocataliticamente (J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, 2014).

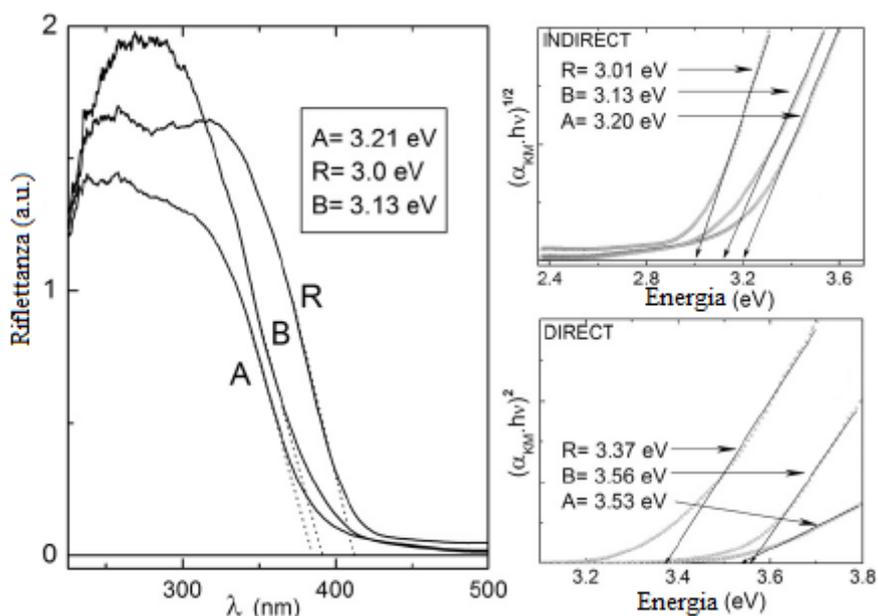


Figura 14 Spettri di riflettanza UV-Vis per le tre fasi pure della titania, (A) anatasio, (B) brookite, (R), rutilo. Il coefficiente di assorbimento equivalente α_{KM} (Kubelka-Munk) è stato utilizzato per analizzare l'assorbimento per le transizioni indirette e dirette (D. Reyes- Coronado et al 2008)

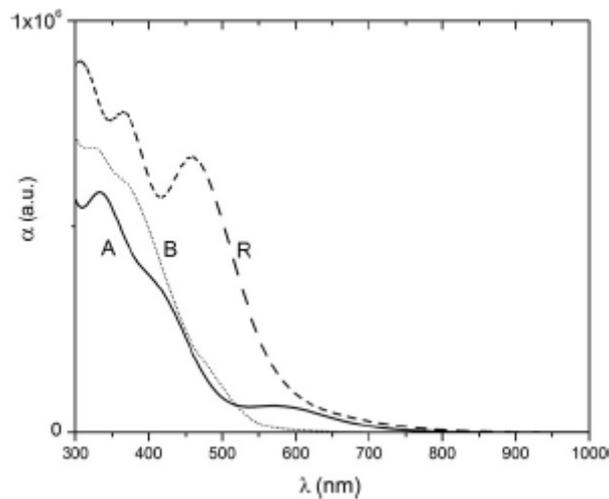


Figura 15 Coefficiente di assorbimento per le tre fasi della titania (D. Reyes- Coronado et al 2008)

La geometria di queste tre strutture polimorfe viene descritta utilizzando una struttura ottaedrica nella quale il titanio Ti(IV) è coordinato a sei atomi di ossigeno. Le tre differenti strutture si differenziano per l'assemblamento e la distorsione delle catene ottaedriche. E' possibile riassumere le strutture come segue (I. Medina-Ramirez and A. Hernandez-Ramirez, 2015):

- Anatasio (tetragonale, con parametri di cella: $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$)
- Rutilo (tetragonale, con parametri di cella: $a=b=4.584 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$)
- Brookite (romboedrale, con parametri di cella: $a=5.436 \text{ \AA}$, $b=9.166 \text{ \AA}$, $c=5.135 \text{ \AA}$)

Le distorsioni degli ottaedri portano ad avere differenti livelli elettronici e conseguentemente a mostrare peculiari strutture di band gap. Nella fase anatasio due strutture ottaedriche adiacenti condividono i vertici, nella fase rutilo ad essere condivisi sono gli spigoli. Nella fase brookite vengono condivisi sia gli spigoli che i vertici (F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, and N. Godbert, 2018).

Il rutilo è la fase termodinamicamente più stabile, mentre l'anatasio viene considerata la forma allotropica più attiva nei processi fotocatalitici, costituita da ottaedri distorti. La risposta ottica è anisotropa e caratterizzata da una transizione indiretta. L'anatasio è una fase metastabile e risulta particolarmente fotoattivo. La transizione da anatasio a rutilo avviene a temperatura superiore a 600°C, ma la temperatura può variare nella titania nanoscopica, cioè la transizione a rutilo può avvenire a temperature più basse. L'anatasio presenta il più basso valore di energia superficiale, per cui è facile ottenere nanoparticelle di anatasio con dimensioni di 10-20 nm. Questo è il motivo per cui è la fase più studiata dal punto di vista fotocatalitico, mentre il rutilo presenta in genere area superficiale più bassa. La stabilità delle fasi viene fortemente influenzata dalle condizioni di temperatura e pressione adoperate durante il processo di sintesi oltre che anche dalla dimensione dei cristalli.

L'energia libera e i difetti superficiali dipendono dalla dimensione delle particelle. Per garantire la stabilità dell'anatasio è bene che la dimensione delle particelle non superi gli 11 nm. In quest'ultimo caso le particelle di anatasio hanno un'energia libera superficiale minore dei cristalli di rutilo, risultando termodinamicamente più stabili. La brookite risulta stabile nell'intervallo dimensionale da 11 a 35 nm, mentre il rutilo diventa stabile quando le particelle superano i 35 nm di dimensione ((Y. Zhang et al.).

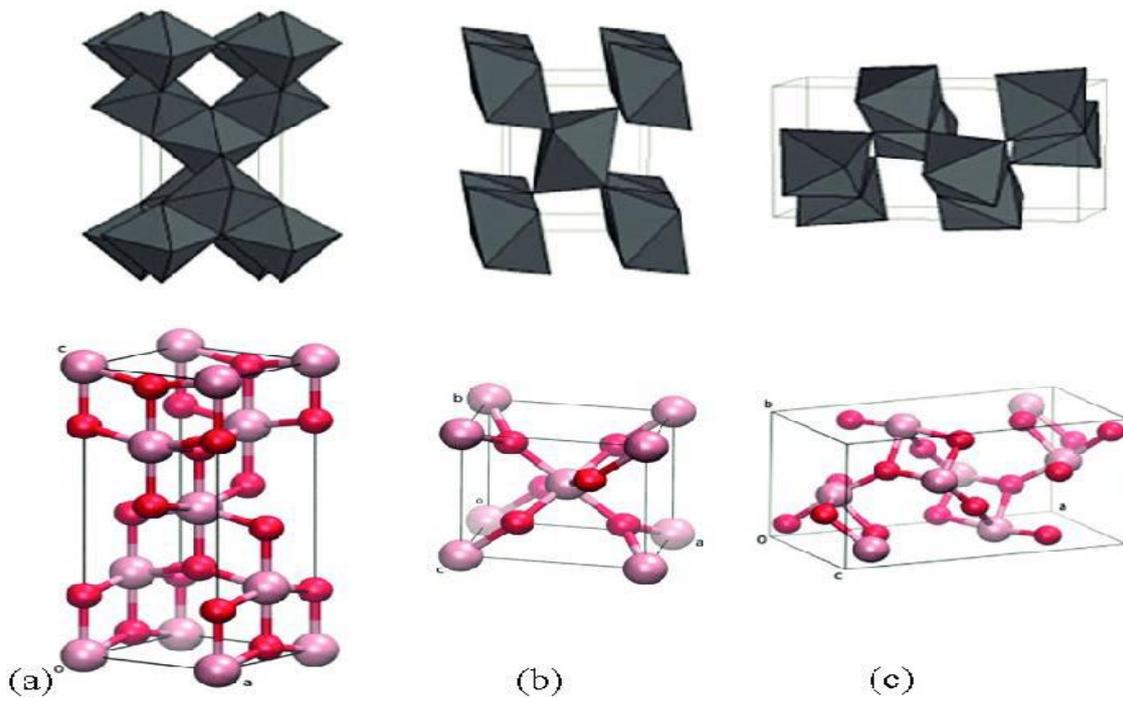


Figura 16 Strutture polimorfe del diossido di titanio. (a) anatasio, (b) rutilo, (c) brookite. (F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, and N. Godbert, 2018)

5.2 Titania mesoporosa

La titania mesoporosa viene sintetizzata con l'obiettivo di migliorare le prestazioni fotocatalitiche. La sua elevata area specifica superficiale promuove un'elevata interazione tra la polvere ed il contaminante che, può migrare all'interno di mesopori, raggiungendo i numerosi siti attivi superficiali, senza problemi diffusivi. Analogamente, la presenza di mesopori favorisce poi la diffusione dei prodotti di reazione. La compresenza delle tre fasi e quindi contemporaneamente dei differenti livelli elettronici all'interno del band gap, rivela come questi livelli interagiscano come trappole elettroniche non appena si genera la coppia buca-elettrone a seguito dell'assorbimento del fotone. Questo si traduce in un rallentamento nella ricombinazione delle cariche. Non appena gli elettroni vengono confinati, le buche sono in grado di ossidare le molecole assorbite sulla superficie del fotocatalizzatore. Allo stesso tempo gli elettroni intrappolati possono reagire con le molecole del contaminante (J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, and A. Yamakata, 2017).

In particolare:

- L'anatasio presenta trappole elettroniche molto superficiali. ($kT < 0.1 \text{ eV}$) (prodotto della costante di Boltzmann, k , e della temperatura, T). La sua energia di separazione è piccola. Per questo il suo contributo nel diminuire la probabilità di ricombinazione non risulta particolarmente rilevante.
- Il rutilo possiede trappole elettroniche più profonde se comparate con quelle delle altre fasi ($kT = 0.9 \text{ eV}$). Gli elettroni per questo risultano meno reattivi.
- La brookite presenta trappole elettroniche con profondità intermedia ($kT = 0.4 \text{ eV}$), tale da permettere la reazione di entrambe le cariche. (promosse sia le reazioni di ossidazione che di riduzione).

Complessivamente la brookite e l'anatasio mostrano un'efficienza di fotodegradazione comparabile, ma meccanismi di reazione differenti. L'anatasio infatti mostra una capacità di riduzione maggiore ed una velocità di ricombinazione delle cariche elevata.

5.3 Il doping

La titania presenta un elevato potere di ossidoriduzione per lunghezze d'onda $\lambda < 387.5$ nm. E' infatti capace di assorbire la radiazione ultravioletta, sfruttando però solamente il 4% della radiazione dello spettro solare. L'alto valore di energia di band gap (E_{bg}) del diossido di titanio puro non permette di sfruttare la radiazione visibile nei processi fotocatalitici. Per estendere il fenomeno dell'assorbimento dell'energia solare anche nel visibile e per ovviare al problema della precoce ricombinazione delle cariche si ricorre al processo di doping del nano materiale con l'introduzione di eteroatomi che possono essere metalli di transizione (Fe, Ni, Mn, V) o non metalli (N,S,C,B) (A. Zaleska, 2008).

In particolare, per estendere la capacità di assorbimento verso la regione del visibile si utilizza il dopaggio del diossido di titanio con non metalli (N,C,S,B), questi ultimi elementi possono facilmente sostituire gli atomi di ossigeno, promuovendo la diminuzione del band gap (Zhang, G.; Zhang, Y.C.; Nadagouda, M.; Han, C.; O'Shea, K.; El-Sheikh, S.M.; Ismail, A.A.; Dionysiou, 2014). (Cavalcante, R.P.; Dantas, R.F.; Bayarri, B.; Gonzalez, O.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; Machulek, 2015). (M. Humayun, F.Raziq, A.Khan & W. Luo).

Un esempio é rappresentato da N- TiO₂ dove si assiste ad un restringimento della banda proibita grazie alla generazione di nuovi orbitali risultanti dall'ibridazione degli orbitali 2p dell'azoto con gli orbitali 2p dell'ossigeno. Gli orbitali hanno energie comparabili e possono ospitare le lacune promosse dalla banda di valenza (Zaleska, 2008). I non metalli facilitano quindi il salto energetico tra la banda di conduzione e la banda di valenza. Vengono infatti promossi degli stati discreti in

prossimità della banda di valenza e di conduzione. Gli stati $N2_p$ come anticipato sopra sono energeticamente vicini agli stati $O2_p$ e producono una restrizione del band gap (B. Bonelli, S. Esposito, 2017). Viene così promosso uno spostamento dell'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori batocromico. Gli atomi di azoto possono essere interstiziali, sostituzionali o possono generare degli ossidi che sostituiscono gli atomi di O.

Il dopaggio con eteroatomi metallici (Fe, Mo, Cu) induce invece la sostituzione da parte degli eteroatomi di atomi di Ti nel reticolo cristallino del semiconduttore permettendo la formazione di nuovi livelli discreti di energia che fungono da trappole per gli elettroni ritardando il fenomeno di ricombinazione della coppia buca-elettrone tramite l'allontanamento degli elettroni dalla superficie del catalizzatore.

Il doping con uno ione metallico promuove inoltre il trasferimento degli elettroni all' O_2 molecolare presente nell'ambiente di reazione, accelerandone la riduzione che risulta essere lo step che limita la cinetica della reazione globale. (Mogal, 2013).

L'inserimento degli ioni all'interno della struttura di TiO_2 richiede che vengano rispettati alcuni criteri cristallografici riguardanti la valenza e la dimensione del raggio ionico. I cationi che presentano un raggio ionico ed una valenza molto diversi da quelli caratteristici di Ti (IV) non possono entrare nel reticolo. Le configurazioni che si possono presentare sono due (A. Zaleska, 2008):

- Doping con uno ione con valenza inferiore a 4: incremento della trasformazione polimorfa da anatasio a rutilo a seguito della generazione di vacanze di ossigeno.
- Doping con uno ione con valenza superiore a 4: rallentamento della trasformazione polimorfa da anatasio a rutilo a seguito della riduzione delle vacanze di ossigeno e formazione di ioni interstiziali Ti(III).

I tre schemi che riassumono i meccanismi alla base del processo del doping sono i seguenti (R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, 2014):

- Spostamento verso il basso della banda di conduzione a seguito dell'introduzione di eteroatomi dopanti donatori di elettroni. Il livello di Fermi è più vicino alla banda di valenza che alla banda di conduzione.
- Spostamento verso l'alto della banda di valenza a seguito dell'introduzione di eteroatomi dopanti donatori di buche. Il livello di Fermi questa volta è più vicino alla banda di conduzione che alla banda di valenza.
- Generazione livelli intermedi all'interno del band gap.

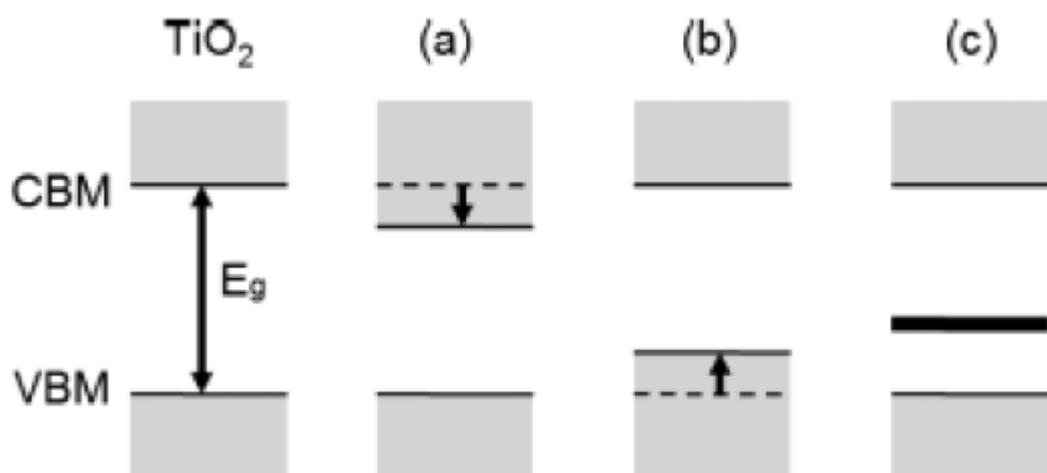


Figura 17 Abbassamento della banda di conduzione, b) Innalzamento della banda di valenza, c) Generazione di livelli intermedi all'interno del band gap

Nel 2014, Hou et al. (Hou, X.; Wang, C.-W.; Zhu, W.-D.; Wang, X.-Q.; Li, Y.; Wang, J.; Chen, J.-B.; Gan, T.; Hu, H.-Y.; Zhou, 2014) riportò la sintesi idrotermale di nanotubi di TiO_2 dopati con azoto. L'esperimento prevedeva l'immersione del fotocatalizzatore in acqua deionizzata con una concentrazione variabile di ammoniaca. Si osservò che il rapporto molare tra acqua deionizzata e la soluzione acquosa di ammoniaca influenzava la morfologia dei nanotubi di TiO_2 .

I campioni immersi nella soluzione acquosa di ammoniaca mostrano un maggiore assorbimento di luce visibile se paragonati a quelli immersi nella sola acqua deionizzata. Il band gap era stato effettivamente ridotto da 3.2 eV a 2.84 eV. Si concluse che il doping con l'azoto promuoveva di

fatto la separazione della coppia fotogenerata e migliorava l'assorbimento delle lunghezze d'onda appartenenti al campo del visibile.

In fig. 18 è mostrato lo schema della struttura del band gap di TiO_2 e di N- TiO_2 (A). Recentemente poi, McManamon et al (McManamon, C.; O'Connell, J.; Delaney, P.; Rasappa, S.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. J. Mol. Catal, 2015) riportò la sintesi sol-gel delle particelle di TiO_2 dopate con lo zolfo. Venne evidenziato come lo ione zolfo va ad occupare alcuni siti interstiziali nella struttura cristallina, con conseguente generazione di stati superficiali tra la banda di valenza e la banda di conduzione della TiO_2 . L'incorporazione dello zolfo riduce di fatto il band gap da 3.2 a 1.7 eV, facilitando l'assorbimento della luce visibile (fig. 18). Dopare il diossido di titanio con atomi di zolfo induce infatti la sostituzione degli atomi di ossigeno con specie anioniche contenenti S, promuovendo la riduzione del band gap.

L'incorporazione di atomi di zolfo all'interno della struttura cristallina di TiO_2 permette la cattura degli elettroni fotogenerati e riduce la ricombinazione delle cariche. Inoltre S- TiO_2 genera vacanze di ossigeno superficiali, che agiscono come trappole per gli elettroni fotogenerati, riducendo ulteriormente la ricombinazione della coppia fotogenerata.

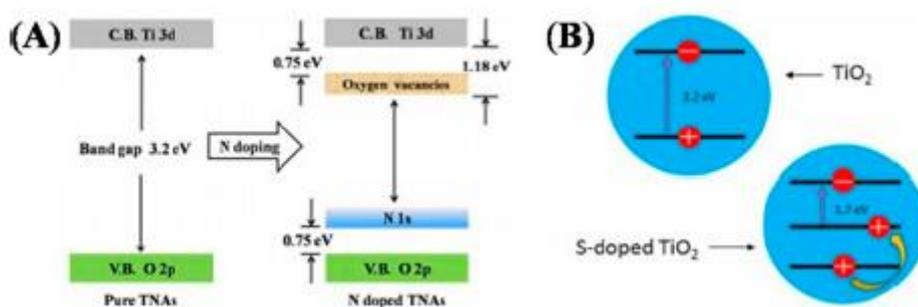


Figura 18 Illustrazione Schematica delle strutture di “energy band” (A) TiO_2 and N-doped TiO_2 , (B) TiO_2 and S-doped TiO_2 . (M. Humayun, F.Raziq, A.Khan & W. Luo, 2018)

Sood et al. (Sood, S.; Umar, A.; Mehta, S.K.; Kansal, 2015) riportò poi la sintesi di Fe-TiO₂ (sintesi idrotermale assistita da ultrasuoni). L'introduzione di atomi di Fe all'interno della matrice di TiO₂ favorisce la sostituzione di alcuni atomi di Ti (approssimativamente gli atomi di Fe e di Ti hanno un raggio ionico simile, pari rispettivamente a 0.64 Å e 0.68 Å). Gli atomi di Fe essendo più piccoli di quelli di Ti inducono un incremento nell'area superficiale. Il doping comporta inoltre un abbassamento della temperatura di transizione dalla fase anatasio alla fase rutilo. L'inserzione di ferro induce la formazione di vacanze di ossigeno favorendo la reazione con le molecole di acqua. I gruppi OH· presenti sulla superficie del catalizzatore incrementano l'attività fotocatalitica. L'utilizzo di Fe-TiO₂ durante i test fotocatalitici, innesca reazioni di tipo Fenton alla superficie, laddove siano presenti ioni ferro. Dall'analisi dello spettro di assorbimento UV- Vis si osserva come il doping estende effettivamente l'assorbimento di TiO₂ dalla regione dell'UV verso il visibile. Il band gap venne inoltre effettivamente ridotto da 3.2 eV a 2.9 eV (fig 19).

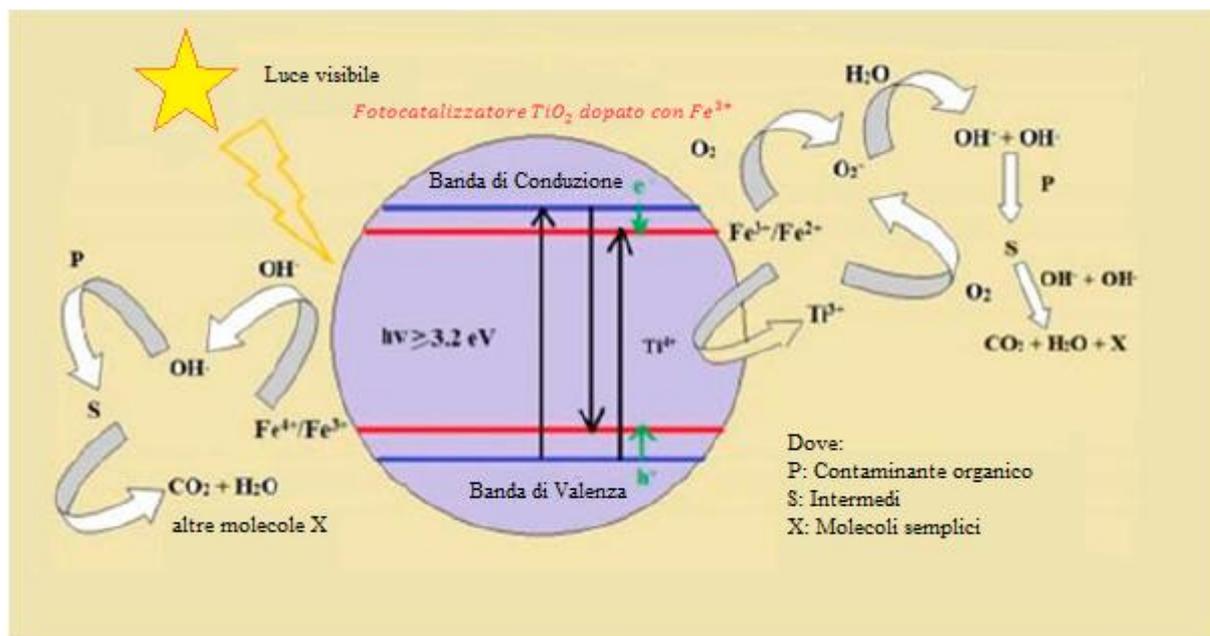


Figura 19 Illustrazione schematica delle strutture di band gaps e dei processi fotocatalitici (A) in Fe-doped TiO₂ (M. Humayun, F.Raziq, A.Khan & W. Luo, 2018)

6 FOTOCATALISI

I processi di ossidazione avanzata (AOPs) risultano essere un valido metodo per trattare efficacemente le acque di scarico che contengono contaminanti organici ed inorganici tramite la mineralizzazione delle molecole organiche in acqua, anidride carbonica e acidi minerali. Ricordiamo che la presenza di contaminanti contenenti azoto oltre a rappresentare un pericolo per la salute umana e l'ambiente può anche influenzare l'intero ciclo dell'azoto negli ecosistemi, poiché l'azoto organico disciolto supporta la crescita dei microorganismi nelle acque (J. Jing, M. Liu, V. L. Colvin, W. Li, and W. W. Yu, 2011).



Il processo di degradazione fotocatalitica è basato sulla generazione di specie reattive che permettono di degradare le molecole in maniera non selettiva (radicali ossidrilici OH^\bullet , H_2O_2 , O_3 , $\text{O}_2^{\bullet-}$). Durante il processo fotocatalitico, inoltre, non vengono impiegati reagenti chimici pericolosi come ad esempio l'ozono e il perossido di idrogeno. La fotocatalisi risulta essere energeticamente più efficiente rispetto alla sola fotolisi e sonolisi, permette infatti di sfruttare l'energia solare ed eventualmente di dopare il fotocatalizzatore per renderlo più fotoreattivo nel visibile.

L'attività fotocatalitica può essere influenzata da condizioni fisiche e chimiche come (J. Jing, M. Liu, V. L. Colvin, W. Li, and W. W. Yu, 2011):

- la concentrazione del catalizzatore. Ad un suo aumento corrisponde un aumento nella generazione del numero delle coppie buca-elettrone fotogenerate. Tuttavia a concentrazione troppo elevata si possono presentare problemi di saturazione e di limitazione al passaggio della luce.
- l'intensità del fascio luminoso.
- le lunghezze d'onda assorbite dal fotocatalizzatore, cioè il suo band gap.
- il pH, che influenza le cariche di superficie del catalizzatore in acqua.
- la temperatura.
- la concentrazione degli ioni disciolti in acqua.
- la quantità di ossigeno disciolto.
- la concentrazione del composto organico da degradare.
- Aggiunta di species ossidanti come il perossido di idrogeno (H_2O_2) per generare ulteriori radicali OH^\bullet (specie fortemente ossidanti)

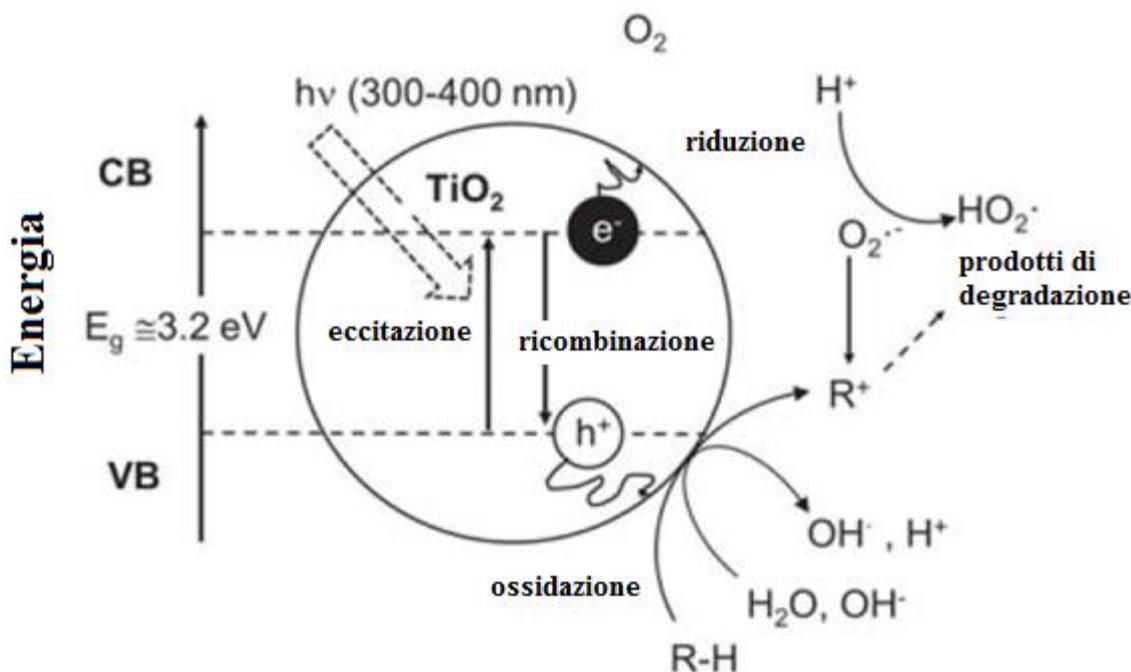


Figura 20 Fotoeccitazione TiO_2 e generazione della coppia buca-elettrone (F. S. Freyria, M. Armandi, M. Compagnoni, G. Ramis, I. Rossetti, and B. Bonelli, 2017)

In un sistema acquoso, la degradazione fotocatalitica può essere schematizzata secondo quanto riportato (Herrmann, J.M. 2005):

- I. Trasferimento del contaminante dalla fase acquosa sulla superficie del fotocatalizzatore.
- II. Adsorbimento del contaminante sulla superficie del fotocatalizzatore (contemporaneo alla fotoeccitazione).
- III. Reazioni fotocatalitiche di ossidoriduzione dei contaminanti adsorbiti e formazione dei prodotti intermedi di reazione.
- IV. Desorbimento dei prodotti intermedi di reazione dalla superficie del fotocatalizzatore.
- V. Migrazione dei prodotti di reazione lontano dalla superficie

Quando TiO_2 viene illuminato dalla luce solare con energia fotonica maggiore rispetto all'energia di band gap, gli elettroni fotogenerati vengono trasferiti dalla loro banda di valenza

alla banda di conduzione. Le buche (h^+) permangono nella banda di valenza. La coppia buca-elettrone così originata può ricombinarsi nella particella di fotocatalizzatore liberando calore o migrare verso la sua superficie e prendere parte alle reazioni di ossidoriduzione con i composti adsorbiti precedentemente prima della ricombinazione. La reazione tra h^+ e i donatori di elettroni (molecole di acqua o ioni OH^-) porterà alla produzione di radicali ossidrilici ($\bullet OH$). I radicali ossidrilici, che si originano dalla reazione tra le buche e l' H_2O , reagiscono con i contaminanti e li ossidano.

Contemporaneamente, la reazione tra e^- (capacità riducente) con accettori di elettroni (ossigeno disciolto) produrrà radicali superossido ($\bullet O^{-2}$), che porteranno a loro volta alla produzione di perossidi e di radicali ossidrilici $\bullet OH$ responsabili di una decomposizione ossidativa. I processi di ricombinazione della coppia buca-elettrone sono prodotti dalla presenza di difetti all'interno del reticolo cristallino. La presenza di difetti di superficie garantisce invece alla coppia fotogenerata un tempo di reazione più lungo (T. Hirakawa, K. Yawata, and Y. Nosaka, 2007). Le coppie buca/elettrone possono andare in contro a diverse opzioni (S. Anandan, Y. Ikuma, and K. Niwa, 2010):

- Possono essere intrappolate in difetti preesistenti chiamati superficiali o profondi. Questi ultimi sono associati alle vacanze di ossigeno degli ossidi metallici semiconduttori. Se gli elettroni fotogenerati incontrano queste trappole prima di raggiungere la banda di conduzione o il sito catalitico viene data loro la possibilità di permanere per un tempo più lungo nella struttura del catalizzatore esplicando così una migliore attività fotocatalitica (J. Liu, L. Zhang, X. Yao, and S. S. C. Chuang, 2017)
- Possono ricombinarsi rilasciando energia sotto forma di calore.
- Possono reagire con altre specie (accettori o donatori di elettroni) adsorbite sulla superficie del catalizzatore.

Gli atomi di titanio possono essere intrappolati sotto forma di Ti(III) al posto di Ti(IV) a causa della presenza di alcuni centri che agiscono da trappola di elettroni sulla superficie. Le specie $Ti^{3+}OH$ attirano le buche e possono comportarsi come centri di ricombinazione di carica. La vita degli elettroni intrappolati viene così prolungata fino a 550 ms incrementando l'efficienza dell'attività fotocatalitica. Le buche possono legarsi ai gruppi di superficie OH^- portando alla formazione di specie radicali ($\bullet O^{-2}$ e $OH\bullet$) (J. Schneider et al., 2014).

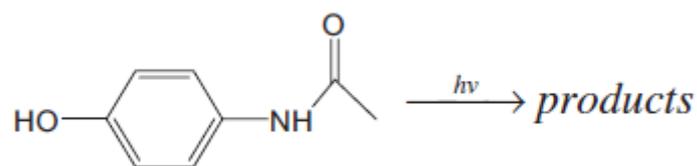
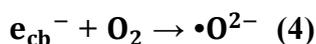
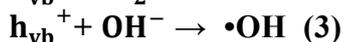
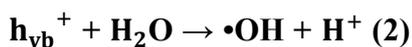
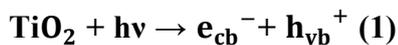
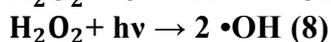
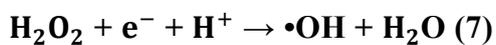
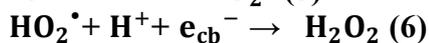
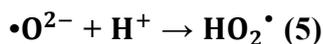


Figura 21 Degradazione fotocatalitica del paracetamolo (Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, 2008)

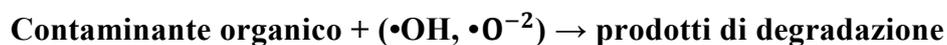
Le reazioni redox di fotocatalisi sono le seguenti (Teik-Thye Lim, Pow-Seng Yap, Madhavi Srinivasan & Anthony G. Fane, 2011):



I radicali anioni superossido $\bullet O^{2-}$ possono andare incontro anche ad altre reazioni generando H_2O_2 (precursore per la produzione di ulteriori radicali $\bullet OH$).



I radicali ossidrili prodotti porteranno alla mineralizzazione dei composti organici con formazione di prodotti finali di reazione (anidride carbonica e acqua).



La produzione di $\bullet\text{OH}$ è il risultato più desiderabile in quanto è un ossidante estremamente reattivo e non selettivo. Il suo potenziale redox infatti di +2.8 V normalizzato rispetto all' NHE (normal hydrogen electrode) è il secondo più potente preceduto solamente da quello del fluoro (+3.3V) (Egerton and Christensen, 2004).

Se i portatori di carica (e^- / h^+) non interagiscono tempestivamente con le molecole d'acqua (accettori di elettroni) sulla superficie della TiO_2 (o non risultano intrappolate all'interno di siti difettivi), potrebbero ricombinarsi e questo comprometterebbe la produzione di $\bullet\text{OH}$ e di $\bullet\text{O}^{-2}$ e di conseguenza l'efficienza globale del processo di fotodegradazione.

6.1 Meccanismi di fotodegradazione

In letteratura, i meccanismi più comuni utilizzati per spiegare la cinetica della reazione in oggetto seguono essenzialmente il modello Langmuir-Hinshelwood (LH) o il modello Eley-Rideal (ER).

La differenza sostanziale tra essi è la seguente: il modello LH prevede che ci sia adsorbimento dell'inquinante sulla superficie del fotocatalizzatore (durante la fase in buio), mentre il modello ER non prevede adsorbimento. (Xiaojing Li, Jerry W. Cabbage, William S. Jenks, 2001).

L'isoterma di adsorbimento di Langmuir viene prescelta per spiegare il fenomeno di adsorbimento dell'inquinante all'equilibrio.

Il tasso di reazione (r) basato sul modello di Langmuir-Hinshelwood (L-H) è il seguente:

$$r = k\theta = k \cdot \frac{K_{ads}C_{eq}}{1+K_{ads}C_{eq}} \quad (9)$$

dove θ è il ricoprimento da parte del contaminante, k è la costante di reazione, K_{ads} è la costante di adsorbimento del contaminante ovvero una misura della reattività intrinseca della superficie fotocatalitica. C_{eq} è la concentrazione del contaminante all'equilibrio in assenza di illuminazione (dark) (Teik-Thye Lim, Pow-Seng Yap, Madhavi Srinivasan & Anthony G. Fane, 2011). L'equazione rappresenta in realtà un modello semplificato perchè il tasso di reazione dipende da altri parametri quali la concentrazione del contaminante, la quantità di fotocatalizzatore utilizzata, la concentrazione di ossigeno disciolto presente in acqua, la lunghezza d'onda della radiazione incidente, il flusso radiante (intensità della luce), il pH, la presenza di ossidanti addizionali (perossido di idrogeno), sostanze naturalmente presenti (sostanze umiche, ioni inorganici). L'equazione più complessa che tiene in considerazione le costanti cinetiche ottenute sperimentalmente quali $K_{paracetamol}$, β , K_{O_2} e i parametri sperimentali (concentrazione iniziale del paracetamolo $[paracetamol]$, intensità della luce $[I]$ e concentrazione di ossigeno $[O_2]$) è la seguente (Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, 2008):

$$r_{paracetamol} = K_{paracetamol} \times \frac{K_{O_2} \cdot [O_2]}{1+K_{O_2} \cdot [O_2]} \times \frac{K_{paracetamol} \cdot [paracetamol]}{1+K_{paracetamol} \cdot [paracetamol]_0} \times I \beta \quad (10)$$

Per descrivere il meccanismo di degradazione nell'ipotesi di una cinetica di ordine 1, scriviamo la seguente equazione:

$$v = - \frac{dC}{dt} = K_{oss} C \quad (11)$$

dove:

v è la velocità di degradazione

C è la concentrazione dell'inquinante in acqua

t è il tempo di reazione (s)

K_{oss} è la costante cinetica osservata

L'integrazione tra C e C_0 e t e t_0 dell'equazione 11, porta all'equazione 12:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (12)$$

dove C è la concentrazione (mol L^{-1}) del contaminante al tempo t, C_0 è la concentrazione iniziale (al tempo $t_0 = 0$) e k è la costante di degradazione (min^{-1} : slope factor della retta delle concentrazioni in un diagramma semilogaritmico). Dal momento che la legge di Lambert-Beer risulta valida nell'intervallo di concentrazioni utilizzate nelle prove sperimentali fotocatalitiche, i valori di concentrazione (C) possono essere sostituiti con i valori di A (assorbanza), poiché sono direttamente proporzionali.

L'equazione precedentemente scritta può essere così linearizzata:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (13)$$

Il tempo di dimezzamento, tempo necessario per ridurre a metà C_0 , è dato da:

$$\ln 2 / k = 0.639 / k \quad (14)$$

Nel caso di reazioni di degradazione di ordine zero invece la legge cinetica è la seguente:

$$v = k * [A]^0 = k \quad (15)$$

da cui risulta che la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione dei reagenti. La costante cinetica k è misurata in $(\text{mol L}^{-1} \text{S}^{-1})$.

Integrando la relazione precedente (eq. 15) si ottiene l'equazione di velocità integrata, che mette in relazione la concentrazione del reagente A in funzione del tempo di reazione t:

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 - k t \quad (16)$$

nella quale:

$[\text{A}]_0$ indica la concentrazione iniziale del reagente A.

$[\text{A}]_t$ indica la concentrazione del reagente A al tempo t.

t indica il tempo di reazione

K indica la costante cinetica.

Per il calcolo del tempo di dimezzamento viene posto $[\text{A}]_t = 1/2[\text{A}]_0$ per cui:

$$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{2k} \quad (17)$$

Il tempo di dimezzamento di una reazione di ordine zero dipende quindi dal valore della concentrazione iniziale.

7 PRODOTTI DI FOTODEGRADAZIONE DEL PARACETAMOLO

Risultati di test fotocatalitici, riportati in letteratura, evidenziano la formazione di diversi prodotti intermedi di reazione. In particolare, in letteratura viene riportato l'esito di una prova fotocatalitica condotta con una concentrazione iniziale di paracetamolo di 4.0 mM e una concentrazione di TiO_2 (area specifica superficiale di $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 80% anatasio, 20% rutilo) pari a 0.4 g L^{-1} (lampada UV con emissione principale a 254 nm). In tali condizioni sperimentali viene dimostrato che più dell'85% del carbonio organico totale viene completamente mineralizzato dopo 450 min. (Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, 2009).

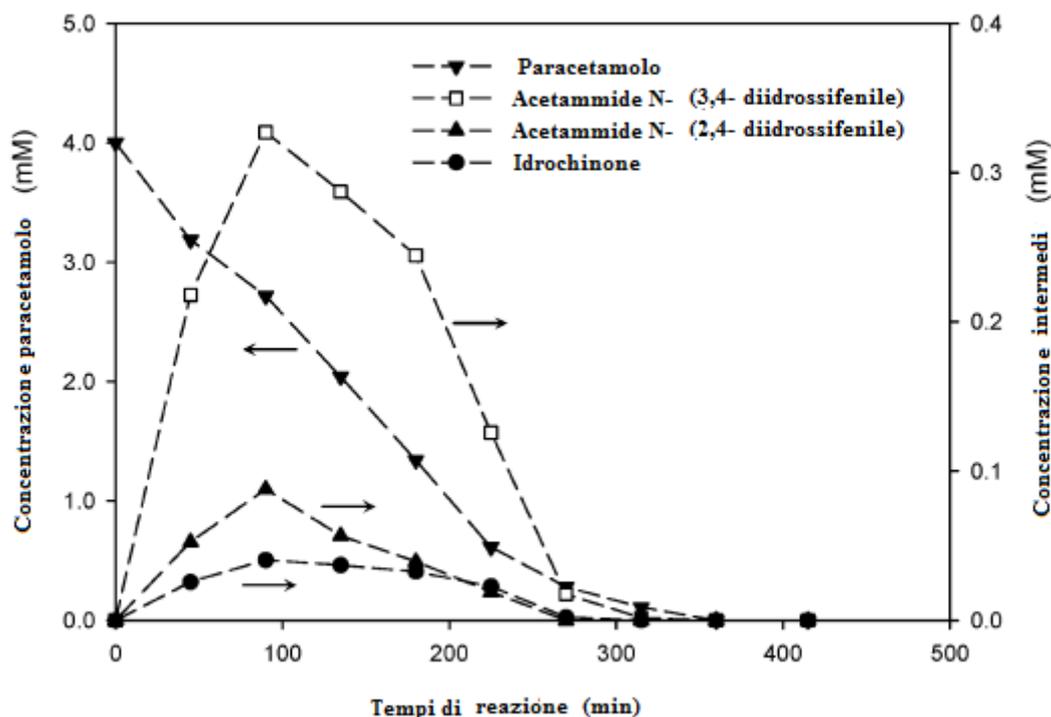


Figura 22 Profili di concentrazione del paracetamolo e degli intermedi identificati (Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, 2009)

La tabella seguente (tab.) riporta tredici prodotti intermedi di reazione in ordine decrescente di peso molecolare, originati durante la prova foto catalitica di degradazione condotta in tali condizioni sperimentali.

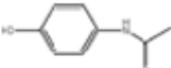
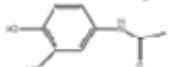
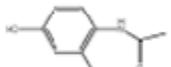
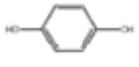
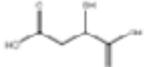
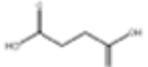
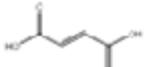
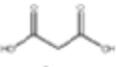
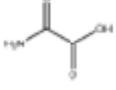
Prodotti intermedi	Strutture molecolari	t max (min)	C max (M)
Paracetamolo		-	-
Acetammide, N-(3,4-idrossifenile)		90	3.27×10^{-4}
Acetammide, N-(2,4 idrossifenile)		90	8.78×10^{-5}
Idrochinone		90	4.03×10^{-5}
Acido malico		270	4.85×10^{-6}
Acido succinico		270	1.95×10^{-5}
Acido butenedioico		270	5.49×10^{-6}
Acido malonico		270	3.58×10^{-5}
Acido Idrossiacetico		270	5.80×10^{-5}
Acido formico		270	2.11×10^{-3}
Acido ossamico		N.A. ^c	N.A. ^c
Acetammide		135	2.37×10^{-3}
Ammonio	NH ₄ ⁺	N.A. ^c	N.A. ^c
Nitrato	NO ₃ ⁻	N.A. ^c	N.A. ^c

Figura 23 Intermedi identificati durante la degradazione fotocatalitica del paracetamolo (Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, 2009)

Gli intermedii suddivisi sono stati classificati sulla base delle loro strutture molecolari in quattro categorie: composti aromatici (Acetammide,N-(3,4-diidrossifenil), Acetammide,N-(2,4-diidrossifenil), idrochinone), acidi carbossilici, inclusi 5 acidi carbossilici saturi e un acido insaturo, composti costituiti da una lunga catena contenente azoto, inclusi l'acido ossamico e l'acetammide e composti inorganici (ioni ammonio e nitrati). Tutti i prodotti, ad esclusione dell'acido ossamico, dell'ammonio e dei nitrati, mostrano un profilo di concentrazione in accordo con una cinetica di primo ordine e con il massimo valore di concentrazione (C_{max}) in corrispondenza del tempo (t_{max}). I tre intermedi sopra citati mostrano invece un profilo di concentrazione ulteriormente crescente oltre i 450 min (durata della prova) a causa della continua mineralizzazione degli intermedi contenenti azoto. La presenza dei tre composti aromatici è il risultato dell'ossidazione fotocatalitica del paracetamolo.

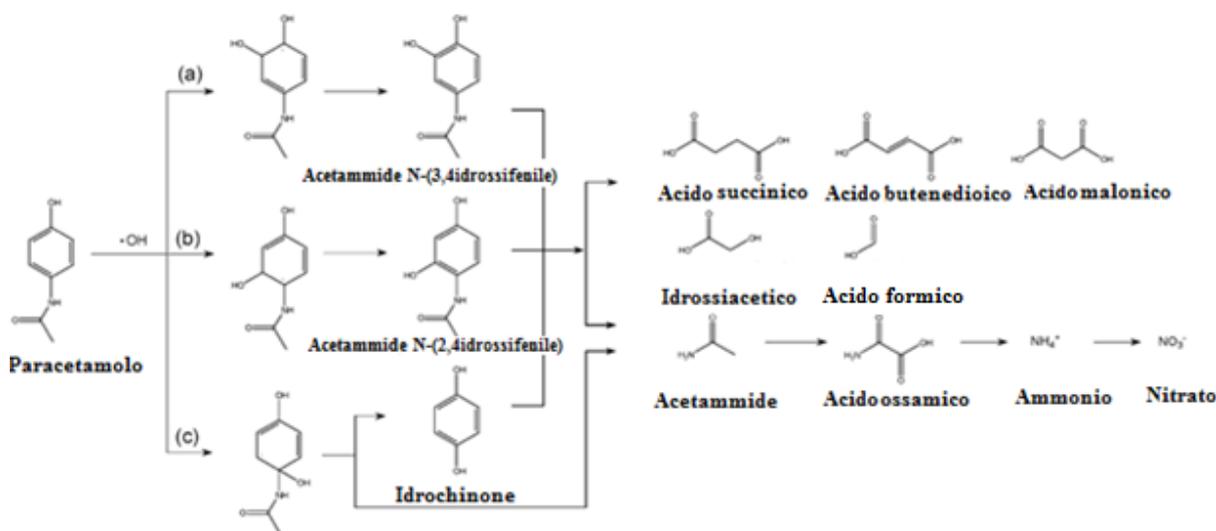


Figura 24 Meccanismo di degradazione della molecola di paracetamolo proposto da Liming Yang, Liya e. Yu, Madhumita B. Ray, 2009

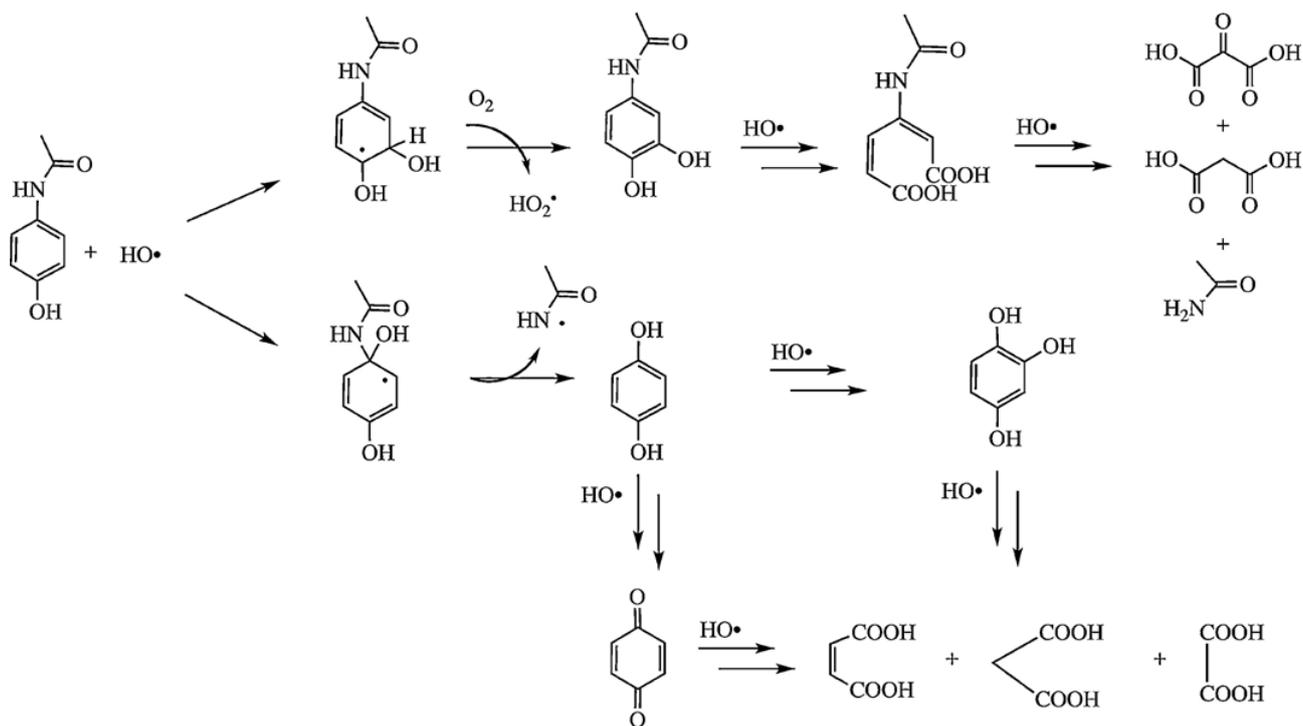


Figura 25 Spiegazione alternativa del meccanismo di degradazione della molecola di paracetamolo (Edgar Moctezumaa, Elisa Leyvaa, Claudia A. Aguilarb, Raúl A. Lunaa, Carlos Montalvob 2010)

L'ossidazione prevede l'introduzione di un radicale $\bullet\text{OH}$ all'interno dell'anello aromatico in corrispondenza delle posizioni orto-, meta- e para- rispetto al gruppo $-\text{OH}$ del paracetamolo. L'*N*-(3,4-diidrossifenil)acetammide esibisce il più alto valore di concentrazione suggerendo la preferenza della sostituzione in posizione orto-. Il vicino gruppo $-\text{OH}$ della molecola di paracetamolo risulta infatti essere un donatore di elettroni più forte rispetto al gruppo opposto $-\text{NHCOCH}_3$ dell'anello benzenico, rendendo così la posizione orto- maggiormente attaccabile dal radicale $\bullet\text{OH}$. L'*N*-(3,4-diidrossifenil)acetammide e L'*N*-(2,4-diidrossifenil)acetammide promuovono la formazione del triidrossibenzene rilasciando l'acetammide a seguito di un'ulteriore ossidazione. A loro volta, i tre composti aromatici sono precursori dei sei acidi carbossilici presenti nella tabella soprastante. Tra questi, l'acido formico e l'acido idrossiacetico sono presenti in alte concentrazioni come prodotti finali di degradazione. Ossidazioni successive dell'idrochinone portano alla formazione del *p*-benzochinone, che è altamente instabile e tende perciò ad andare incontro alla rottura dell'anello benzenico producendo a seguito di ulteriori

ossidazioni l'acido butenedioico. Quest'ultimo, a seguito dell'aggiunta di un radicale idrossile in corrispondenza del doppio legame, rilascia l'acido malico che è a sua volta precursore dell'acido malonico, intermedio individuato tra i prodotti di degradazione della prova fotocatalitica condotta nello studio sopracitato (Scheck, C. K.; Frimmel, F. H., 1995) (Devlin, H. R.; Harris, I. J., 1984) (Duprez, D.; Delanoe, F.; Barbier, J., Jr.; Isnard, P.; Blanchard, 1996). Rispetto all'ammonio, i nitrati sono presenti in concentrazione nettamente inferiore, indicando che la decomposizione fotocatalitica del paracetamolo favorisce il trasferimento dell'azoto presente nella fase acquosa in ammoniaca. Successivamente, il rilascio dell'acetammide promuove la produzione di acido ossamico (ulteriore ossidazione a opera del radicale $\cdot\text{OH}$). Il gruppo elettrofilico $-\text{CO}-\text{NH}_2$ dell'acetammide rende infatti gli atomi di idrogeno del gruppo metile suscettibili all'ossidazione da parte dei radicali $\cdot\text{OH}$, formando l'acido ossamico. La mineralizzazione di quest'ultimo produce NH_4^+ , convertito successivamente in nitrato (Liming Yang, Liya e. Yu, Madhumita B. Ray, 2009).

Studi recenti hanno dimostrato la presenza di un meccanismo di deacilazione, alternativo di ossidazione fotocatalitica fig. 26. Le analisi IR (Infrarosso), HPLC (high-pressure liquid chromatography) e gli studi UV-vis su alcuni prodotti di reazione rilevati durante le prove di degradazione del paracetamolo hanno evidenziato la presenza di composti intermedi aromatici, quali il p-aminofenolo e il p-nitrofenolo. Il p-aminofenolo viene ossidato in p-nitrofenolo per aggiunta di un radicale $\cdot\text{OH}$ all'anello aromatico, seguita dall'eliminazione di un gruppo HO- e successiva deprotonazione del radicale cationico per generare a sua volta il radicale anilinicco, che verrà facilmente ossidato in p-nitrofenolo. L'ossidazione del nitrofenolo può poi seguire due strade alternative: idrossilazione in posizione orto- e formazione del nitrocatecolo oppure idrossilazione in posizione para- con eliminazione del radicale $\text{N O}_2 \cdot$ e formazione dell'idrochinone. Questi ultimi intermedi sono infine ossidati ad acidi carbossilici a basso peso

molecolare. (Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo, 2010).

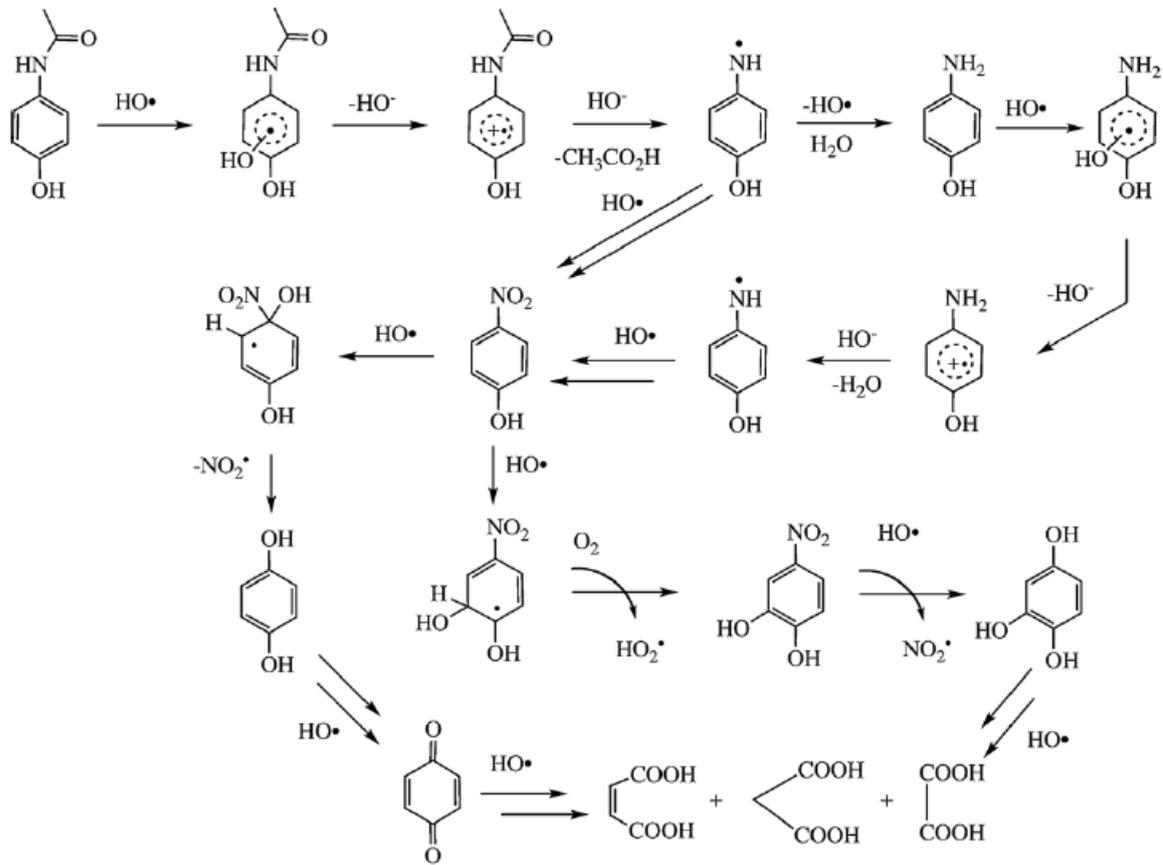


Figura 26 Meccanismo di deacilazione del paracetamolo (Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo, 2010)

8 FOTOCATALIZZATORI STUDIATI IN QUESTA TESI

Le polveri fotocatalitiche studiate in questo lavoro di Tesi sono di diversa natura. Le polveri di TiO_2 mesoporosa sintetizzate in laboratorio sono state ottenute utilizzando due differenti metodi. La prima sintesi ha portato alla produzione di un materiale mesoporoso mediante un metodo sol-gel. I principali reagenti utilizzati sono un copolimero a blocchi (Pluronic P123) e butossido di Titanio come precursore. La calcinazione è stata effettuata a 450°C , 700°C e 900°C , con una rampa termica di $1.8^\circ\text{C}/\text{min}$ e con un mantenimento di 4h a quella temperatura. I campioni prodotti con questo metodo sono i seguenti:

- 700°C (Mes TiO_2 700)
- 900°C (Mes TiO_2 900)
- 450°C (Mes TiO_2 450)

Il catalizzatore dopato con Fe è stato ottenuto mediante lo stesso metodo di sintesi, ma in questo caso sono stati introdotti 2.5g di cloruro ferrico $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durante la sintesi. La temperatura di calcinazione scelta è stata di 450°C . E' stato così ottenuto un materiale con 2.5% wt d Fe. L'altro metodo di sintesi sviluppato da Mutuma et al. porta, invece, alla formazione di un materiale con una composizione cristallografica che presenta le tre principali strutture polimorfe del biossido di titanio. Il metodo non prevede l'uso di un templante per indurre mesoporosità ordinata. Il precursore è il titanio isoprossido con utilizzo di alcool isopropilico e acido nitrico per modulare il pH durante la sintesi. La calcinazione è stata effettuata con rampa termica di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ con mantenimento in temperatura per 5 ore. Le temperature di calcinazione scelte sono 200°C e 600°C . I campioni prodotti con questo metodo sono i seguenti:

- 200°C (B1_200)
- 600°C (B1_600)
- 200°C e poi 600°C (B1_200_600)

Mediante il metodo delle micelle inverse è stato sintetizzato anche un altro campione di polvere denominato RMTiO₂.

9 TEST DI DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA

I fotocatalizzatori enunciati in precedenza sono stati utilizzati per effettuare test di degradazione fotocatalitica del paracetamolo. I test fotocatalitici sono stati condotti a temperatura ambiente, utilizzando un reattore cilindrico in quarzo.



Figura 27 Lampada solare e reattore

Una lampada solare in grado di emettere una luce che simula la radiazione solare e pari a 1 SOLE di intensità ($1000\text{W}/\text{m}^2$) è stata posta a una distanza di circa 8 cm ortogonalmente al reattore. All'interno dello spettro luminoso emesso della lampada solare è anche presente una piccola frazione di radiazione UV ($22\text{W}/\text{m}^2$).

La concentrazione di paracetamolo con la quale è stata testata l'efficienza di degradazione dei catalizzatori è pari a $5.67 \cdot 10^{-5}$ M. Tale concentrazione rientra nel campo di applicabilità della legge di Lambert-Beer.

Le concentrazioni dei fotocatalizzatori ed il pH delle soluzioni sono grandezze che sono state variate durante le prove in base a precise valutazioni, con lo scopo di studiare i complessi meccanismi di interazione tra inquinante e fotocatalizzatore .

9.1 Set up sperimentale

La soluzione acquosa (50 ml) contenente una concentrazione di paracetamolo pari a $5.67 \cdot 10^{-5}$ M è stata inserita all'interno di un reattore in quarzo nel quale è stato aggiunto ad ogni prova un catalizzatore in concentrazione prestabilita. Per garantire la sospensione del fotocatalizzatore (in polvere), la miscela è stata posta in agitazione utilizzando uno agitatore magnetico (300 rpm). La durata complessiva di un test fotocatalitico è di 5 ore.

La soluzione viene dapprima lasciata per un'ora al buio (condizioni "dark"), provvedendo ad avvolgere il reattore all'interno di un foglio di carta stagnola. In questa prima ora si può assistere a fenomeni di adsorbimento e desorbimento del paracetamolo sulla superficie del catalizzatore che portano al raggiungimento di condizioni di equilibrio.

Durante l'irraggiamento (massimo 240/300 minuti) i processi di adsorbimento e desorbimento costituiranno un aspetto importante.

Alla fine di ciascuna ora vengono prelevati due campioni di circa 2 ml di surnatante per volta, e centrifugati per 12 minuti alla velocità di 12000 rpm per far precipitare il catalizzatore.

Il surnatante così ottenuto dalla separazione delle fasi viene analizzato utilizzando lo spettrofotometro Cary 5000 UV-Vis NIR. Il campione viene inserito all'interno di una cella di quarzo (cuvetta) con cammino ottico di 10 mm.

Nelle prove in cui si è utilizzata una concentrazione di polveri superiore ad 1.0 g/L si è ritenuto necessario sottoporre la soluzione, dopo centrifugazione, ad una successiva filtrazione

utilizzando dei filtri di nylon (porosità 0.45 μm) per assicurare la separazione delle particelle di foto catalizzatore che erano finemente disperse nel liquido.

La polvere P25 in particolare si disperde molto finemente, per questo la sola centrifugazione non risulta sufficiente ad indurre una efficiente separazione della fase liquida dalla polvere.

10 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

Le polveri di fotocatalizzatore sono state analizzate misurando: diffrazione di raggi X (XRD), isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C, spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa, potenziale ζ , al fine di indagare la loro composizione, le proprietà ottiche e morfologiche e la natura della superficie.

La Tabella seguente riporta alcune caratteristiche salienti dei fotocatalizzatori studiati in questa Tesi, come determinate dai metodi di caratterizzazione sopracitati. I fotocatalizzatori ottenuti per sintesi di laboratorio presentano un'area superficiale specifica (SSA) più elevata rispetto alla polvere Degussa P25 utilizzata come riferimento (una titania commerciale non porosa). Avere una superficie specifica più elevata promuove la diffusione di reagenti e prodotti, come menzionato in precedenza.

Catalizzatori	Dimensione dei cristalliti (nm)	QPA results (wt.%)	SSA	Energia di band gap (Eg, eV)	pH _{IEP}
			(m ² g ⁻¹)		
P25	19 ± 3 (A)	88.8 (A)	74	3.30 ^d	6.2-6.9 ^g
	23 ± 4 (R)	11.2 (R)		3.28 ^e	
			0.10	3.51 ^f	
M-TiO ₂	12.4 ± 1.3 (A)	100 (A)	150	3.25 ^d	2.37
				3.23 ^e	
			0.28	3.35 ^f	
RM-TiO ₂	9.3 ± 0.7 (A)	91.1 (A)	70	3.17 ^d	3.56
	5.8 ± 1.7 (B)	8.9 (B)		3.15 ^e	
			0.09	3.29 ^f	
B-TiO ₂ -200	5.5 ± 0.6 (A)	78.0 (A)	210	3.37 ^d	2.77
	3.8 ± 0.4 (B)	22.0 (B)		3.38 ^e	
			0.31	3.57 ^f	
B-TiO ₂ -600	39.0 ± 5.5 (A)	81.6 (A)	31	3.22 ^d	2.36
	16.8 ± 3.6 (B)	9.3 (B)		3.22 ^e	
	52.1 ± 8.1 (R)	9.1 (R)	0.09	3.36 ^f	
ANATASIO COMMERCIALE			45-55		2.7

I risultati della caratterizzazione dei campioni sintetizzati sono riportati nella tabella. La dimensione dei cristalliti è stata calcolata utilizzando il metodo Williamson- Hall; L'analisi quantitativa delle fasi (Quantitative phase analysis (QPA)) è stata condotta mediante il metodo di Rietveld; I valori di area superficiale specifica (SSA) e di volume dei pori sono il risultato della teoria BET. I risultati salienti della caratterizzazione dei fotocatalizzatori sono riportati di seguito, al fine di eseguire un paragone tra i campioni sintetizzati e la polvere commerciale Degussa P25.

10.1 Degussa P25 (P25)

Degussa P25 è un catalizzatore costituito da fasi miste (anatasio, rutilo) ottenuto per ossidazione di TiCl_4 . Le sue particelle hanno un diametro medio di 21 nm. La sua area superficiale specifica è di $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Secondo la letteratura, in questo materiale la compresenza delle due fasi ritarda la ricombinazione della buca e dell'elettrone prolungando l'azione di degradazione del fotocatalizzatore. Tale polvere infatti è utilizzata come fotocatalizzatore riferimento in quasi tutti i lavori di letteratura, poiché risulta essere efficiente anche in presenza di luce solare, poiché l'eterogiunzione tra le fasi rutilo/anatasio stabilizza i portatori di carica e consente alla P25 di sfruttare la piccola porzione di radiazione UV presente nello spettro solare.

10.1.1 Analisi XRD

Tale composizione viene dedotta dall'osservazione del suo spettro XRD che conferma la perfetta corrispondenza con il riferimento (ICDD 21-2172) del database (PDF 2000).

La dimensione dei cristalliti viene calcolata utilizzando l'equazione di Scherrer estraendo dal modello il valore di FWHM (Full Width Half Maximum), relativo ai picchi più intensi delle due differenti fasi. Il picco dell'anatasio risulta più ampio rispetto a quello del rutilo. Questo si

traduce in una dimensione media dei cristalliti più piccola (anatasio: 19 ± 3 nm; rutilo: 23 ± 4 nm). L'analisi Rietveld ha permesso inoltre di fare un'analisi quantitativa circa la composizione delle fasi costituenti il catalizzatore (QPA). La polvere P25 risulta da evidenze sperimentali costituita dall'88% di anatasio e dall'12% di rutilo.

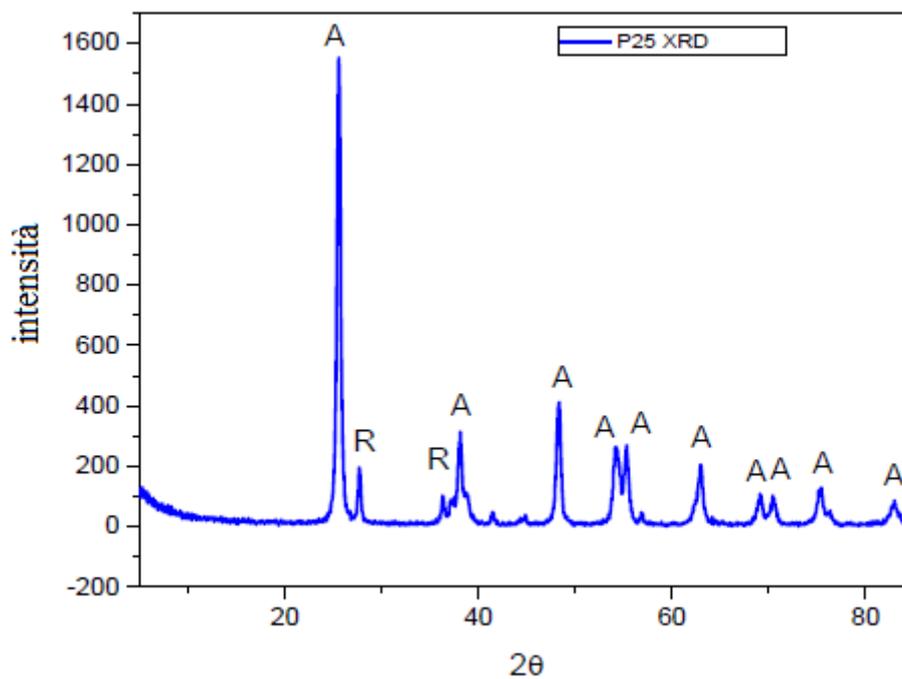


Figura 28 Immagine XRD della titania P25 commerciale (A = anatase; R=rutilo)

10.1.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C

Le isoterme di adsorbimento sono state misurate a -196°C utilizzando lo strumento Micromeritics ASAP2020 Plus. Il campione è stato pre-degasato a 150 °C per quattro ore in modo tale da eliminare acqua ed eventuali contaminanti atmosferici.

Applicando il metodo BET è stato possibile calcolare l'area superficiale specifica, mentre la distribuzione della dimensione dei pori è stata ottenuta mediante il metodo BJH.

La P25 ha un'area superficiale specifica pari a 74 m²/g. Alla luce della classificazione IUPAC l'isoterma ottenuta è riconducibile ad un'isoterma di tipo III. Analizzando la curva di desorbimento si attribuisce alla polvere P25 il comportamento di un materiale macroporoso.

L' isoterma di tipo III dimostra inoltre la scarsa propensione del materiale ad adsorbire l'N₂. Il fenomeno della isteresi è legato ad una diversa velocità nell'adsorbimento e desorbimento. La forma del ciclo di isteresi H3 è di solito associata ad aggregati non rigidi, si suppone dunque che la polvere presenti agglomerazione.

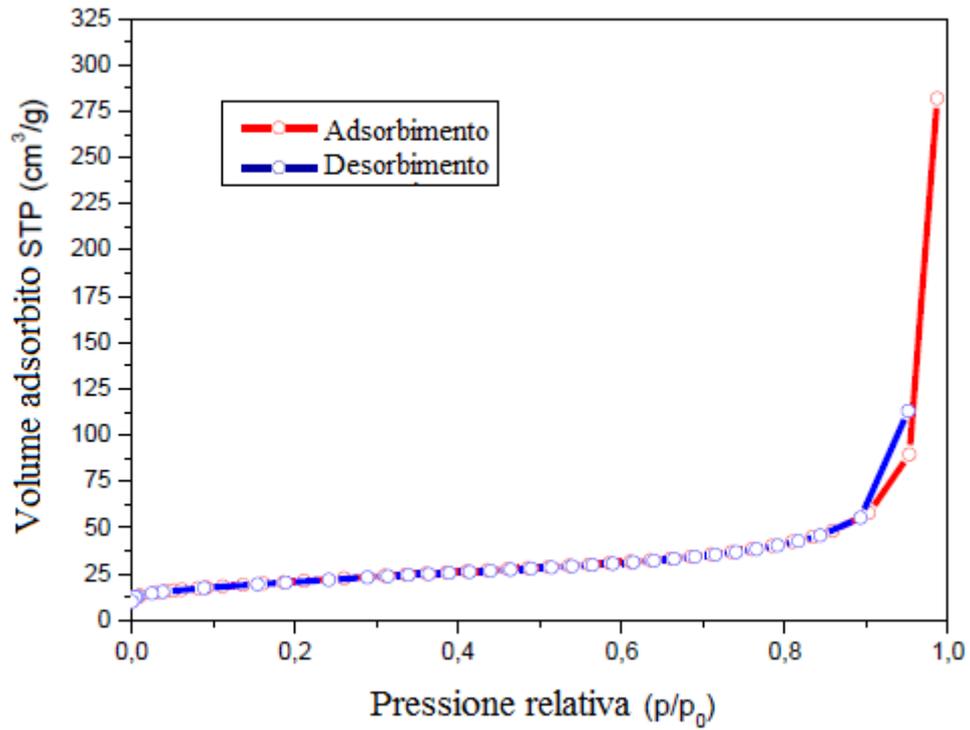


Figura 29 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C della titania P25 commerciale

L'analisi TEM evidenzia la presenza di particelle di forma irregolare, parzialmente aggregate.

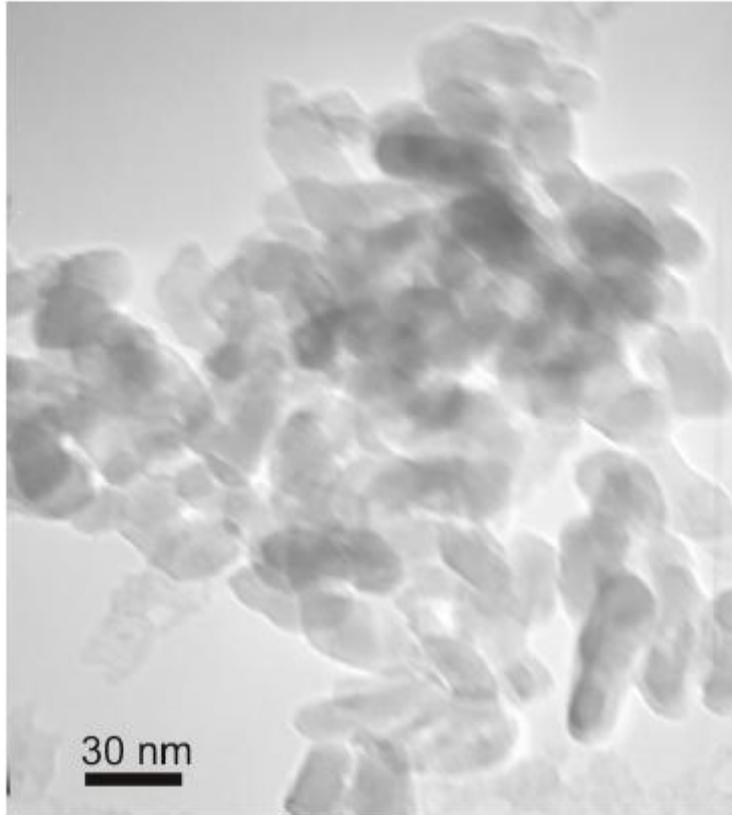


Figura 30 Microscopia TEM della titania P25 commerciale

10.2 Titania Mesoporosa (MesTiO₂_450°C)

10.2.1 Analisi XRD

Lo spettro XRD della polvere MesTiO₂_450°C è stato comparato con lo spettro di riferimento (PDF) dell'anatasio #01-084-1285.

Il modello XRD del campione sintetizzato evidenzia la presenza di picchi relativi alla sola fase anatasio (posizione dei picchi $2\theta = 25.27^\circ$ e 48.01°).

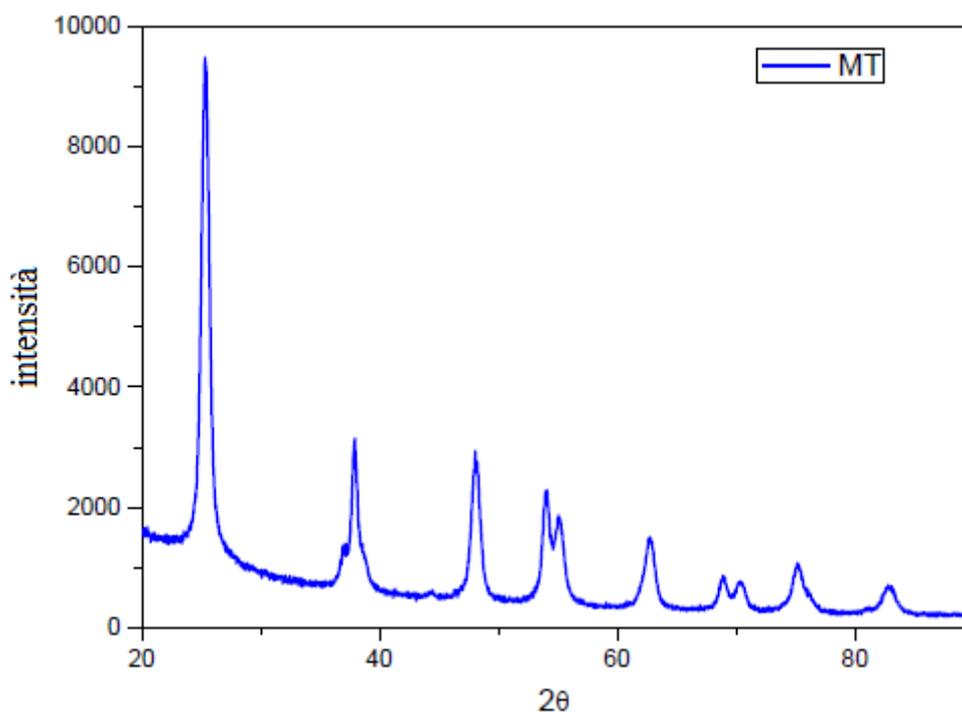


Figura 31 Spettro XRD della titania mesoporosa (MT) anatasio puro (calcinata a 450°C)

Il metodo con templante, utilizzato per sintetizzare il catalizzatore è seguito da una calcinazione a 450° C per rimuovere la fase organica e allo stesso tempo garantire la presenza di un'unica fase cristallina (anatasio); Il grado di cristallinità ,però, aumenta all'aumentare della temperatura di calcinazione. A temperature superiori inoltre, non sarebbe più garantita una struttura mesoporosa, che offre una maggiore area superficiale . L'analisi Rietveld rivela una

composizione della polvere pari a 100% anatasio. Le particelle di anatasio mesoporoso hanno una dimensione di circa $12.4 \pm 1.3 \text{ nm}$ (metodo per la computazione della dimensione dei cristalliti: 'Williamson Hall').

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) mostra delle strutture più allungate se comparate con quelle della P25. La dimensione delle particelle risulta omogenea.

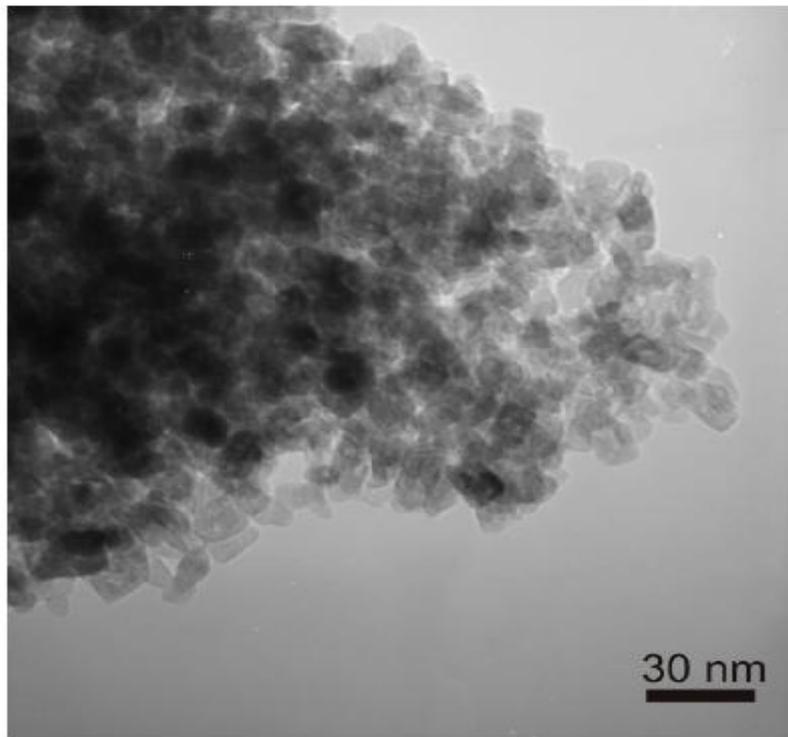


Figura 32 Microscopia TEM della titania mesoporosa (MT) anatasio puro (calcinata a 450°C)

10.2.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C

Il campione di MesTiO₂_450°C ha un'area superficiale specifica di 150 m²/g, nettamente superiore a quella della P25, giustificata probabilmente dalla presenza di una porosità intra ed interparticellare. Le isoterme di adsorbimento/desorbimento mostrano un andamento attribuibile ad un materiale mesoporoso (isoterma di tipo IV). Secondo la classificazione IUPAC il ciclo di isteresi è classificato come H2.

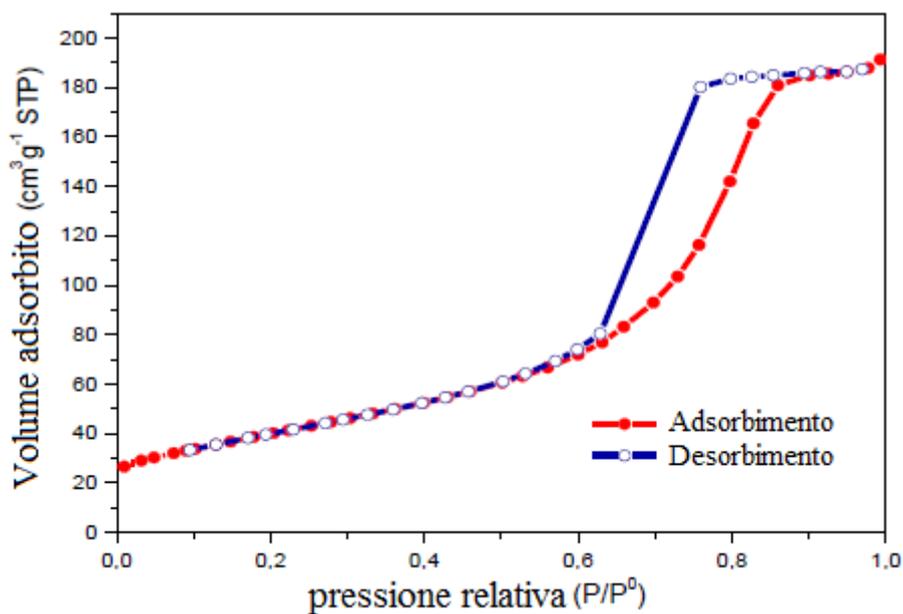


Figura 33 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C della titania mesoporosa (MT)

Dall'analisi PSD (pore size distribution), mediante il metodo BJH, si denota come ci sia una predominanza di mesopori con diametro medio pari a 7.5 nm.

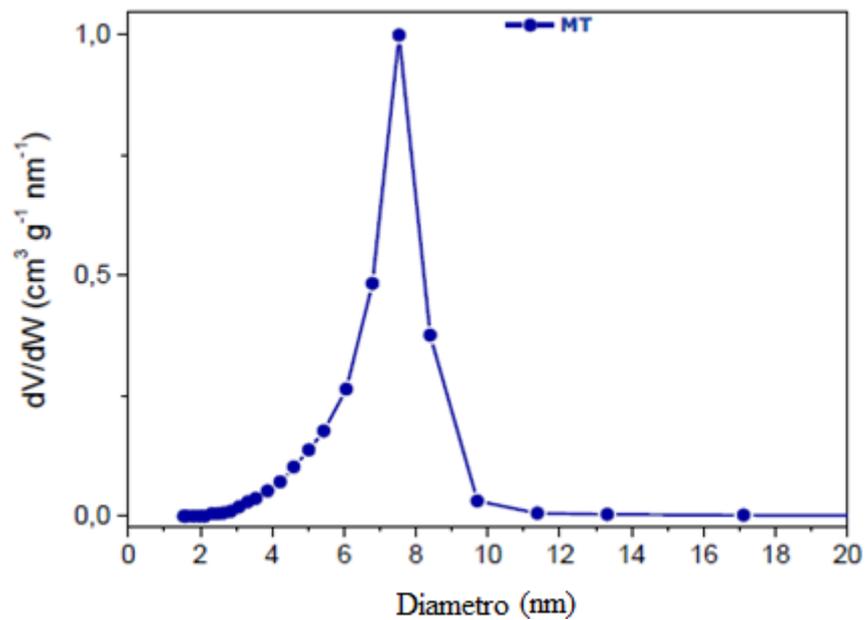


Figura 34 Distribuzione della dimensione dei pori della titania mesoporosa (MT)

10.3 Fe_MesTiO₂ dir_d

10.3.1 Analisi XRD

Lo spettro XRD mostra la presenza di picchi relativi alla sola fase anatasio, (PSF #01-084-1285), nonostante il dopaggio col ferro. Tale risultato, tuttavia, può essere riconducibile al contenuto di Fe, pari al 2.5 % in peso.

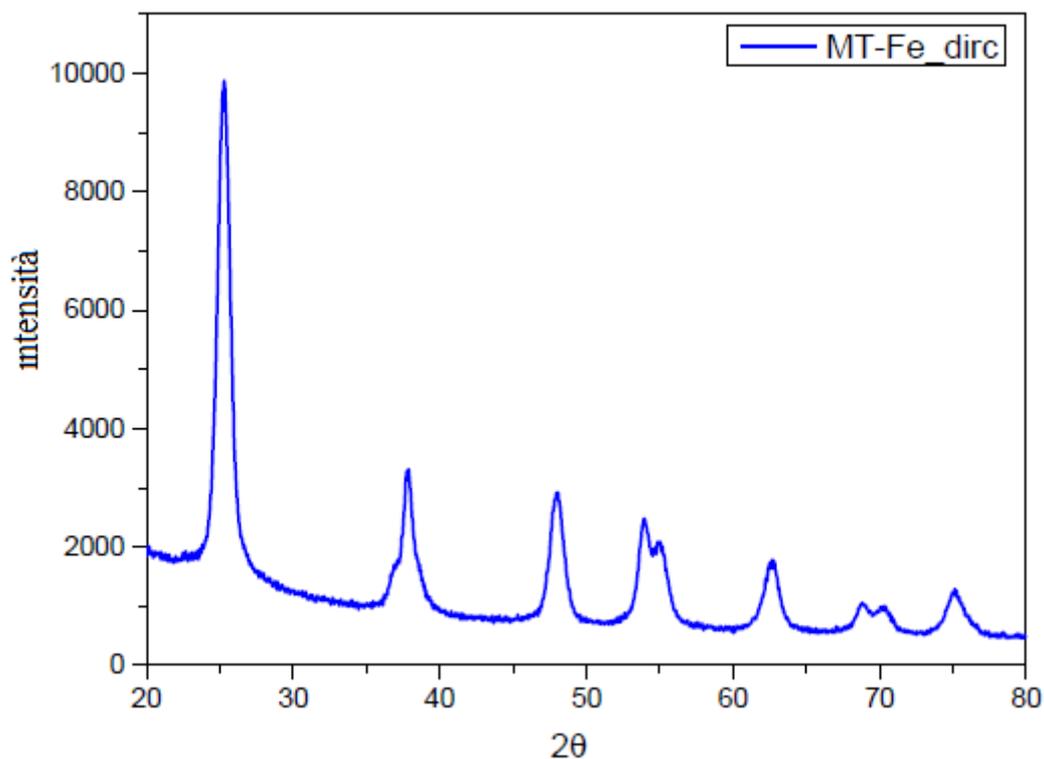


Figura 35 Spettro XRD dell'anatasio puro dopato col Fe (calcinato a 450°C)

Le differenze evidenziate dai raggi X tra i due campioni MesTiO_2 e $\text{Fe_MesTiO}_2_dir_d$ sono essenzialmente riconducibili alla distorsione dell'ottaedro TiO_6 a causa della sostituzione dello ione Fe^{3+} all'interno del reticolo cristallino, con lo scopo di promuovere una migliore separazione delle cariche della coppia fotogenerata, risultato di un intenso momento di dipolo.

Non sono state rilevate differenze apprezzabili in termini di mesoporosità o di andamento del ciclo di isteresi (isoterme di adsorbimento/desorbimento). Questo si traduce nel fatto che anche nel caso di dopaggio mediante sintesi diretta non vengono apportate modifiche sostanziali alla struttura del materiale.

Il campione di anatase dopato è costituito da cristalliti di dimensione pari a 11.0 ± 3 nm (metodo 'Williamson Hall') e presenta un'area superficiale specifica di $130 \text{ m}^2/\text{g}$.

10.3.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C

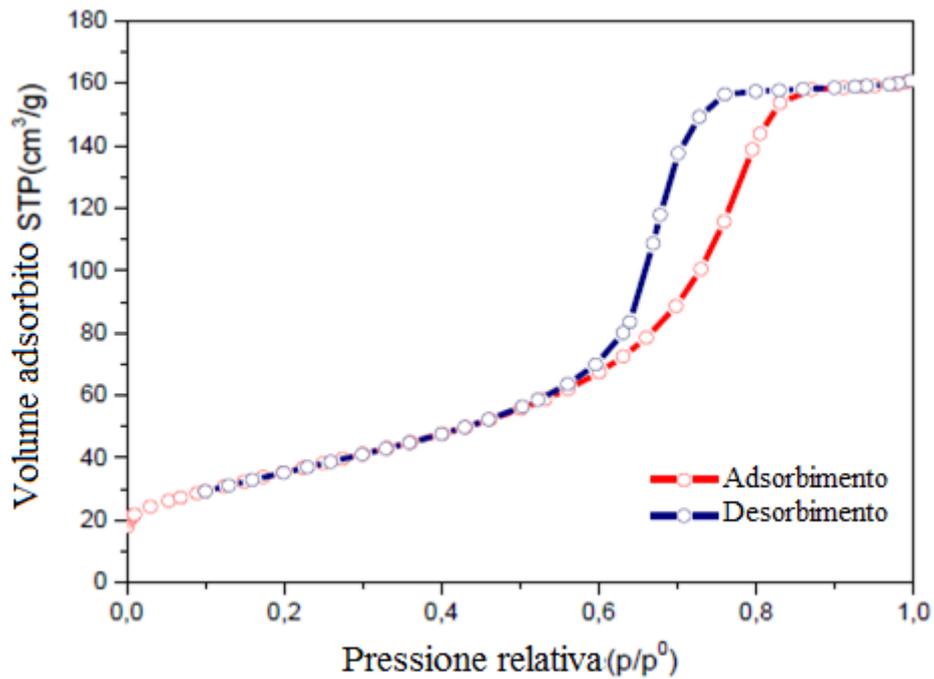


Figura 36 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C dell'anatasio puro dopato col ferro

Dall'analisi PSD (pore size distribution), mediante il metodo BJH, si denota come ci sia una predominanza di mesopori di diametro medio pari a 6.0 nm.

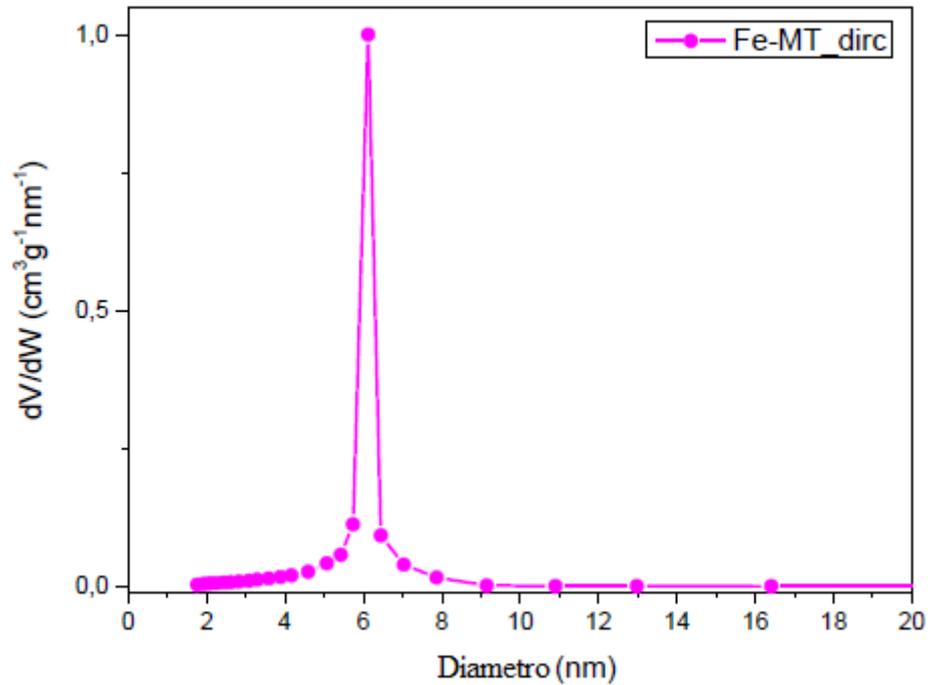


Figura 37 Distribuzione della dimensione dei pori dell'anatasio puro dopato col ferro

10.4 RM- TiO₂

10.4.1 Analisi XRD

Dall'analisi dello spettro XRD sono evidenziabili due picchi caratteristici, relativi alla fase anatasio ($2\theta=25.2^\circ$) e alla fase brookite ($2\theta=30.7^\circ$). E' presente anche la fase rutilo anche se in quantità poco rilevante. La formazione della brookite è favorita in ambiente acido ed in presenza di un elevato contenuto di Ti come precursore nella fase di sintesi.

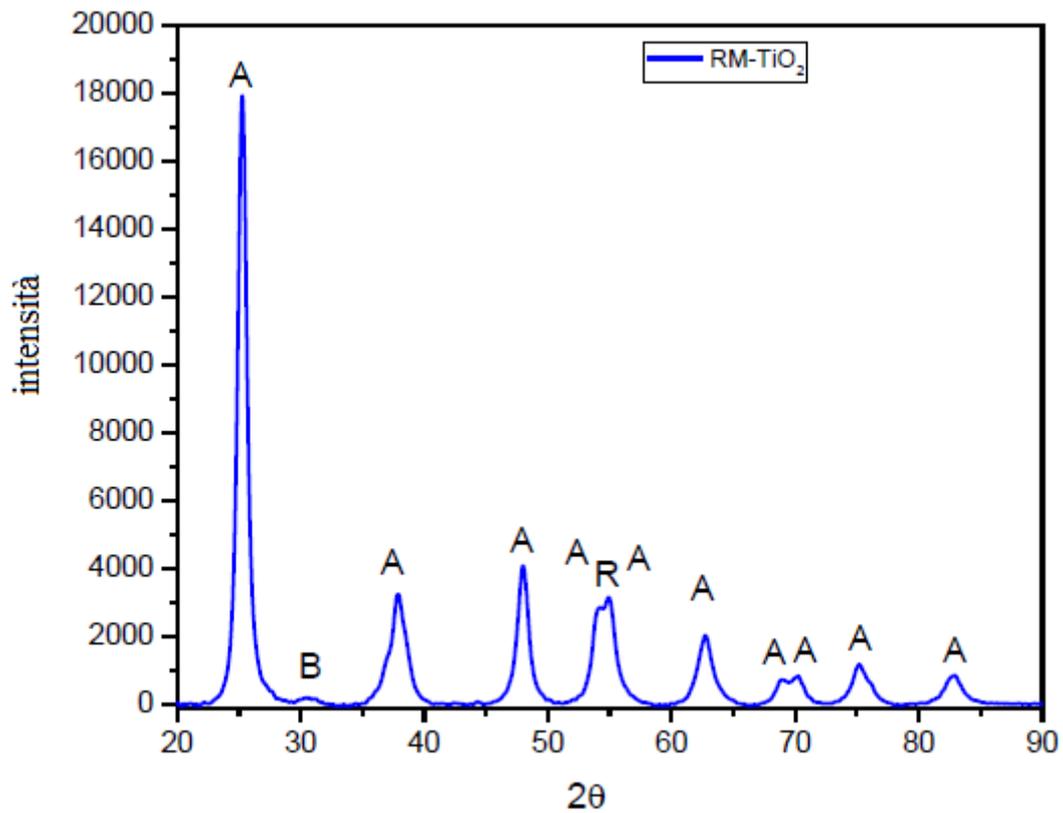


Figura 38 Immagine XRD della titania RM-TiO₂

La dimensione dei cristalliti della fase anatasio è di 10.3 ± 0.5 nm (metodo 'Williamson Hall').

L'analisi di Rietveld conferma invece la presenza di anatasio (83%), brookite (14.3%), rutilo (2.1%).

L'immagine FESEM mostra la presenza di nanoparticelle aggregate di forma sferica nel range dei 20 nm di dimensione.

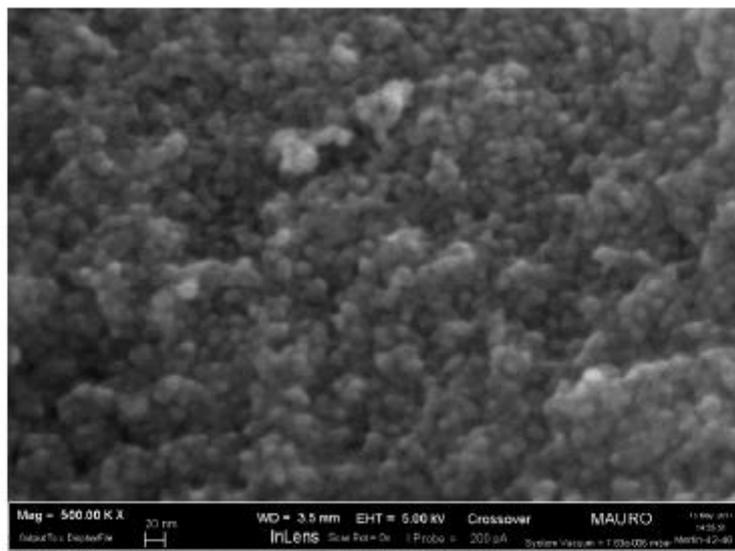


Figura 39 Microscopia TEM della titania RM-TiO₂

Il campione ha un'area specifica superficiale di 71 m²/g.

10.4.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C

L'isoterma di adsorbimento/desorbimento a -196°C è indicativa di un materiale mesoporoso (isoterma di tipo IV), mentre l'andamento del ciclo di isteresi suggerisce la presenza di una porosità interparticellare e viene classificato di tipo H2.

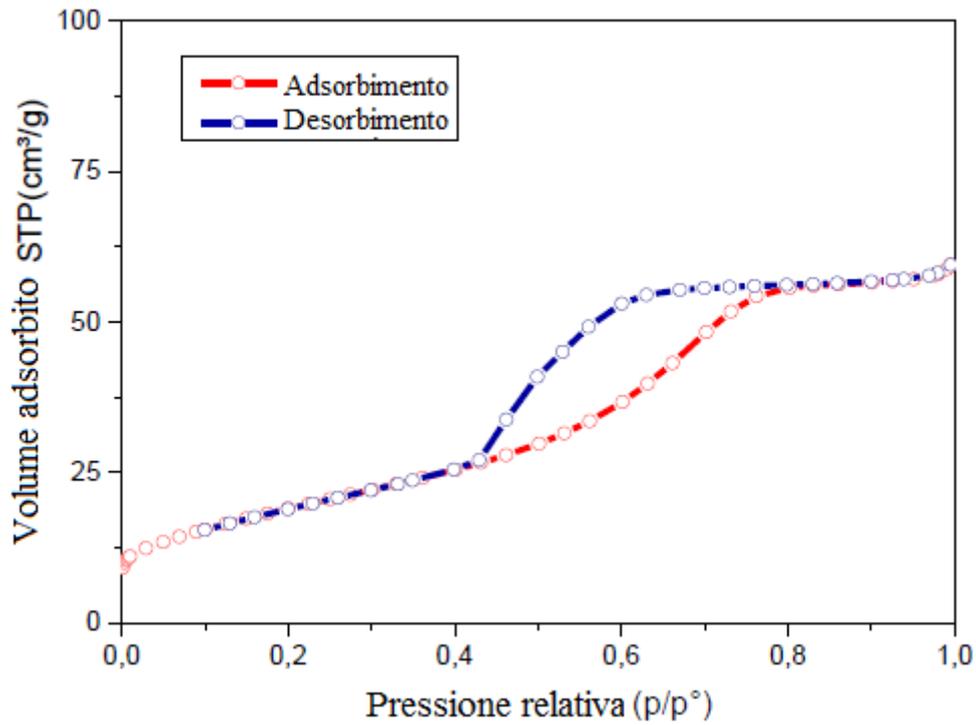


Figura 40 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C a -196°C della titania RM-TiO₂

Dall'analisi PSD (pore size distribution), mediante il metodo BJH, si denota come ci sia una predominanza di pori di dimensione pari a 3.5 nm.

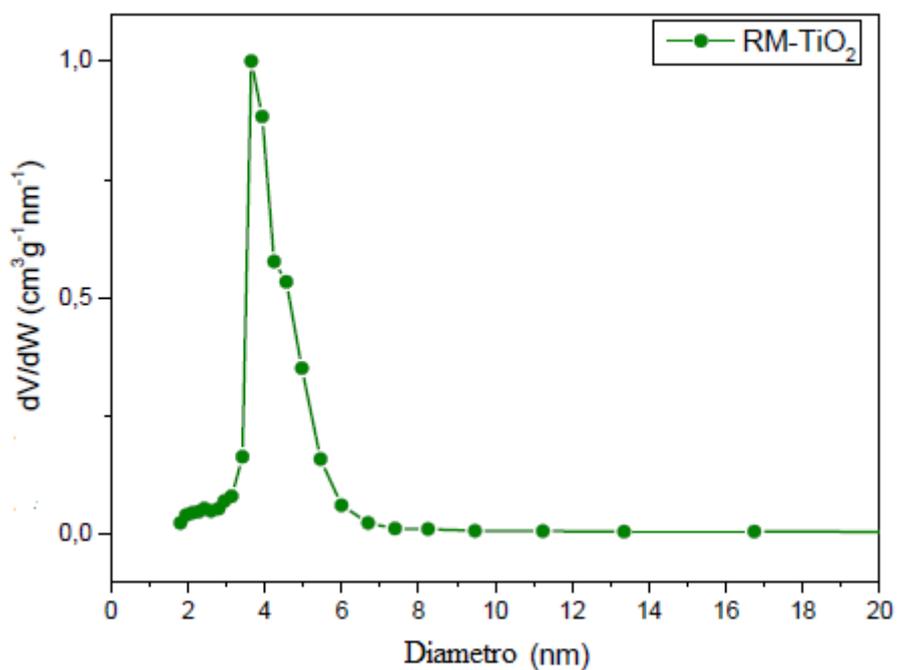


Figura 41 Distribuzione della dimensione dei pori della titania RM-TiO₂

10.5 B- TiO₂ 200

10.5.1 Analisi XRD

Lo spettro XRD evidenzia la co-presenza di picchi relativi alle fasi di anatasio e brookite. Per l'analisi dei picchi di diffrazione dell'anatasio ($2\theta=25.27^\circ$ e 48.01°) è stata verificata la corrispondenza dello spettro ottenuto con il PDF # 01-084-1285. Per l'individuazione dei picchi caratteristici della brookite ($2\theta=31^\circ$ e 40°) è stata invece verificata la corrispondenza con il PDF # 96-900-4139. L'analisi Rietveld conferma la presenza di fase anatasio (78%) e brookite (22%). La presenza di brookite è probabilmente dovuta alle condizioni di pH acido durante la sintesi ed alla bassa temperatura di calcinazione (200°C).

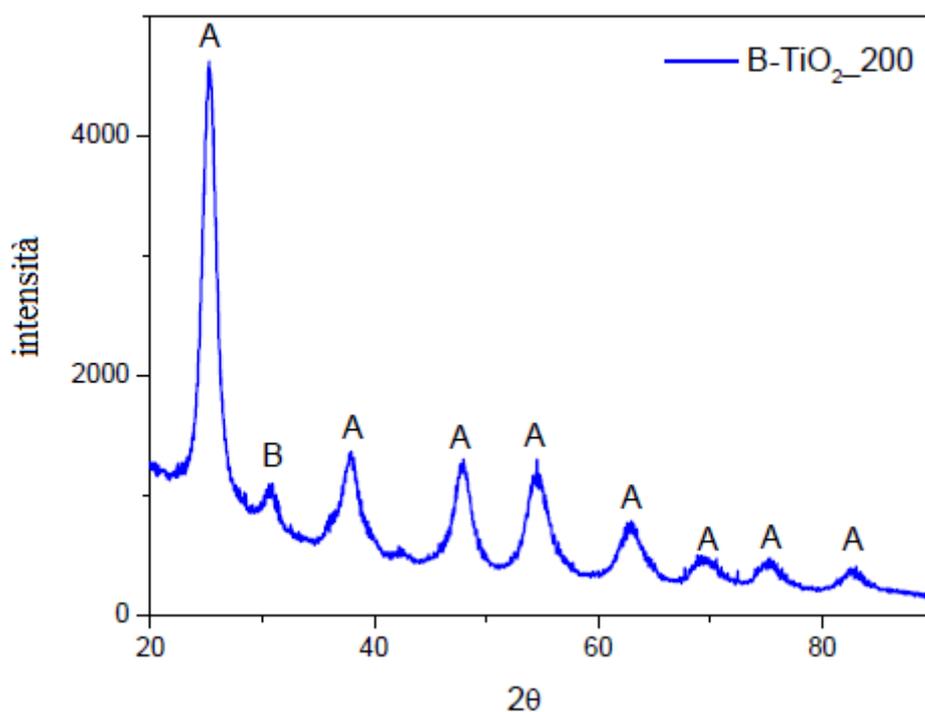


Figura 42 Spettro XRD della titania BTiO₂_200

La dimensione dei cristalliti (metodo Williamson-Hall) della fase anatasio è di 5.5 ± 0.6 nm. Si è notato che la dimensione dei cristalliti decresce non appena si assiste ad un decremento del pH durante la fase di sintesi, perché in ambiente acido le particelle sono cariche positivamente (protonate) e quindi si respingono, cosicché la loro crescita è impedita. L'area superficiale specifica è di $210 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dall'analisi TEM si osserva che le particelle presentano una forma sferica, formando aggregati irregolari.

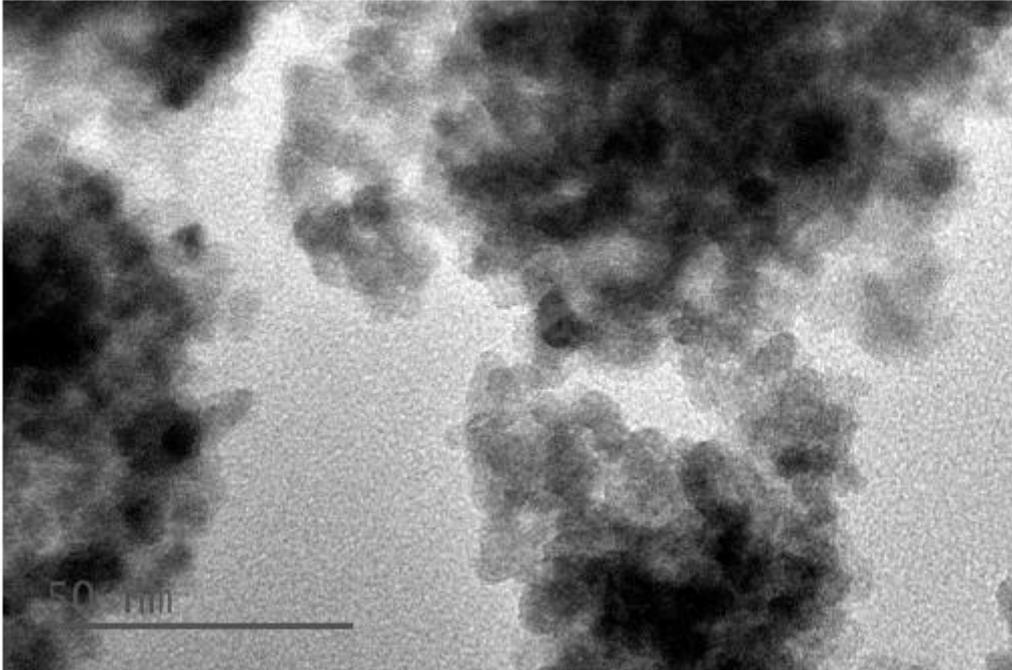


Figura 43 Microscopia TEM della titania BTiO₂_200

10.5.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C

Le isoterme di adsorbimento/desorbimento mostrano il comportamento attribuibile a un materiale mesoporoso (tipo IV) con pori interparticellari. Dall'interpretazione del ciclo di isteresi, classificato come H2, si assume la presenza di pori interconnessi.

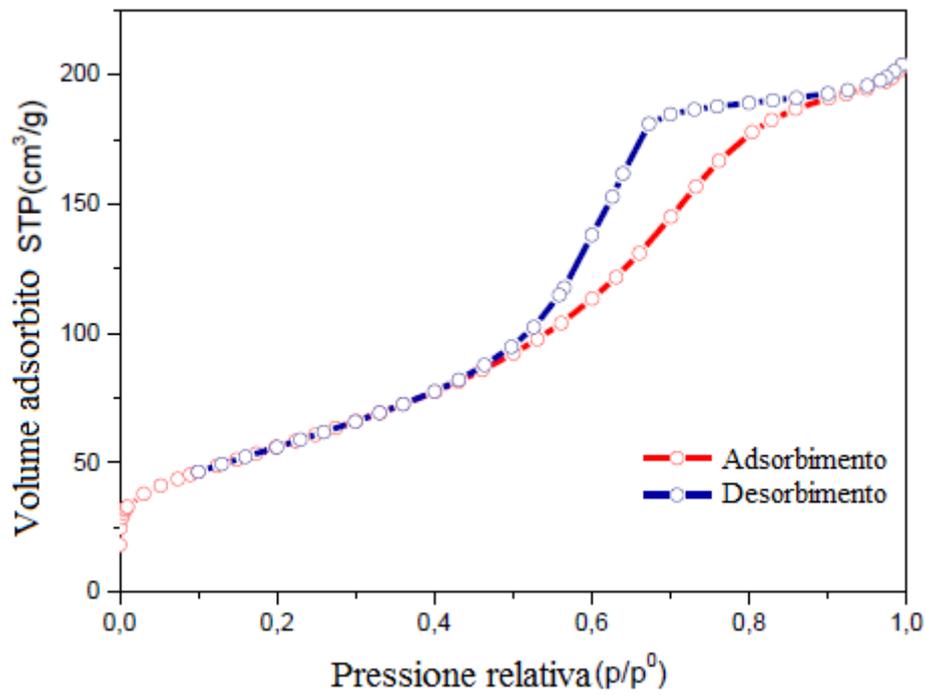


Figura 44 Isotherme adsorbimento/desorbimento di N_2 a $-196^\circ C$ della titania $BTiO_2_{200}$

Dall'osservazione della distribuzione della dimensione dei pori si evince che vi è una predominanza di pori aventi diametro medio pari a 5 nm.

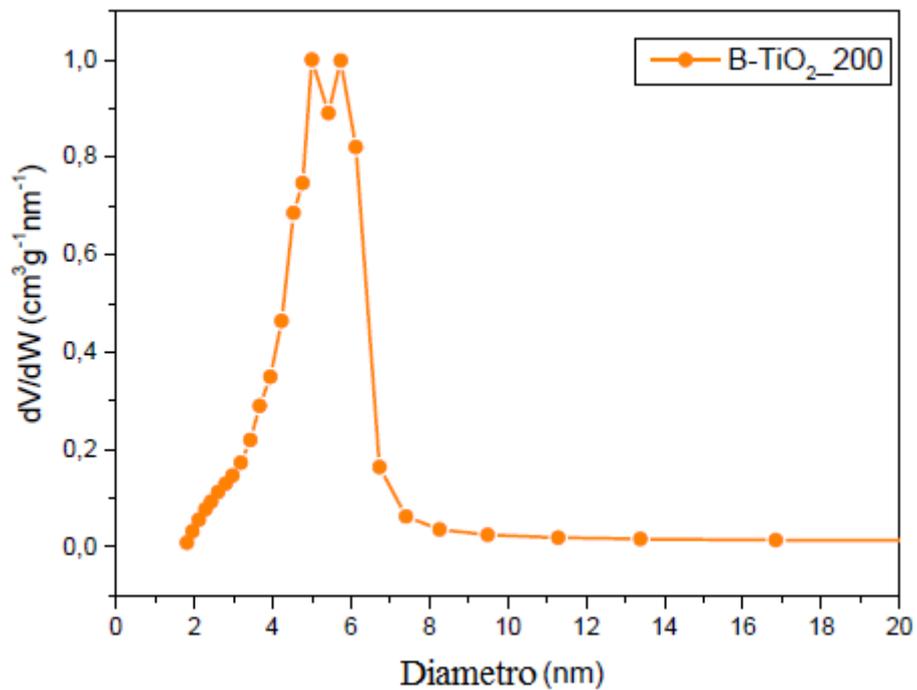


Figura 45 Distribuzione della dimensione dei pori della titania $BTiO_2_{200}$

10.6 B- TiO₂ 600

10.6.1 Analisi XRD

L'analisi XRD evidenzia la co-presenza di picchi di diffrazione relativi alle fasi anatasio, brookite, rutilo. I picchi dell'anatasio ($2\theta=25.27^\circ$ e 48.01°) sono stati assegnati mediante il PDF # 01-084-1285, quelli della brookite ($2\theta=31^\circ$ e 40°) mediante il PDF # 96-900-4139 mentre per quelli del rutilo ($2\theta=27^\circ; 36^\circ$ e 55°) si è fatto riferimento al PDF # 96-900-4145.

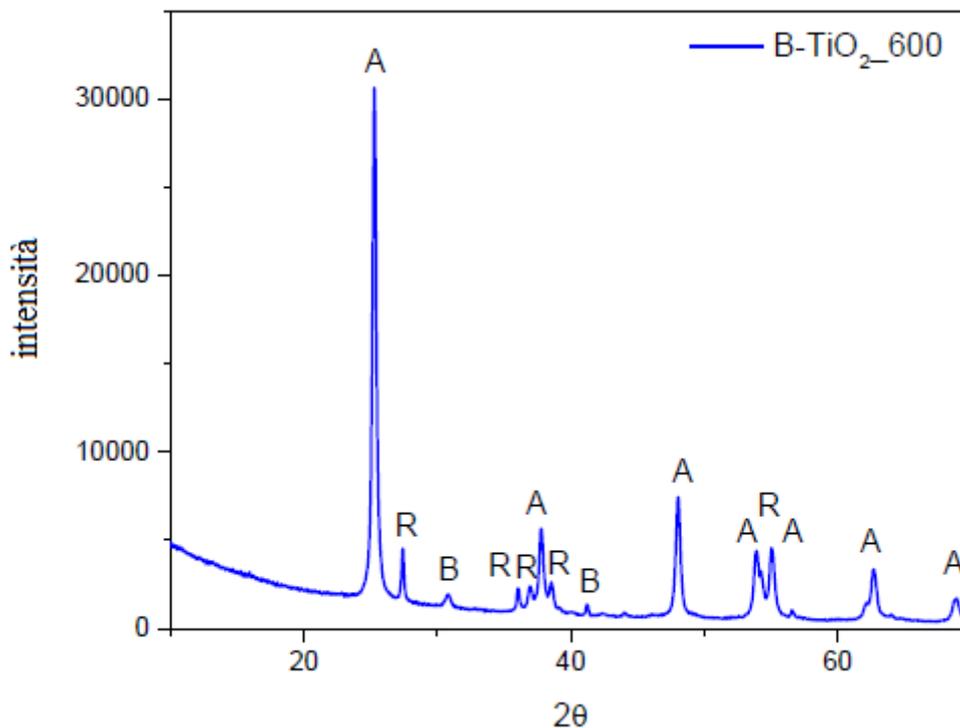


Figura 46 Spettro XRD della titania BTiO₂_600

La dimensione media dei cristalliti della fase anatasio è di 39 ± 5.5 nm (metodo Williamson-Hall), nettamente superiore alla dimensione dei cristalliti ottenuti mediante altri metodi di sintesi. La temperatura di calcinazione più elevata favorisce sicuramente un più alto grado di cristallinità.

B- TiO_2_{-600} risulta costituita dalle fasi anatasio (82.1%), brookite (10.4%) e rutilo (7.4%). La presenza del rutilo è dovuta al trattamento termico durante la sintesi, che ha indotto la transizione dell'anatasio e della brookite verso una fase più stabile (rutilo).

L'area specifica superficiale è di $31 \text{ m}^2/\text{g}$. Ad un aumento della dimensione dei cristalliti corrisponde però un decremento dell'area superficiale e quindi del volume dei pori.

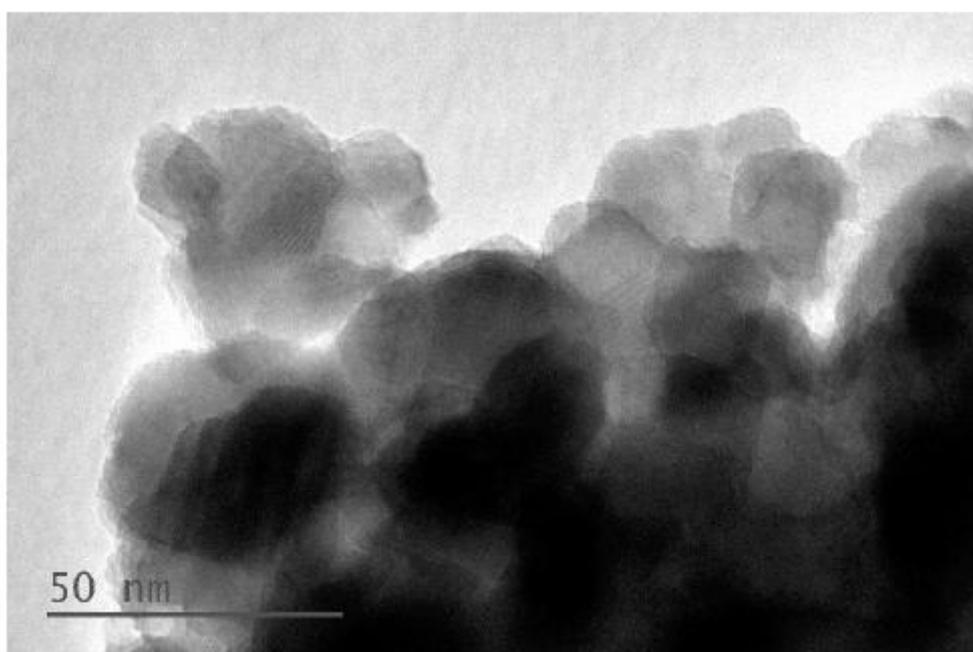


Figura 47 Microscopia TEM della titania BTiO_2_{-600}

10.6.2 Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$

L'isoterma di adsorbimento/desorbimento è tipica di un materiale mesoporoso (tipo IV), con un ciclo di isteresi di tipo H2.

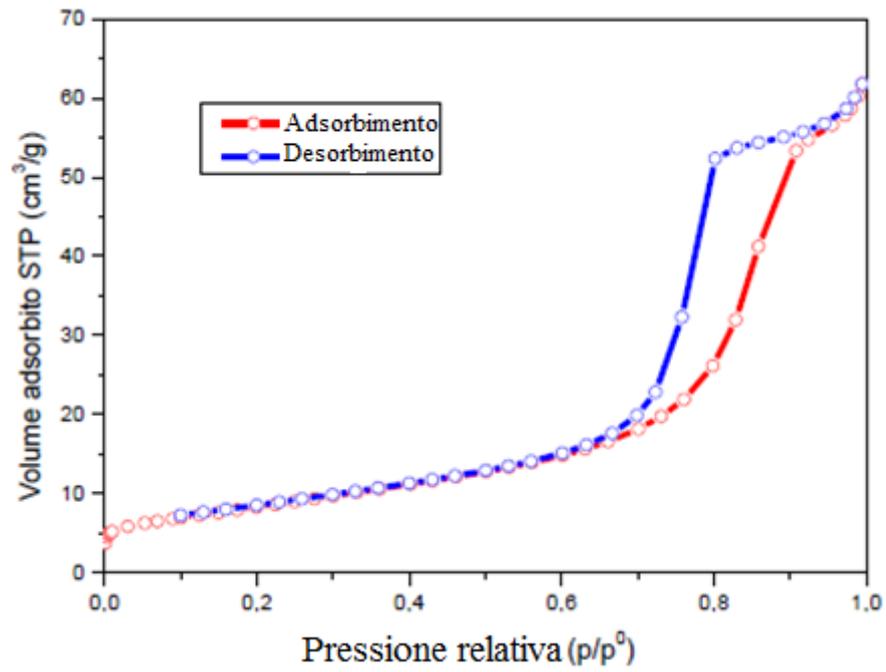


Figura 48 Isotherme adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C della titania BTiO_2_{600}

Il metodo BJH mostra una prevalenza di pori aventi dimensione di 9 nm.

10.7 Anatasio commerciale

10.7.1 Analisi XRD

L'analisi XRD evidenzia la presenza di picchi di diffrazione relativi alla sola fase anatasio. I picchi dell'anatasio ($2\theta=25.27^\circ$ e 48.01°) sono verificati mediante il PDF # 01-084-1285.

L'anatasio commerciale presenta un'area superficiale pari a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e un valore di pH_{IEP} pari a 2.7.

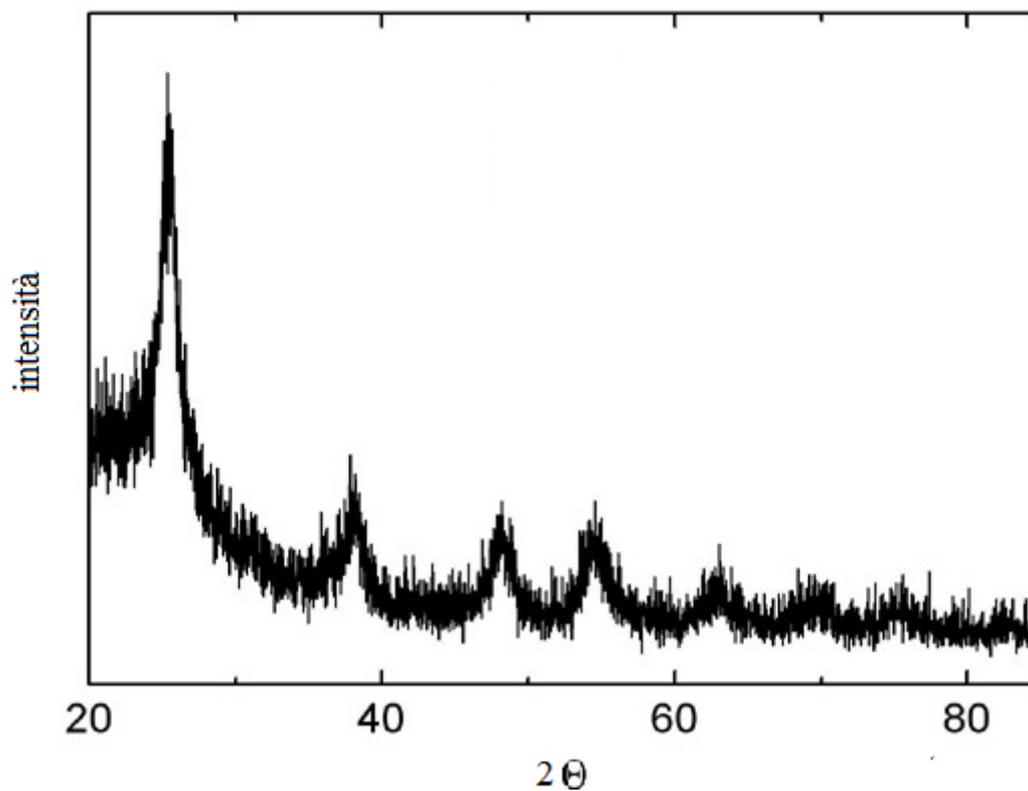


Figura 49 Spettro XRD dell'anatasio commerciale

11 MISURE DI MOBILITÀ ELETTROFORETICA

Il comportamento anfotero del diossido di titanio in acqua viene fortemente influenzato dal pH. Le nanoparticelle di TiO_2 possono quindi essere cariche in superficie sia positivamente che negativamente in funzione del pH. La distribuzione delle cariche sulla superficie del catalizzatore determina poi i fenomeni di assorbimento del contaminante. Il pKa naturale del paracetamolo è 5.5 (F. Azeez et al., 2018).

Dalla misura del potenziale ζ è stato possibile calcolare il punto di zero carica (pzc, point of zero charge) delle particelle. La polvere P25 commerciale ha un pH_{IEP} pari a 6.2-6.9. Tutte le altre polveri presentano, se confrontate con la P25, un pH_{IEP} nettamente inferiore. Il valore di pH_{IEP} dipende dalle condizioni di sintesi adottate e dalla dimensione delle particelle (K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, and P. Biswas, 2011).

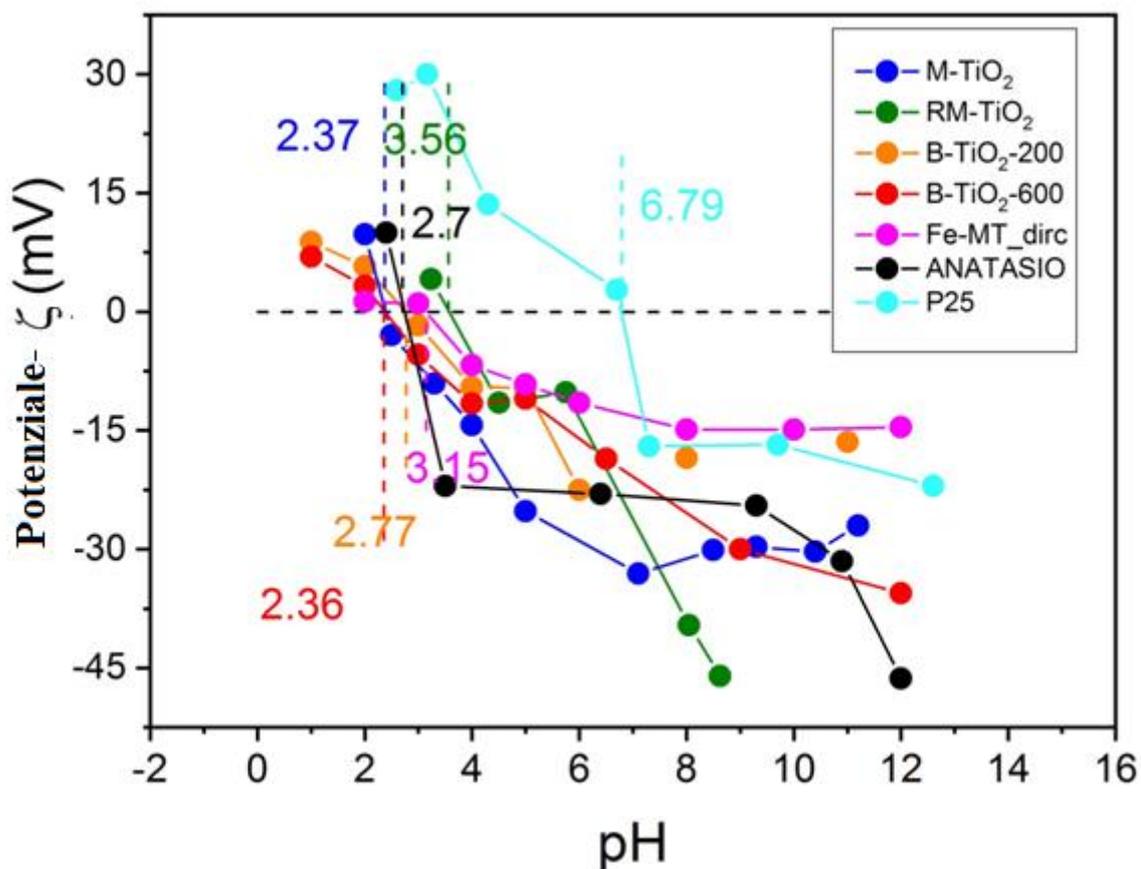


Figura 50 Misure di potenziale- ζ dei campioni di polveri sintetizzate

Al fine di studiare la stabilità delle nanoparticelle disperse in acqua, è possibile calcolare il diametro idrodinamico e l'indice di polidispersività (PDI) mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS). La possibile aggregazione delle particelle limita la penetrazione della radiazione luminosa all'interno della soluzione torbida, influenzando sulla resa dell'intero processo foto catalitico (F. Pellegrino et al., 2017).

12 PROPRIETÀ ELETTRONICHE DELLA TITANIA

Le proprietà elettroniche delle nanoparticelle di TiO_2 sono state investigate attraverso lo studio degli spettri UV-Vis in riflettanza diffusa (DR, Diffuse reflectance) nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-800 nm. Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro UV-Vis Varian Cary 5000. La tabella seguente mostra per ciascuna polvere sintetizzata l'energia dei band gap (E_{bg}) diretto e indiretto, che è stata calcolata utilizzando la funzione analitica di Kubelka-Munk ($F(R)$) per produrre il Tauc plot. Sulla base della distinzione tra semiconduttori a band gap diretto e/o indiretto i calcoli sono effettuati utilizzando la funzione $(F(R)h\nu)^2$ per le transizioni dirette e $(F(R)h\nu)^{1/2}$ per le transizioni indirette (D. Reyes- Coronado et al 2008).

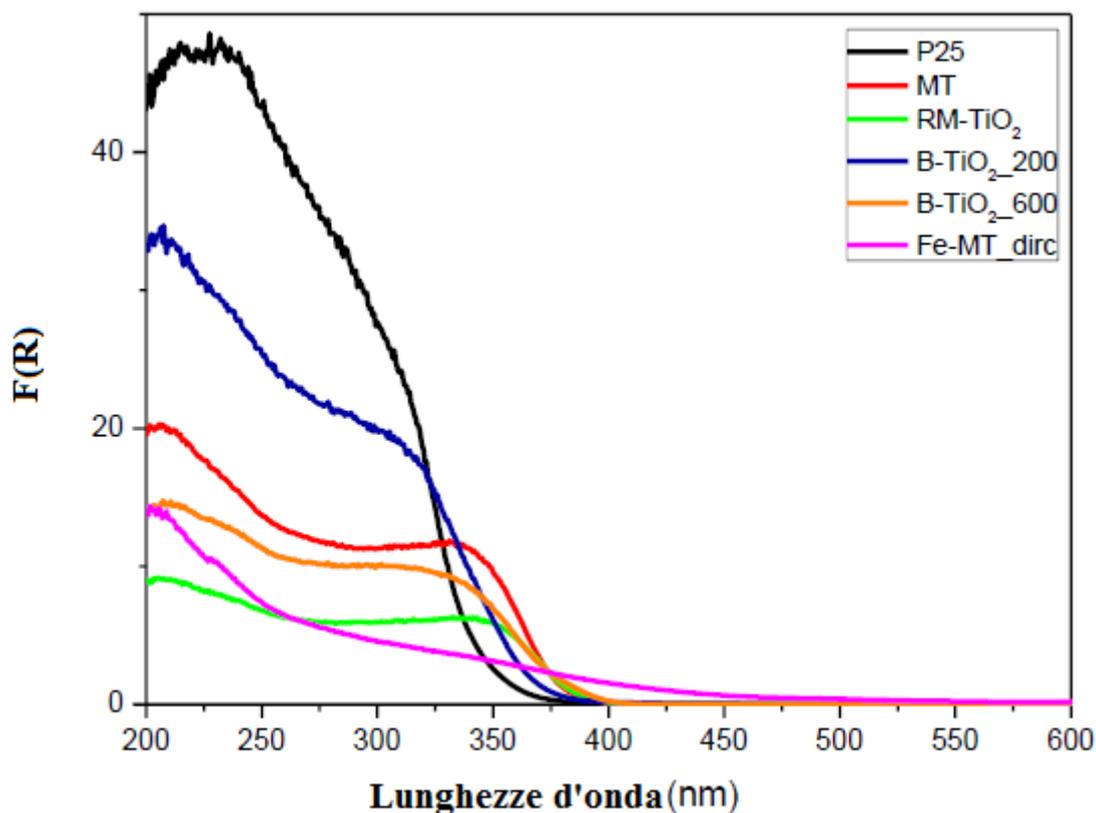


Figura 51 Spettri DR-UV dei campioni sintetizzati

Catalizzatori	Band gap (indiretto eV)	Band gap (diretto eV)
P25	3.28	3.51
MT	3.23	3.35
RM-TiO ₂	3.15	3.29
B-TiO ₂ _200	3.38	3.57
B-TiO ₂ _600	3.22	3.36
Fe-MT_dirc	2.3	-

Tabella 1 Energie di band gap diretto ed indiretto per ciascun catalizzatore

I catalizzatori contenenti fasi pure presentano un'energia di band gap maggiore (anatasio=3.2 eV; rutilo=3.0 eV, brookite= 3.1-3.4 eV) rispetto ai catalizzatori dopati (Fe-MT_dirc=2.3 eV).

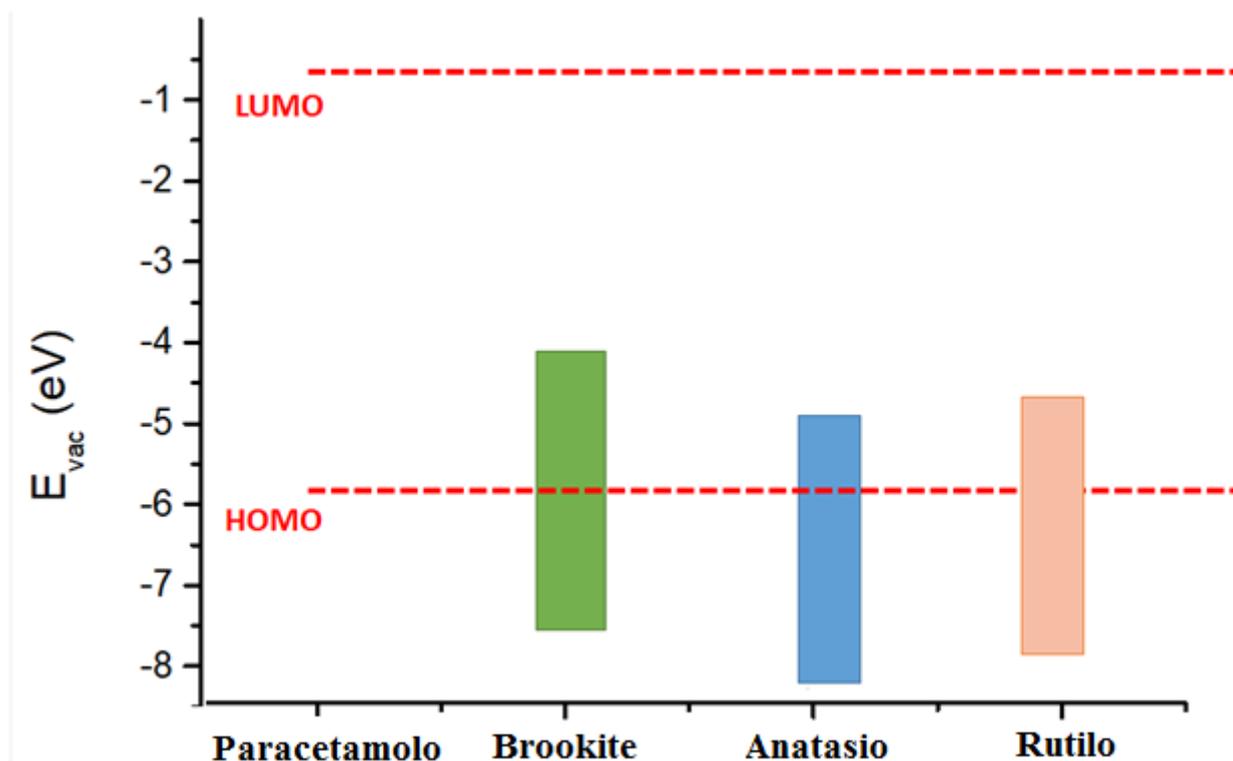


Figura 52 Livelli degli orbitali molecolari (HOMO) e (LUMO) del paracetamolo e bang gap energetici delle fasi polimorfe

Dall'analisi del grafico che riporta i livelli degli orbitali molecolari (HOMO e LUMO) del paracetamolo (ricavati dalla tabella seguente) e le posizioni assolute dei band gap energetici delle tre fasi polimorfe, il comportamento dei catalizzatori che se ne deduce è fortemente ossidante.

(Karnica Srivastava¹, Manishkumar R. Shimpi, Anubha Srivastava, Poonam Tandon, Kirti Sinha and Sitaram P. Velaga). I catalizzatori, che presentano una struttura polimorfa, andrebbero quindi ad ossidare la molecola di paracetamolo. Si può infatti osservare che le bande di valenza delle tre fasi (anatasio, brookite, rutilo) si trovano sempre al di sotto del livello "HOMO", favorendo la generazione di radicali ossidrilici OH \cdot a opera delle buche fotogenerate. Non si rileva mai nel caso della molecola di paracetamolo il superamento della soglia di "LUMO". Tale superamento avrebbe

invece promosso una riduzione della molecola di paracetamolo a opera degli elettroni transitanti dalla banda di valenza alla banda di conduzione.

(Francesca S. Freyria, Nicola Blangetti, Serena Esposito, Roberto Nasi, Marco Armandi, Vincenzo Annelio, Barbara Bonelli). Tale conclusione andrebbe ad avvalorare il risultato delle prove sperimentali condotte, nelle quali il comportamento dei fotocatalizzatori che si osserva é appunto quello di ossidazione nei confronti della molecola di paracetamolo.

Molecole	E_H (eV)	E_L (eV)	$E_L - E_H$ (eV)	χ (eV)	μ (eV)	η (eV)	S (eV)	ω (eV)	ΔN_{max}
PRA-OXA dimero+ 2OXA	-5.8330	-3.3418	2.4912	4.5874	-4.5874	1.2456	0.4014	8.4475	3.6829
PRA-OXA monomero	-6.3119	-1.3630	4.9489	3.8375	-3.8375	2.4745	0.2021	2.9756	1.5508
paracetamolo monomero	-5.9193	-0.6887	5.2306	3.3040	-3.3040	2.6153	0.1912	2.0870	1.2633
acido ossalico monomero	-7.8589	-2.1176	5.7413	4.9883	-4.9883	2.8707	0.1742	4.3339	1.7376

Figura 53 Valori di energia degli orbitali molecolari del paracetamolo (E_{HOMO} , E_{LUMO}) (Karnica Srivastava¹, Manishkumar R. Shimpi, Anubha Srivastava, Poonam Tandon, Kirti Sinha and Sitaram P. Velaga)

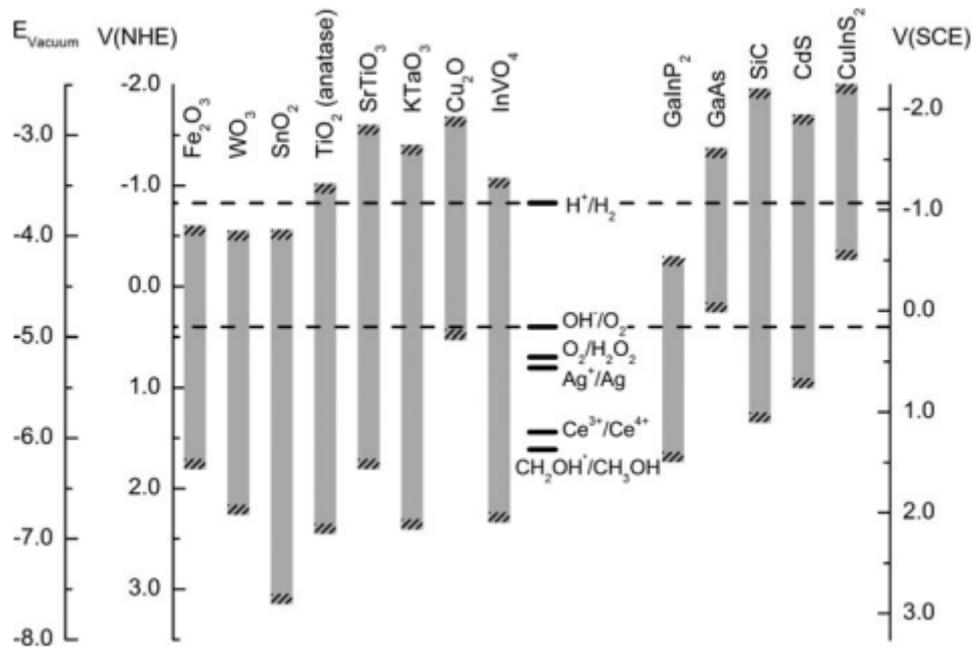


Figura 54 Posizione delle bande di alcuni semiconduttori a pH 14 e valori di potenziali di riduzione (Karnica Srivastava¹, Manishkumar R. Shimpi, Anubha Srivastava, Poonam Tandon, Kirti Sinha and Sitaram P. Velaga)

La conoscenza della posizione delle bande in prossimità della superficie é molto utile in quanto determina il potenziale massimo di riduzione e ossidazione degli elettroni e delle lacune fotogenerate nel semiconduttore. Il diagramma mostrato in Figura 54 vale per una soluzione con pH 14.

13 DISCUSSIONE PROVE SPERIMENTALI

Le prove sperimentali sono state condotte seguendo sei diverse modalità sperimentali:

- Concentrazione di fotocatalizzatore pari ad 1 g/L
- Variazione della concentrazione di fotocatalizzatore, con normalizzazione rispetto all'area superficiale del fotocatalizzatore B1600 (1.55 m²), avente l'area superficiale minima tra quelli studiati.
- Variazione della concentrazione di fotocatalizzatore, con normalizzazione rispetto all'area superficiale del fotocatalizzatore B1200 (10.35 m²), avente l'area superficiale massima tra quelli studiati.
- Variazione della concentrazione di fotocatalizzatore, con normalizzazione rispetto alla quantità di anatasio presente (1.38 g/L).
- Prove con miscela meccanica rutilo/anatasio, per valutare l'effetto di eterogiunzioni sull'attività fotocatalitica.
- Variazione del pH.

13.1 Concentrazione di fotocatalizzatore pari a 1 g/L

Il primo gruppo di prove è stato condotto optando per una concentrazione di fotocatalizzatore pari a 1 g/L (concentrazione generalmente prescelta in letteratura per condurre questo tipo prove sperimentali). Nella Figura 55 sono riportate le curve C/C_0 che mostrano andamenti diversi al variare del fotocatalizzatore. In particolare, il campione FeTiO_2 mostra un andamento lineare indicativo di una cinetica di ordine zero, mentre per gli altri fotocatalizzatori si osservano andamenti riconducibili ad una cinetica di primo ordine. Per questi ultimi è riportata la linearizzazione per confermare la cinetica di primo ordine. Di conseguenza, i tempi di dimezzamento riportati nella Tabella 2 sono stati calcolati tenendo conto di tali andamenti. Il tempo di dimezzamento del campione B1200 non è riportato nella Tabella 2 poiché la curva C/C_0 ha un andamento peculiare che verrà analizzato in seguito.

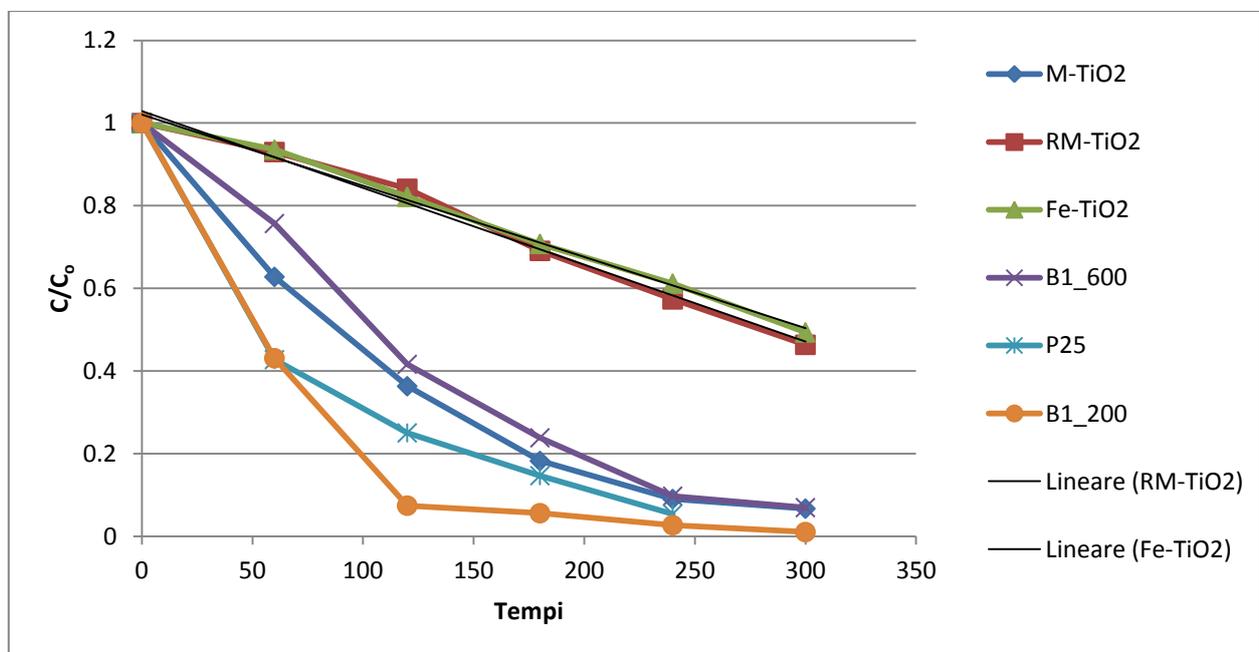


Figura 55 Andamenti (C/C_0) nel tempo in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo per i fotocatalizzatori studiati

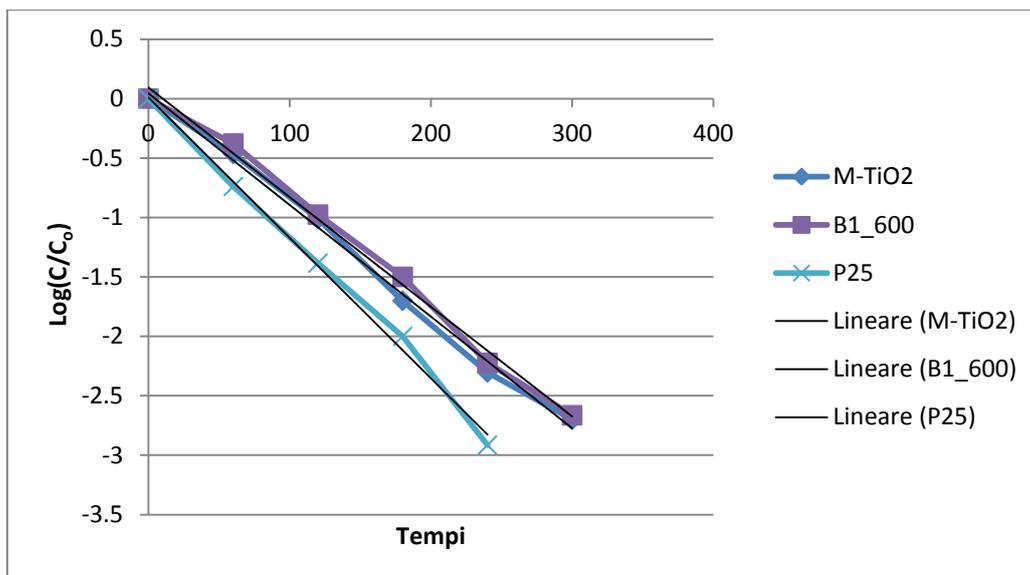


Figura 56 Linearizzazione Log (C/C_0) per i fotocatalizzatori M-TiO₂, B1600 e P25

Catalizzatori	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
FeTiO ₂ (1g/L)	2.7	-	50.9
RM-TiO ₂ (1g/L)	2.8	-	54.7
B1_600 (1g/L)	-	1.1	94.4
P25 (1g/L)	-	0.9	94.8
M-TiO ₂ (1g/L)	-	1.1	94.7
B1_200 (1g/L)	0.6	-	98.1

Tabella 2 Tempi di dimezzamento (h) del paracetamolo in presenza di FeTiO₂, RM- TiO₂, B1_600, P25 e M-TiO₂

L'andamento (C/C_0) della B1200 nel tempo risulta essere una spezzata, caratterizzata da due tratti aventi pendenze diverse. Risulta ragionevole calcolare la cinetica di degradazione associata al primo tratto di spezzata, dalla quale è possibile ricavare un tempo di dimezzamento del paracetamolo di 0.6 ore. La B1200 risulta, per queste specifiche condizioni sperimentali, il fotocatalizzatore più efficace. La discontinuità si osserva dopo due ore di illuminazione, in corrispondenza della comparsa di una banda a $\lambda = 206$ nm, che in base alla letteratura, può essere assegnata ad un sottoprodotto della degradazione del paracetamolo (1,2,4-triidrossibenzene).

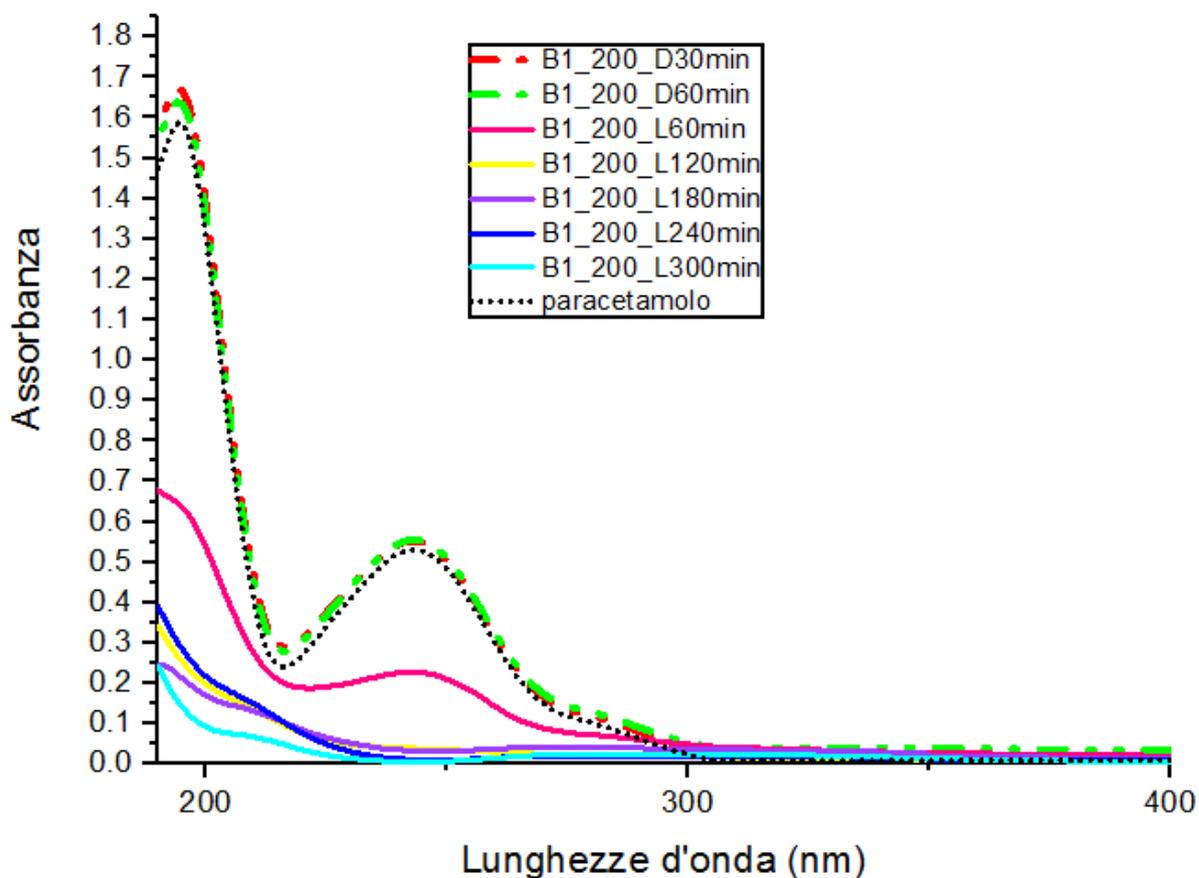


Figura 57 Spettri di assorbimento del paracetamolo in presenza della B1200 (1 g/L)

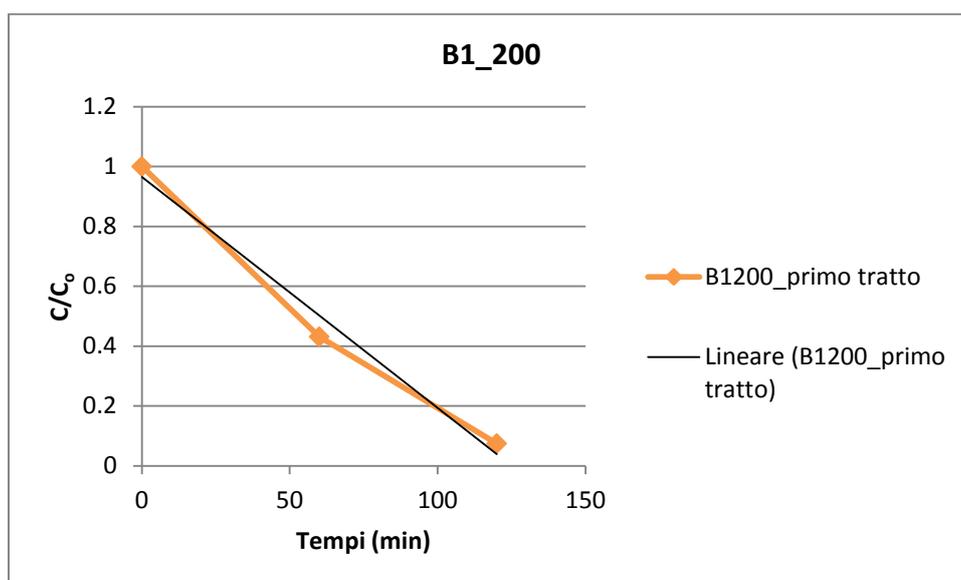


Figura 58 Andamento (C/C_0) nel tempo in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo in presenza di B1200 (primo tratto)

13.2 **Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatori con normalizzazione rispetto alla minima superficie esposta (1.55 m²)**

Conoscendo l'area specifica superficiale (ssa) di ciascuna polvere (riportata nel Capitolo "Caratterizzazione delle polveri") si è optato per effettuare altre prove normalizzando rispetto all'area specifica più bassa tra i fotocatalizzatori studiati, la titania B1600 che presenta una ssa minima, pari a 31 m²/g. Considerando che, nelle precedenti prove, si sono utilizzati 50 mg di catalizzatore in 50 ml di soluzione (1 g/L), i m² fotoattivi complessivamente disponibili a cui si fa riferimento sono 1.55 m². Si sono pertanto utilizzate quantità di polvere tali da garantire circa la stessa area superficiale fotoattiva con tutti i fotocatalizzatori studiati. L'obiettivo della normalizzazione è confrontare l'attività fotocatalitica delle polveri a parità di area superficiale (1.55 m²) e non più a parità di massa (1g/L), poiché quello studiato è un fenomeno essenzialmente superficiale. Viene valutato in questo modo il comportamento fotocatalitico della superficie in termini di efficacia di degradazione. Andare incontro all'esigenza di diminuzione dell'area superficiale comporta la diminuzione della quantità di polvere effettivamente prelevata. Durante le prove abbiamo osservato che il vantaggio di utilizzare meno catalizzatore è quello di ottenere una migliore dispersione della polvere stessa, evitando così di incorrere nella formazione di aggregati. Con l'eccezione della P25 (discussa in seguito), tutti i campioni mostrano un andamento C/C₀ lineare indicativo di una cinetica di ordine zero da cui sono stati ricavati i tempi di dimezzamento riportati nella tabella 3. Nel caso della P25 è riportato un tempo di dimezzamento relativo ad una cinetica di ordine uno: le figure 60 (a) e (b) riportano per quest'ultima polvere l'andamento C/C₀ e la relativa linearizzazione rispettivamente.

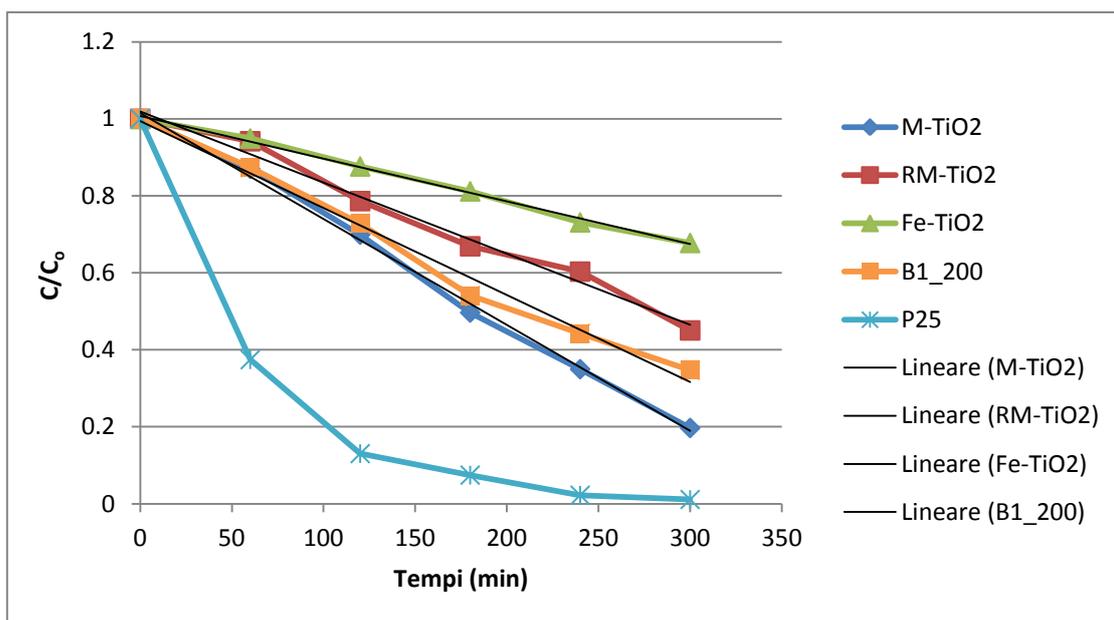


Figura 59 Andamento (C/C_0) nel tempo in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo per ciascun fotocatalizzatore utilizzato

Catalizzatori	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
M-TiO ₂ (0.2 g/L)	1.6	-	81.5
B1_200 (0.14 g/L)	1.8	-	66
FeTiO ₂ (0.25 g/L)	3.8	-	33.3
RM-TiO ₂ (0.44 g/L)	2.4	-	55.8
P25 (0.61 g/L)	-	0.7	98.9

Tabella 3 Tempi di dimezzamento del paracetamolo in presenza di M-TiO₂, B1_200, FeTiO₂, RM-TiO₂, P25.

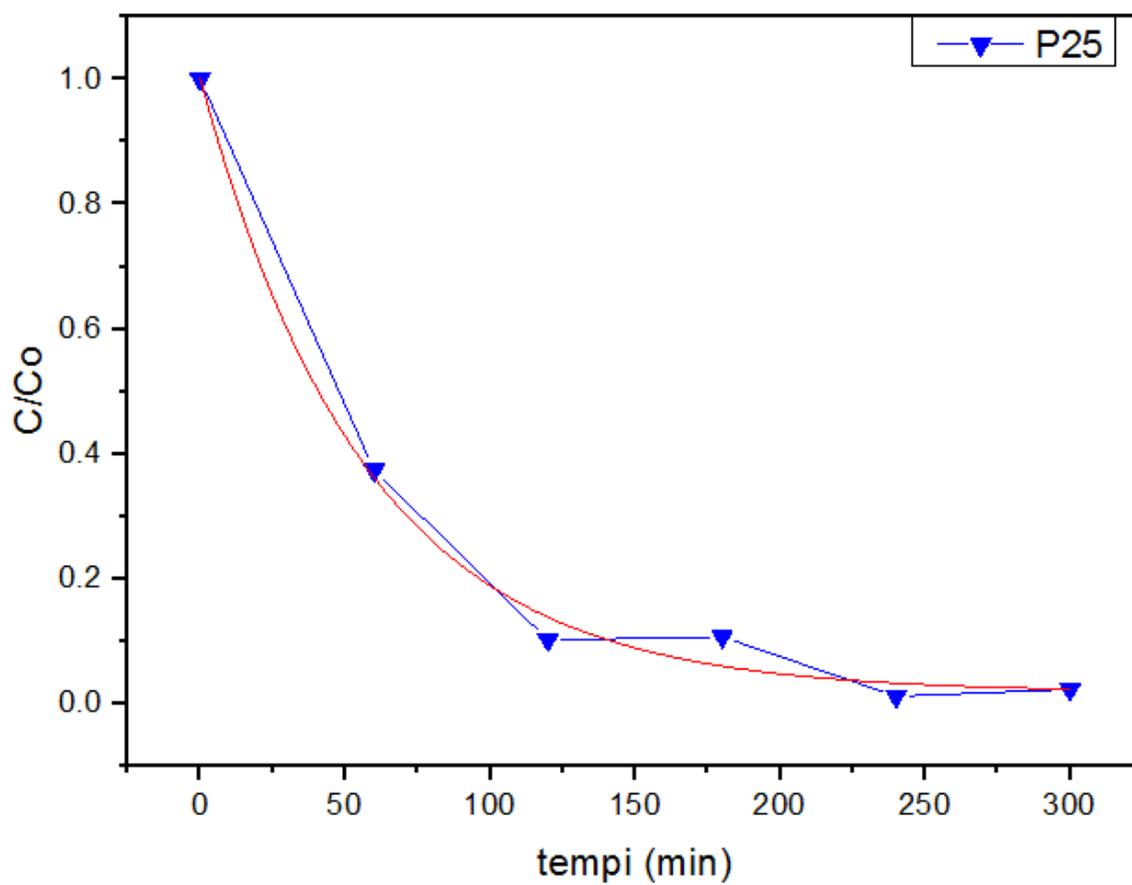


Figura 60 Andamento (C/C_0) nel tempo in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda = 243$ nm dello spettro del paracetamolo in presenza della P25 (a)

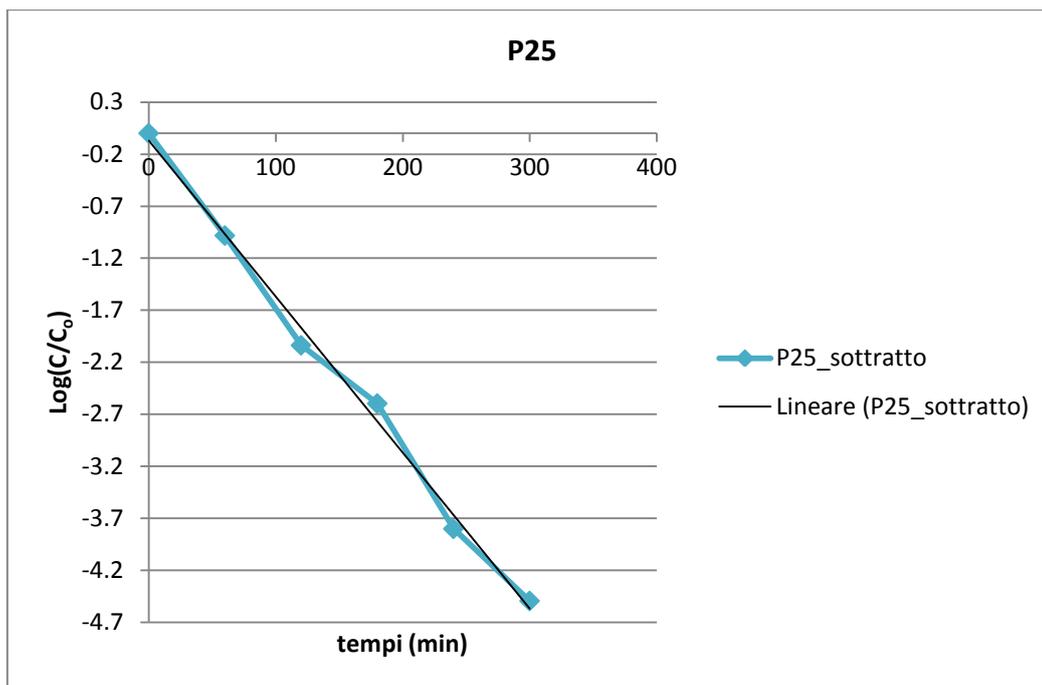


Figura 61 Linearizzazione Log (C/C₀) (b)

13.3 Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatore con normalizzazione rispetto alla massima superficie esposta (10.35 m²).

Normalizzare le quantità di fotocatalizzatore rispetto alla massima superficie esposta significa prendere come riferimento l'area superficiale specifica della polvere B1200 (207 m²/g). Poichè nel primo set di prove si sono utilizzati 50 mg di catalizzatore in 50 ml di soluzione (1 g/L), i m² fotoattivi teoricamente disponibili teorici a cui si fa riferimento sono 10.35 m². Si sono pertanto utilizzate delle quantità di polvere tali da garantire quell'area superficiale. L'obiettivo della normalizzazione è confrontare le polveri a parità di area superficiale (10.35 m²) e non più a parità di massa (1 g/L). Viene nuovamente valutato il comportamento fotocatalitico della superficie in termini di efficacia di degradazione. La polvere M-TiO₂ si dimostra la più efficiente in questi termini. Verranno per questo motivo descritte nei capitoli seguenti una serie di prove svolte utilizzando i fotocatalizzatori a parità di quantità di anatasio (1.38 g/L). La titania RM-TiO₂ mostra un andamento riconducibile ad

una cinetica di ordine zero, mentre negli altri casi si osserva una cinetica del primo ordine (tabella 4). Nel caso della B1600 risulta evidente un fenomeno di adsorbimento nella prima ora, in condizioni di assenza di illuminazione, non riscontrabile per gli altri campioni. Purtroppo non è stato possibile ricavare la cinetica per la polvere Degussa P25 dal momento che, data la quantità di polvere utilizzata (4.14 g/L), gli spettri UV-Vis mostravano unitamente agli spettri del paracetamolo, l'assorbimento dovuto alle particelle di titania sospese. Viene inoltre riportato lo spettro del paracetamolo in assenza di fotocatalizzatore.

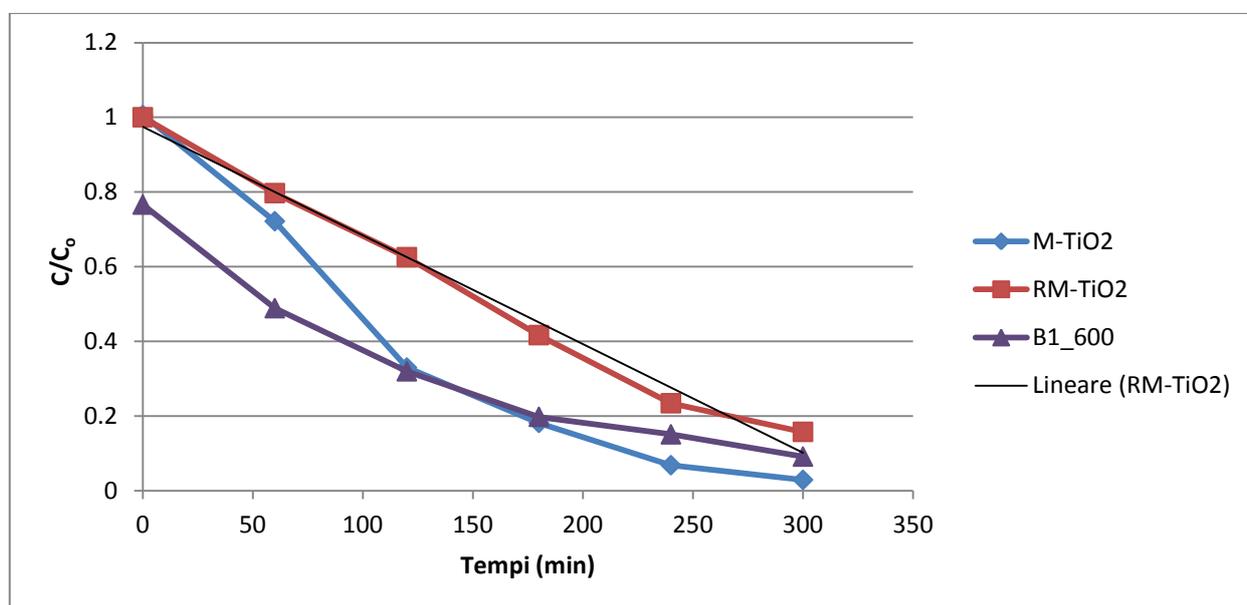


Figura 62 Andamento (C/C_0) nel tempo in corrispondenza della lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo per i fotocatalizzatori utilizzati

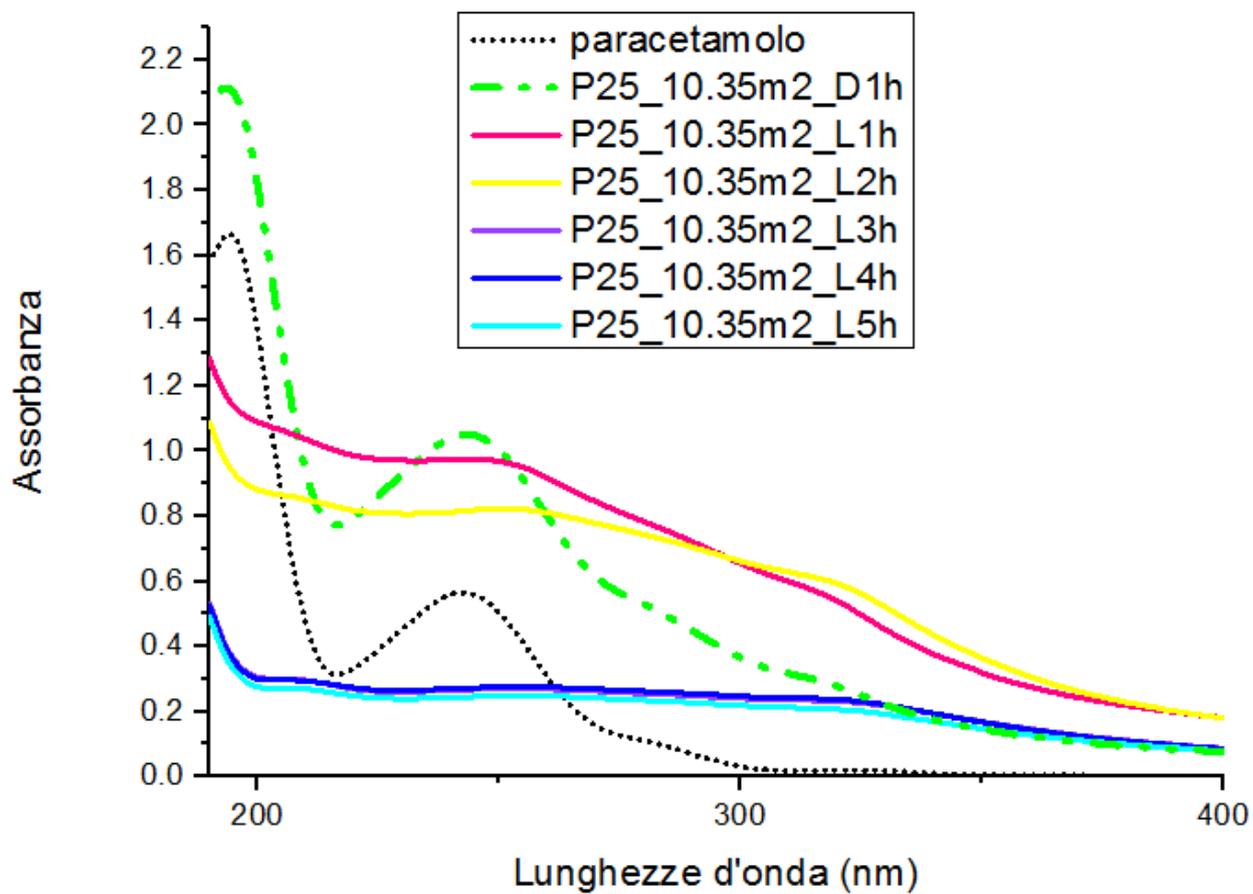


Figura 63 Spettri UV-Vis relativi alla soluzione di paracetamolo in presenza della P25 (4.14 g/L)

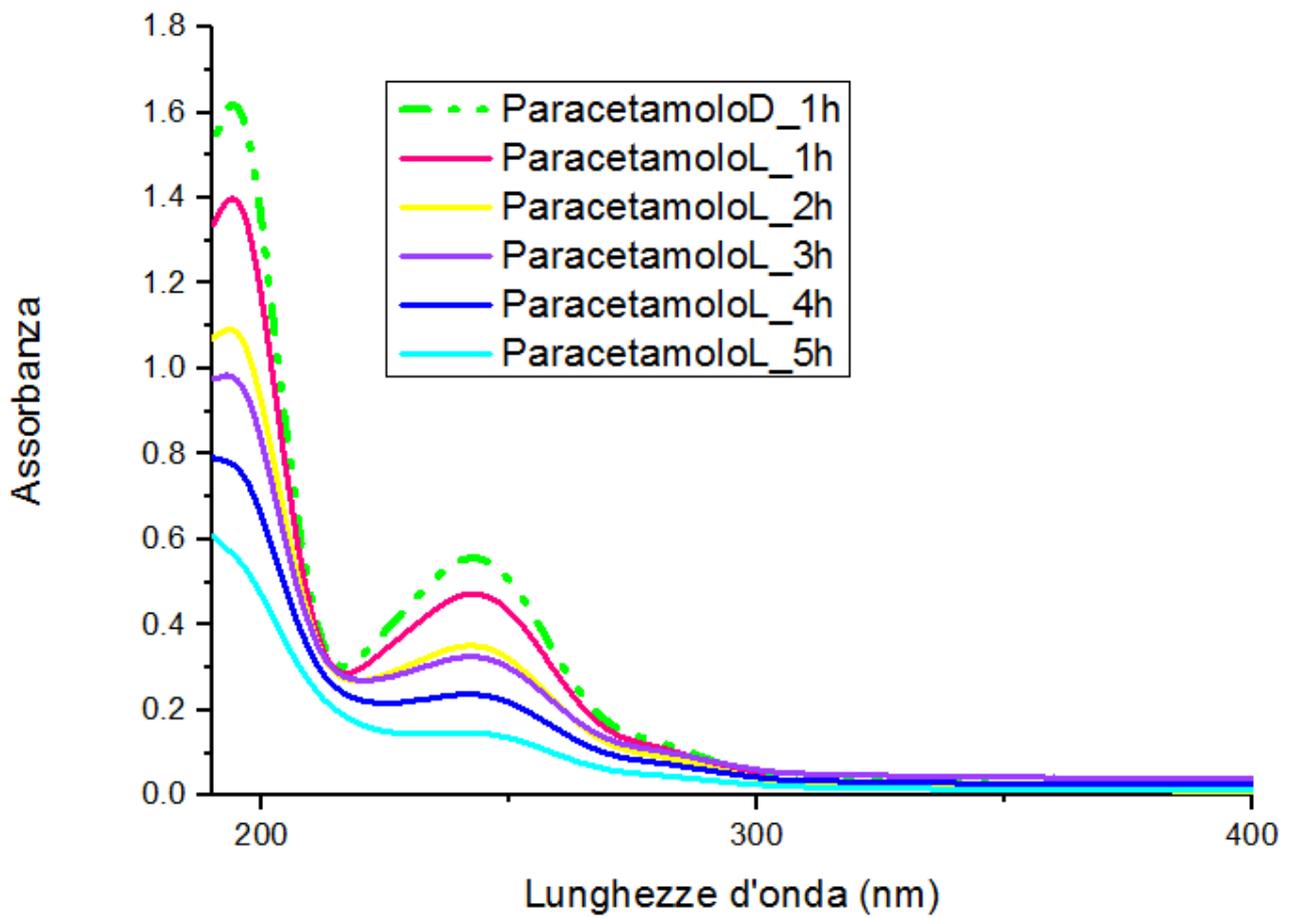


Figura 64 Spettro di assorbimento del paracetamolo ($5.67 \cdot 10^{-5}$ M) in assenza di fotocatalizzatore.

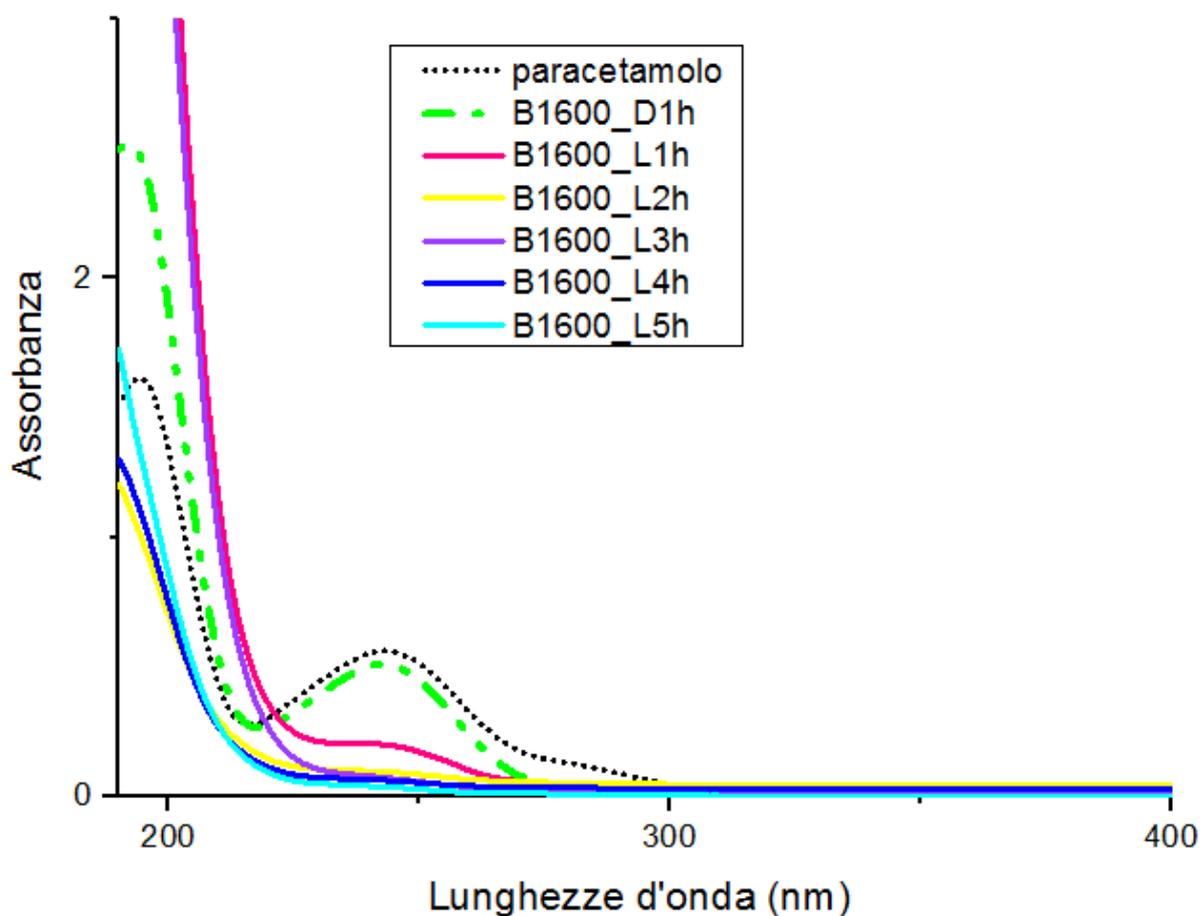


Figura 65 Spettro di assorbimento del paracetamolo in presenza della B1600 con evidenza dell'adsorbimento durante la prima ora di prova in assenza di illuminazione

Catalizzatori	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
M-TiO ₂ (1.38 g/L)	-	0.8	98.2
B1_600 (6.6 g/L)	-	1.5	93
RM-TiO ₂ (2.9 g/L)	1.6	-	84.6

Tabella 4 Tempi di dimezzamento del paracetamolo in presenza della M-TiO₂, B1_600 e RM-TiO₂

13.4 **Variazione della concentrazione dei fotocatalizzatori con normalizzazione rispetto alla stessa quantità di fase anatasio (1.38 g/L)**

Confrontando il comportamento fotocatalitico delle polveri, nelle prove eseguite precedentemente, si osserva un netto vantaggio nell'efficacia di degradazione attribuibile alla titania M-TiO₂ in una concentrazione pari a 1.38 g/L (ssa pari a 10.35 m²). La polvere M-TiO₂ è costituita al 100% da anatasio, ma differisce dall'anatasio commerciale per la sua mesoporosità, proprietà acquisita grazie al metodo di sintesi utilizzato. Normalizzare rispetto a 1.38 g/L di anatasio significa prelevare una quantità tale di fotocatalizzatore che contenga 0.069 g di anatasio in 50 mL di soluzione. In questo modo, a parità di concentrazione di anatasio, vengono valutati i vantaggi che risultano dalla mesoporosità della superficie per la titania M-TiO₂.

Viene inoltre valutato se la compresenza di altre fasi polimorfe (rutilo e brookite) nelle polveri B1200, B1600 e Degussa P25 possa effettivamente incrementare l'efficienza dell'attività fotocatalitica, dimostrando una possibile sinergia tra le fasi.

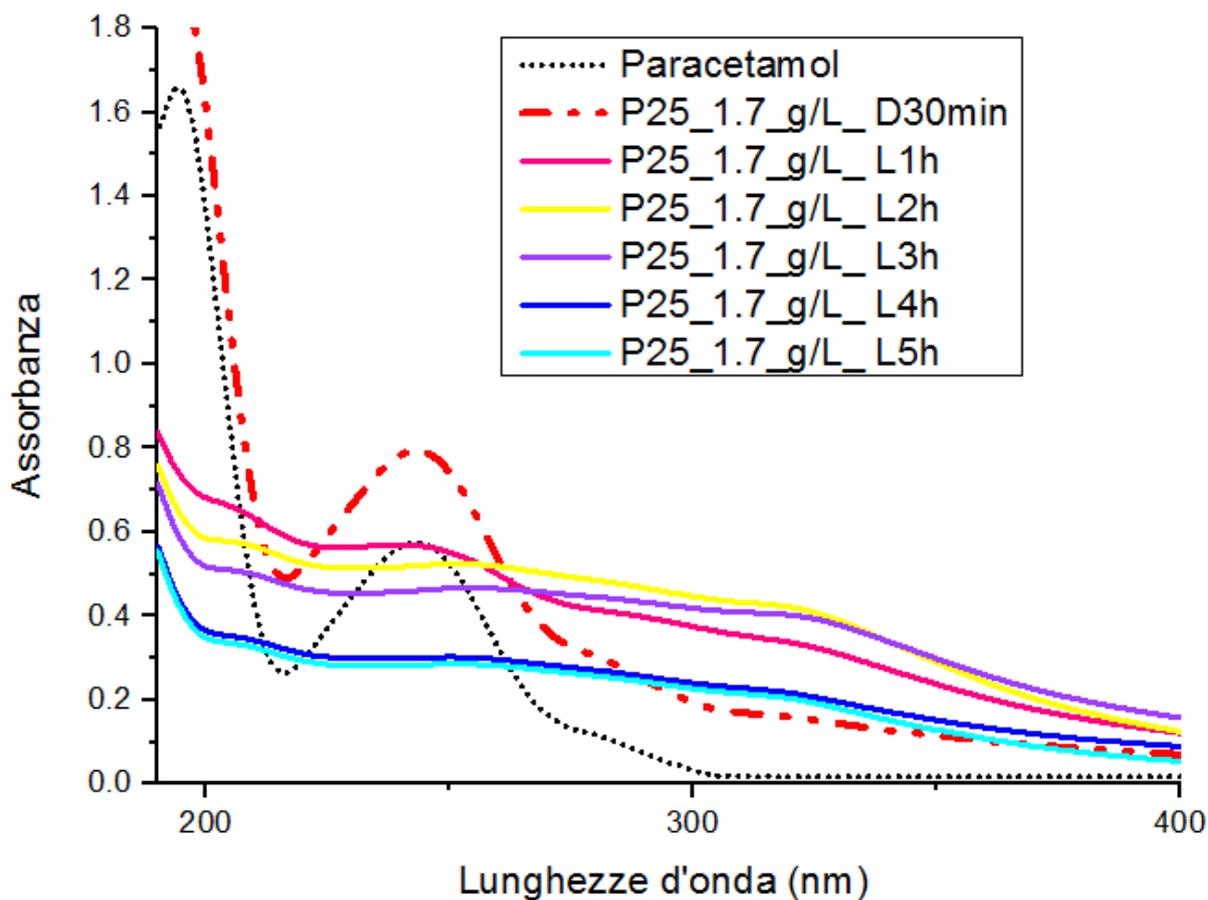


Figura 66 Spettro di assorbimento del paracetamolo unitamente all'assorbimento delle particelle di polvere P25 sospesa

La Figura 66 mostra che data la quantità di polvere utilizzata, gli spettri UV-Vis mostravano unitamente agli spettri del paracetamolo l'assorbimento dovuto alle particelle di titania sospese, per cui, in questa prova, non è stato possibile ricavare le curve cinetiche relative alla P25.

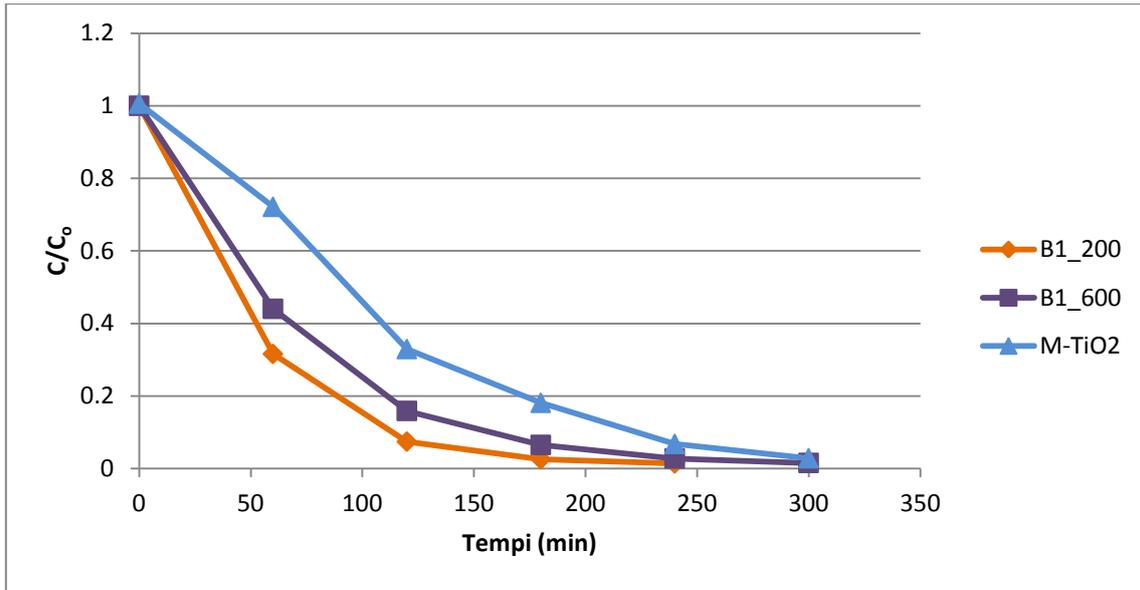


Figura 67 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo alla lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo in presenza di B1_200, B1_600 e M-TiO₂

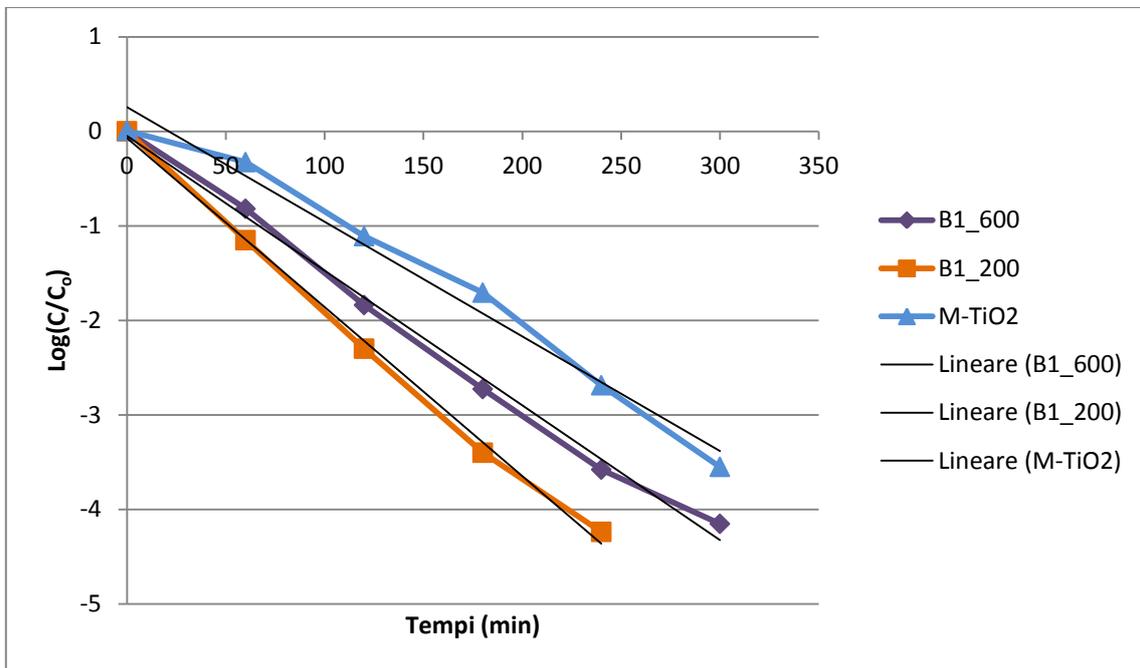


Figura 68 Linearizzazione $\text{Log}(C/C_0)$ per B1_200, B1_600 e M-TiO₂

Catalizzatori	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
B1_200 (1.78 g/L)	-	0.5	98.7
B1_600 (1.62 g/L)	-	0.7	98.5
M-TiO ₂ (1.38 g/L)	-	0.8	98.2

Tabella 5 Tempi di dimezzamento del paracetamolo in presenza di B1_200, di B1_600 e di M-TiO₂

13.5 Degradazione fotocatalitica del paracetamolo in presenza di una miscela meccanica anatasio/rutilo

La prova è stata condotta per dimostrare la sinergia tra le fasi polimorfe nel diossido di titanio Degussa P25. La compresenza della due fasi costituenti la Degussa P25 promuove l'attività fotocatalitica: il trasferimento degli elettroni fotoeccitati e delle buche tra le particelle interconnesse di anatasio e rutilo favorisce infatti la separazione delle cariche e incrementa l'efficienza di utilizzazione delle coppie buca-elettrone fotogenerate. Lo scopo della prova è studiare il comportamento fotocatalitico della miscela "meccanicamente" ottenuta mischiando semplicemente tra loro (senza alcun trattamento) le polveri commerciali di anatasio e rutilo, rispettando le percentuali di composizione della Degussa P25 (75% anatasio, 25% rutilo). Dapprima è stata condotta una prova con il solo anatasio commerciale, poi con il solo rutilo commerciale, con la finalità di valutare il comportamento fotocatalitico delle singole polveri. Successivamente è stata ottenuta la miscela di cui sopra, che ha dato evidenza di come la metodologia di sintesi della polvere influenzi in maniera importante sia la composizione cristallina del fotocatalizzatore, sia il grado di interconnessione tra le fasi costituenti, condizionando infine l'efficienza di degradazione. E' stata provata in questo caso l'assenza di interconnessione (eterogiunzione) tra le fasi polimorfe, dimostrando al contrario l'effettiva presenza di un effetto sinergico tra anatasio e rutilo all'interno di Ti O₂ Degussa P25 (commerciale). (D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, C. Thurnauer, 2003). Confrontando tra loro gli spettri di assorbanza della Degussa P25 e della miscela meccanica non

vengono rintracciate similitudini. Questo si traduce in un differente comportamento fotocatalitico della miscela meccanica (Fig.) se confrontato con quello della Degussa P25.

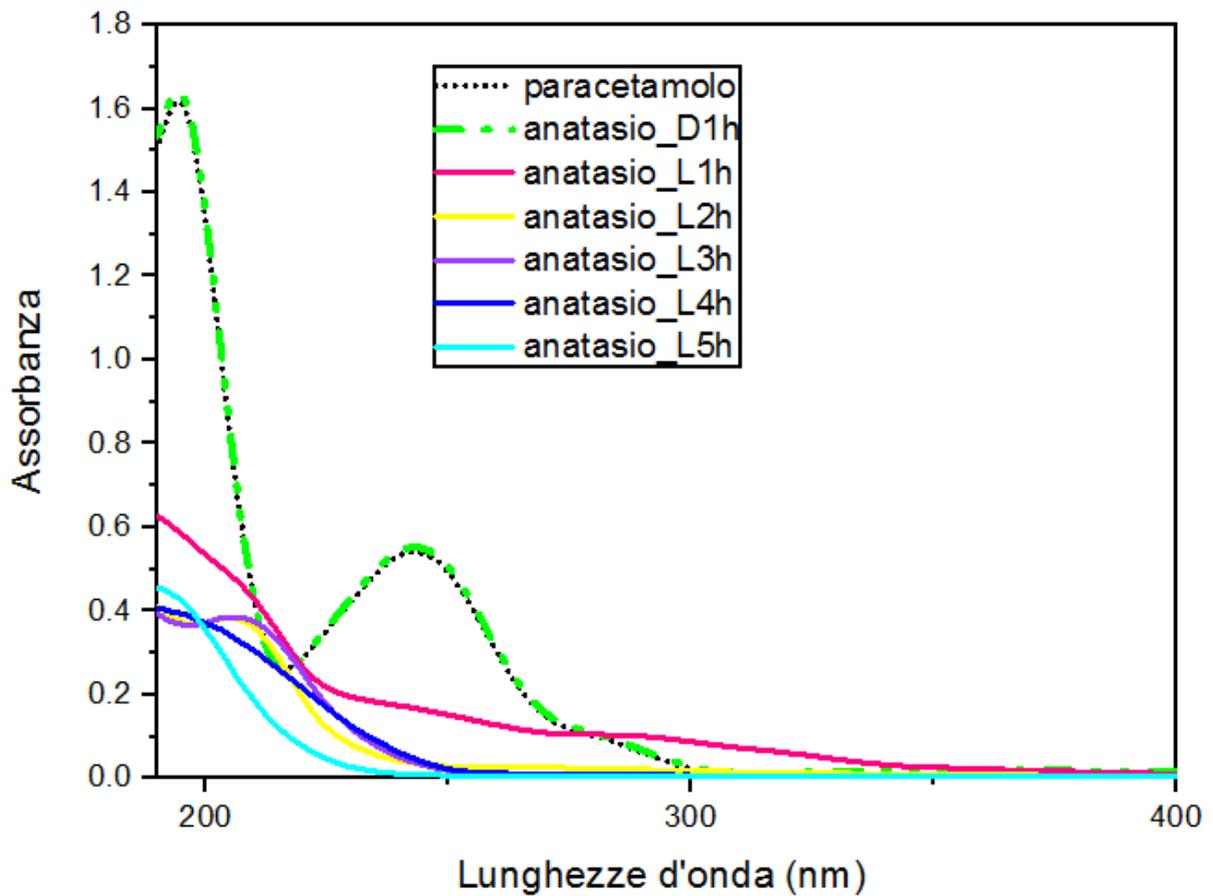


Figura 69 Spettro di assorbimento UV-Vis del paracetamolo in presenza dell'anatasio commerciale

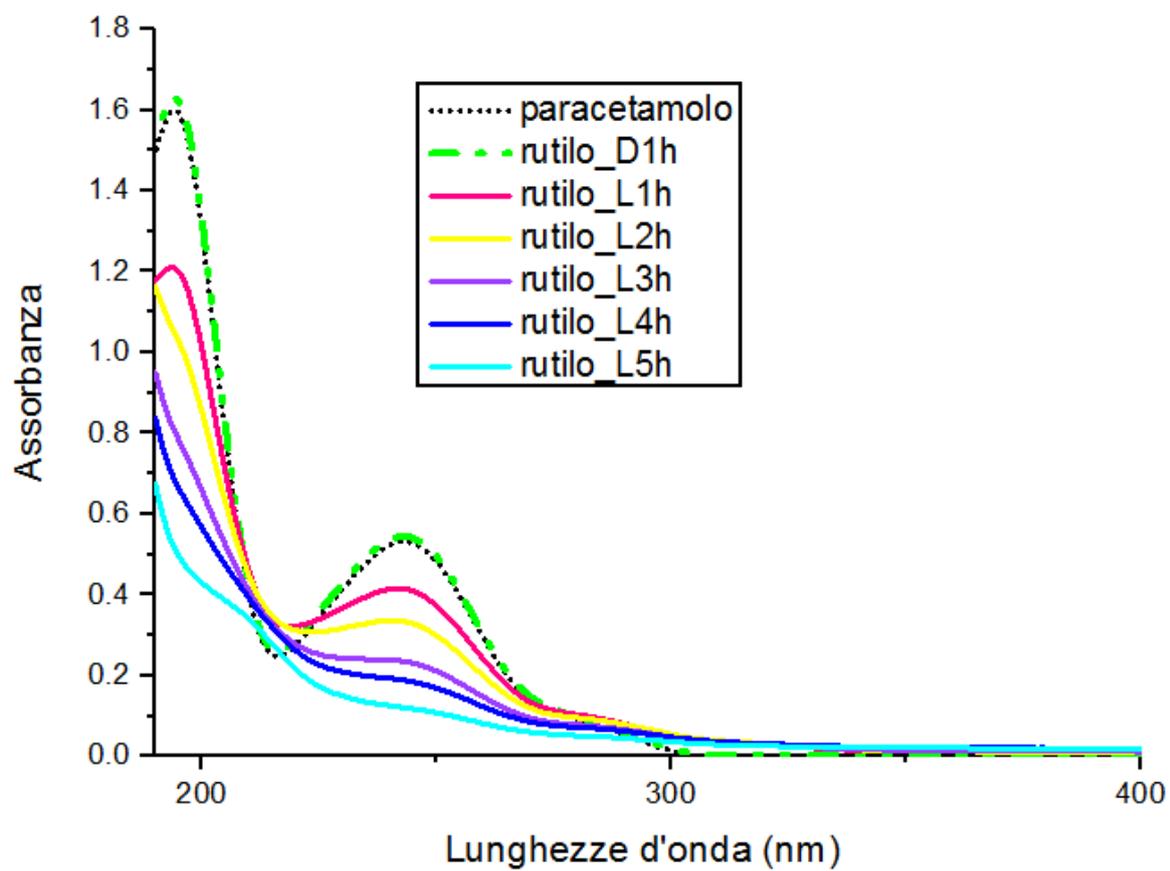


Figura 70 Spettro di assorbimento UV-Vis del paracetamolo in presenza del rutile commerciale

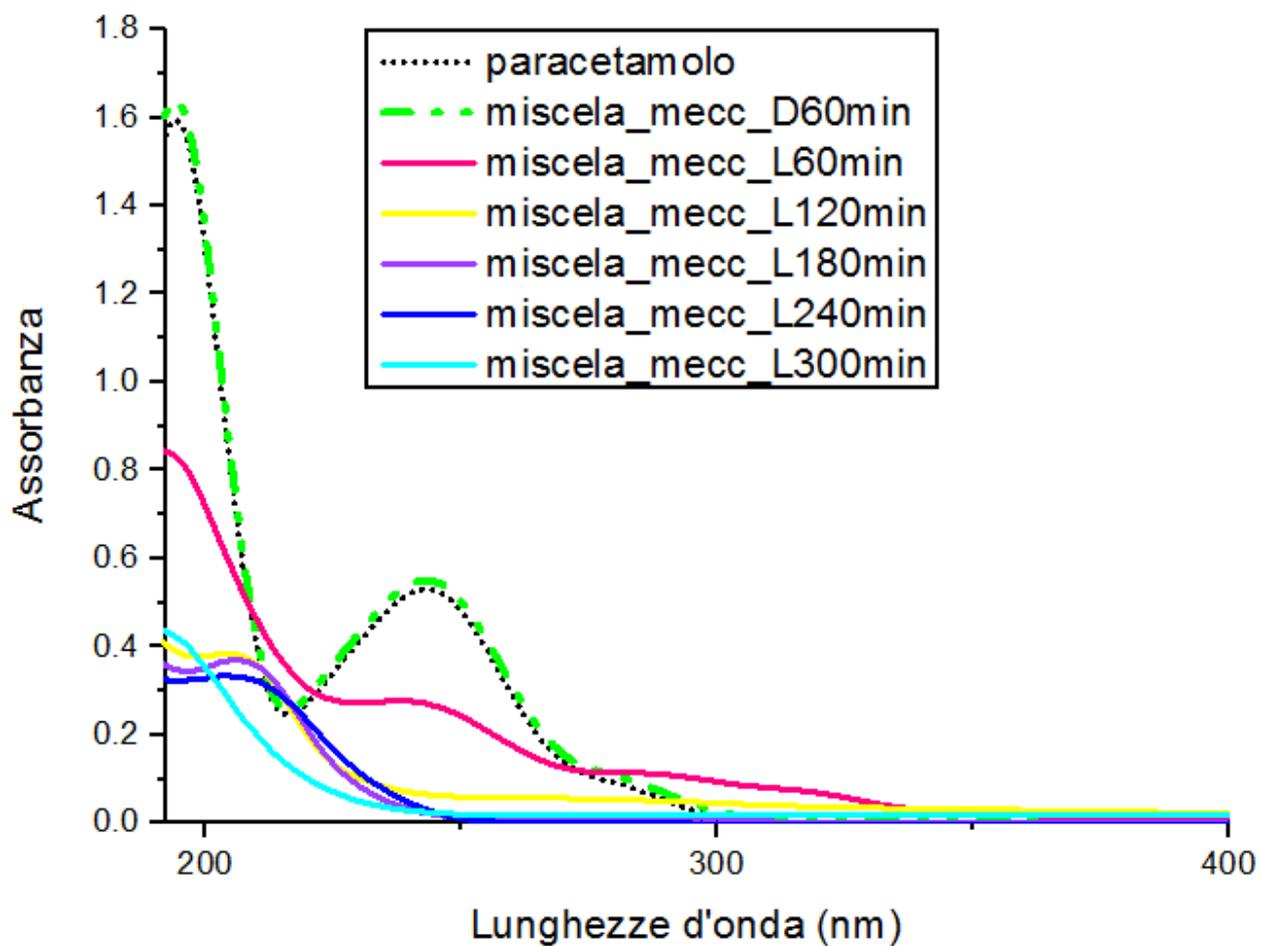


Figura 71 Spettro di assorbimento UV-Vis del paracetamolo in presenza della miscela meccanica

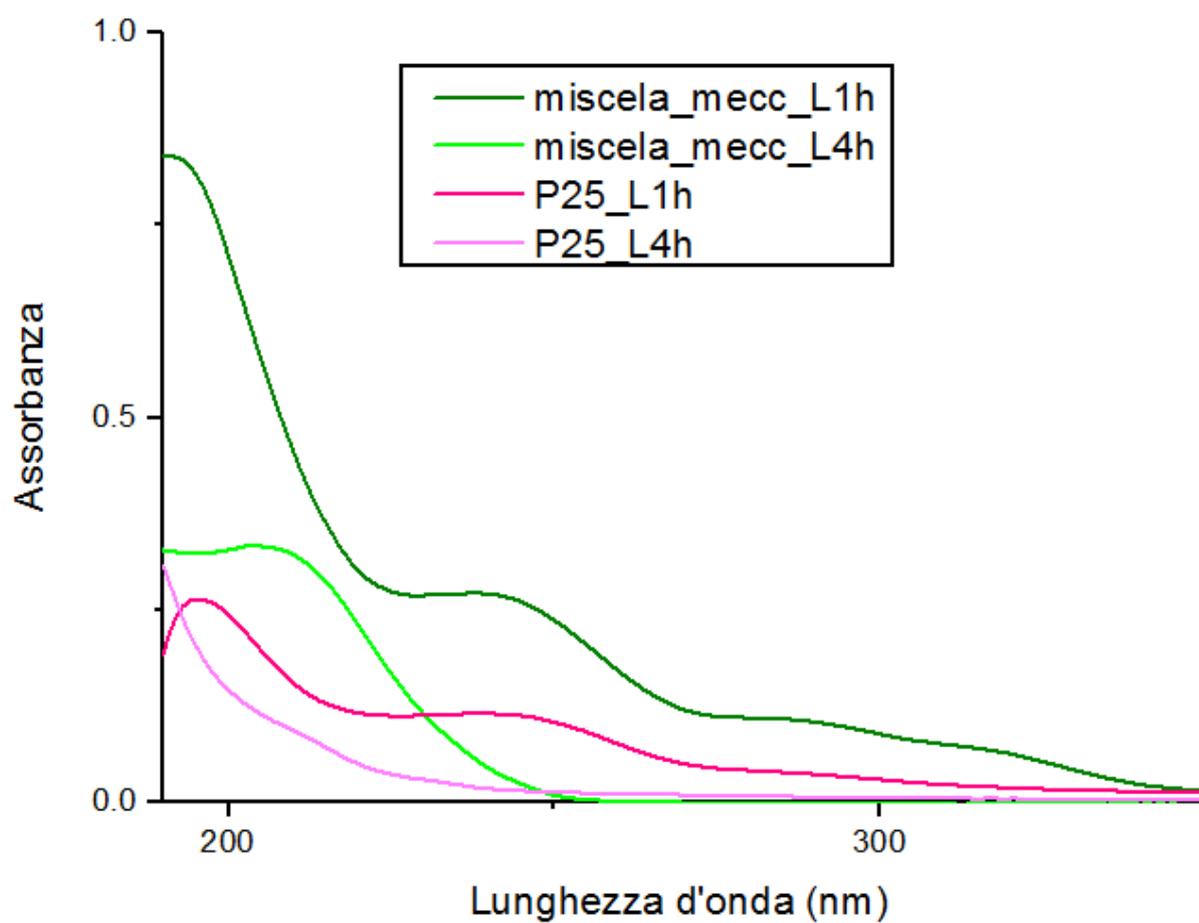


Figura 72 Spettri di assorbimento UV-Vis del paracetamolo (a 1h e a 4h) a contatto con la miscela meccanica (anatasio + rutilo) confrontati con quelli del paracetamolo a contatto con la polvere commerciale Degussa P25

Di seguito viene riportato il comportamento della Degussa P25 con lo scopo di sottolineare le differenze a livello di cinetica di degradazione tra la polvere commerciale e la miscela meccanica. Si evidenzia inoltre per la P25 un fenomeno di adsorbimento durante la prima ora di prova in assenza di illuminazione.

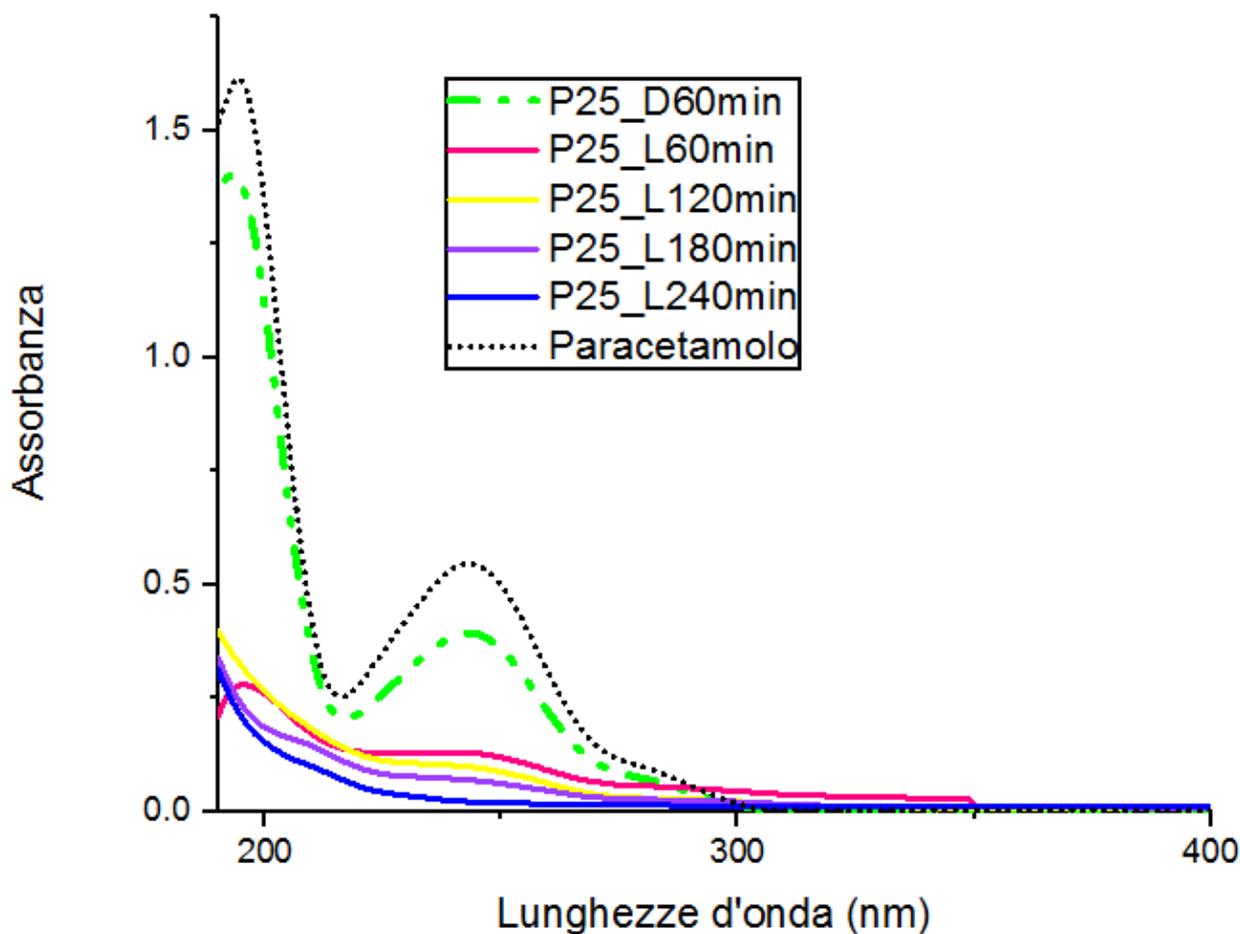


Figura 73 Spettro di assorbimento della polvere P25 (1 g/L)

La comparazione degli spettri ottenuti con la miscela meccanica con quelli ottenuti con l'anatasio puro commerciale non evidenzia particolari differenze, suggerendo quindi la totale assenza di sinergia tra le fasi polimorfe (anatasio e rutilo) all'interno della stessa miscela. La presenza di fasi diverse, semplicemente mescolate, non garantisce perciò la presenza di eterogiunzioni che possano stabilizzare la buca e l'elettrone, prolungando l'efficienza di degradazione. La presenza di

eterogiunzioni é stata invece dimostrata scientificamente nella Degussa P25 (B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D.Li, R.Abe).

13.6 Cinetica di degradazione del paracetamolo in presenza della miscela meccanica

La figura sottostante (fig.74), che riporta i valori delle concentrazioni (C/C_0) del paracetamolo, mostra un andamento caratterizzato da due tratti aventi pendenze nettamente differenti, con discontinuità al tempo $t=120$ min. Il cambio di pendenza nel grafico (C/C_0) è in generale indicativo di una variazione della cinetica del processo di degradazione, che potrebbe essere imputabile alla formazione di sottoprodotti di reazione, di cui si parlerà nel paragrafo seguente “Analisi dei sottoprodotti di degradazione”.

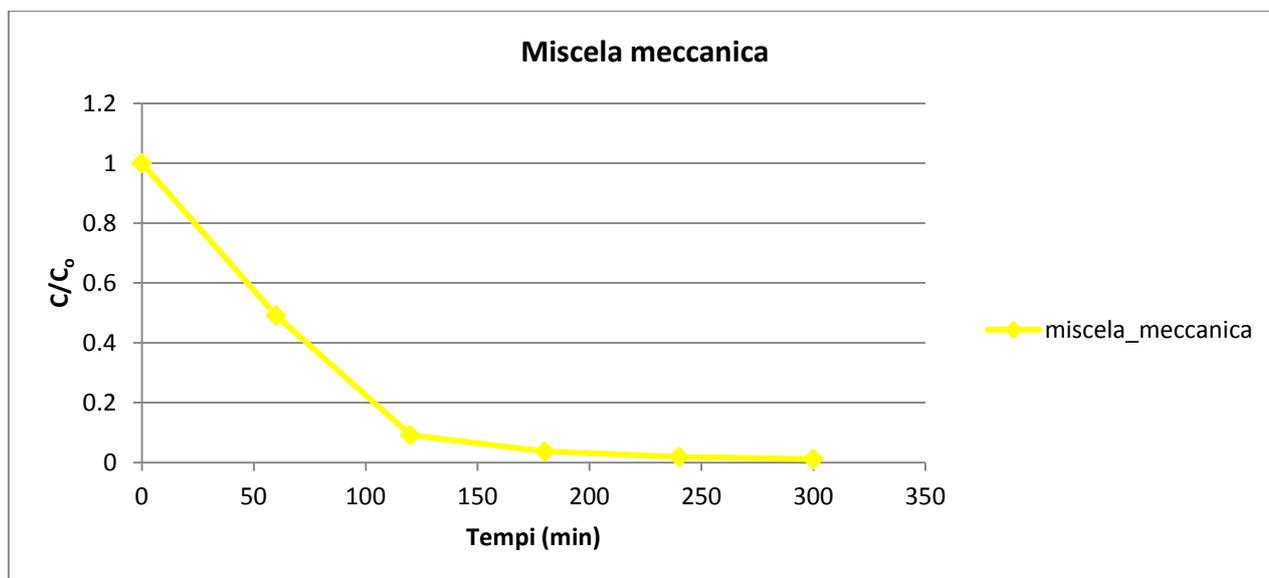


Figura 74 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo al picco a $\lambda=243$ nm del paracetamolo in presenza della miscela meccanica. Spezzata (a)

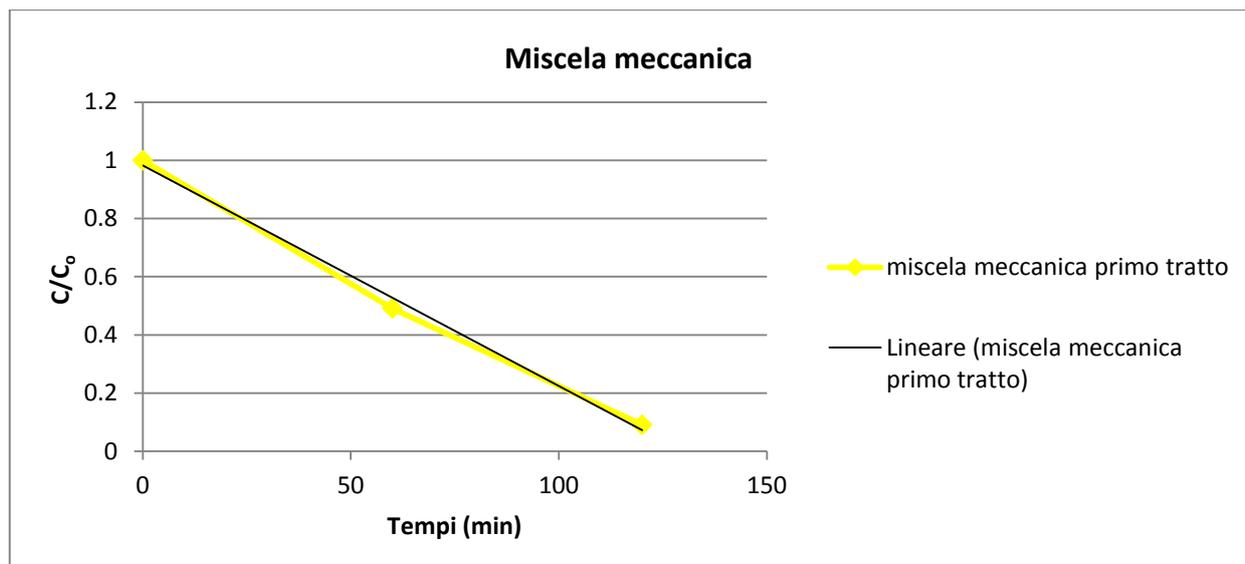


Figura 75 Andamento (C/C_0) relativo al primo tratto della spezzata (a)

t (min)		Assorbanza	C/C_0
0	D 1h	0.55	1
60	L 1h	0.27	0.49
120	L 2h	0.05	0.09
180	L 3h	0.02	0.03
240	L 4h	0.01	0.01
300	L 5h	0.006	0.01

Tabella 6 Valori di assorbanza e concentrazione nel tempo in corrispondenza del picco caratteristico del paracetamolo ($\lambda=243$ nm)

Dall'analisi del primo tratto della spezzata è possibile dedurre il tempo di dimezzamento relativo alla degradazione del paracetamolo nelle prime due ore di prova, che risulta essere pari a 36 minuti (cinetica di ordine zero).

Catalizzatore	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
Miscela meccanica (1 g/L)	0.6		90.9
Anatasio (1 g/L)	-	0.5	94.4
Rutilo (1 g/L)	-	2.1	77.8
P25 (1 g/L)	0.9	-	99.7

Tabella 7 Tempo di dimezzamento del paracetamolo in presenza della miscela meccanica e confronto con l'anatasio commerciale, il rutilo commerciale e la P25

13.7 Variazione del pH

Nei processi fotocatalitici, il pH spesso influenza la degradazione dei contaminati, sia in termini di velocità e grado di degradazione, sia in termini di prodotti della stessa. Il pH della soluzione può infatti influenzare l'adsorbimento dei contaminanti sulla superficie del fotocatalizzatore, le proprietà di carica superficiale di TiO_2 , la dimensione degli aggregati, la carica delle molecole organiche e la concentrazione dei radicali ossidrilici. L'efficienza di fotodegradazione è legata perciò alla formazione di prodotti intermedi di reazione del paracetamolo, alla presenza di cariche superficiali positive e negative sulla superficie di TiO_2 (in funzione del pH), alla presenza di cationi e anioni naturalmente presenti nella soluzione. Recenti studi hanno dimostrato che la quantità di paracetamolo adsorbita (q_e (mg/g)) sulla superficie della TiO_2 Degussa P25 aumenta all'aumentare del pH (Fig.75) raggiungendo un massimo a $pH = 9$ (massima efficienza di fotodegradazione). Contemporaneamente aumenta anche la k_{app} (costante di reazione).

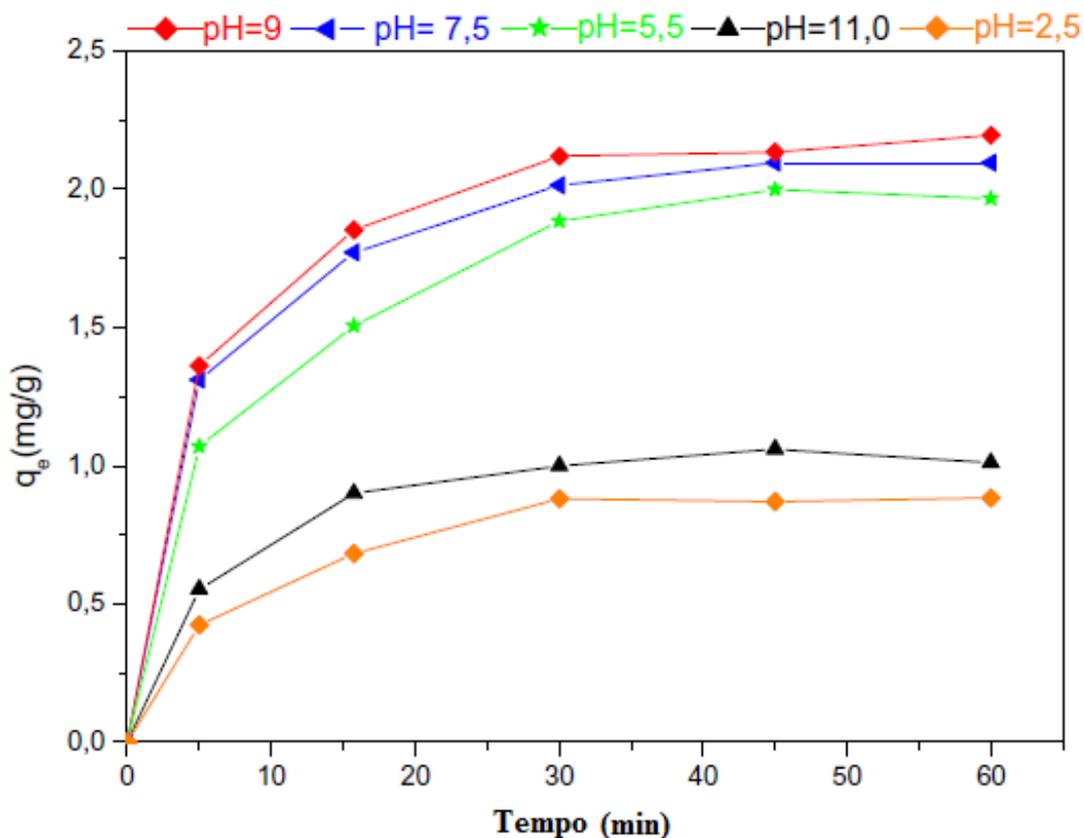


Figura 76 Quantità di paracetamolo ($2.65 \cdot 10^{-4}$ M) assorbito sulla superficie di TiO_2 Degussa P25 (0.4 gL^{-1}) in assenza di illuminazione (Zheng et al., 1997; Galindo et al., 2000)

Per valori di pH compresi tra 5.5 e 9.0, infatti, i gruppi ossidrilici (Ti-OH) presenti sulla superficie della Degussa P25 originano più facilmente radicali $\cdot\text{OH}$, che incrementano conseguentemente l'efficienza di degradazione del paracetamolo. (Zheng et al., 1997; Galindo et al., 2000). Per valori di pH vicini alla neutralità, a sua volta, il paracetamolo si trova in forma non ionica, la sua solubilità in acqua è minimizzata e l'adsorbimento sul catalizzatore massimizzato. Il grado di adsorbimento decresce invece significativamente a $\text{pH} = 11$ a causa della ionizzazione superficiale del diossido di titanio. In letteratura si riporta per la P25 un punto di carica zero (pzc) compreso tra 6.2 e 6.9. La superficie di TiO_2 è caricata positivamente in ambiente acido, mentre è caricata negativamente in ambiente basico. Incrementando il pH fino a ca. 11 gradualmente viene incrementata anche la forza di repulsione elettrostatica tra la

superficie di TiO_2 e il paracetamolo ($\text{pK}_a=9.5$), che è caricato negativamente per valori di pH superiori a 9.0 e viene ridotto ulteriormente l'adsorbimento del paracetamolo. (Brunner et al.; 1998; yang et al.; 2008). Il grado di degradazione del paracetamolo (k_{app}) decresce quindi per valori di pH superiori a 9 (figura 76). Per alti valori di pH infatti il paracetamolo esiste in forma anionica ($\text{pH} > \text{pK}_a$), estremamente solubile in soluzione.

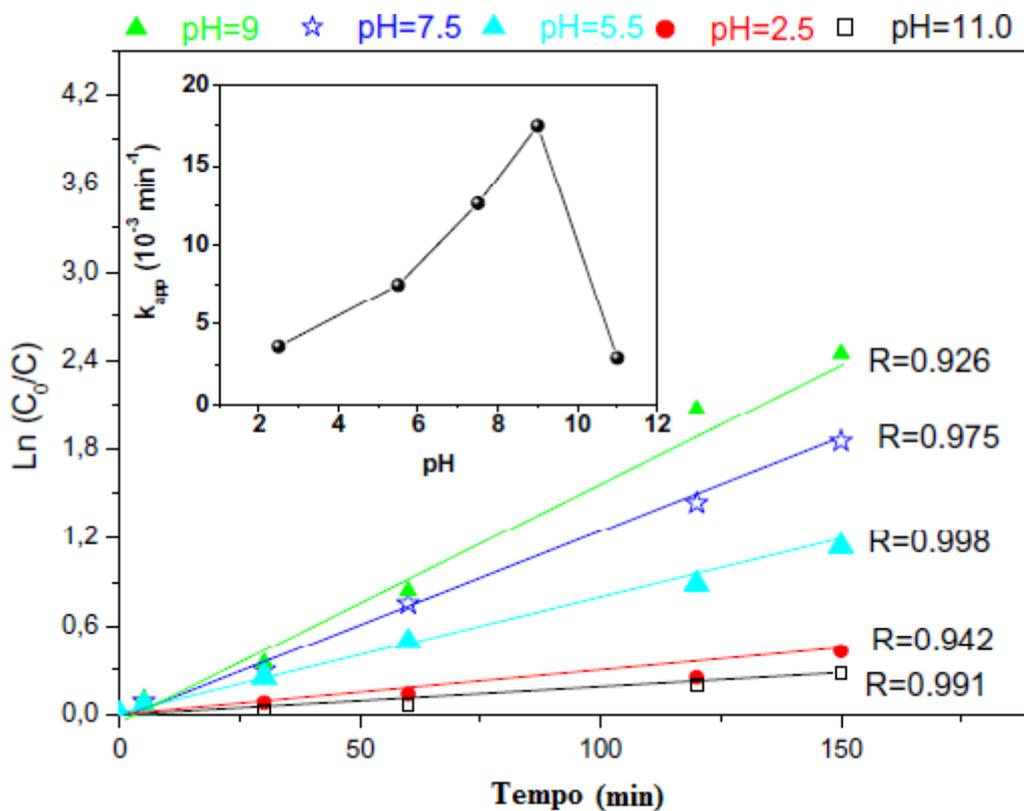


Figura 77 Andamento K_{app} per differenti valori di pH (2.5, 5.5, 7.5, 9, 11) (Brunner et al.; 1998; yang et al.; 2008)

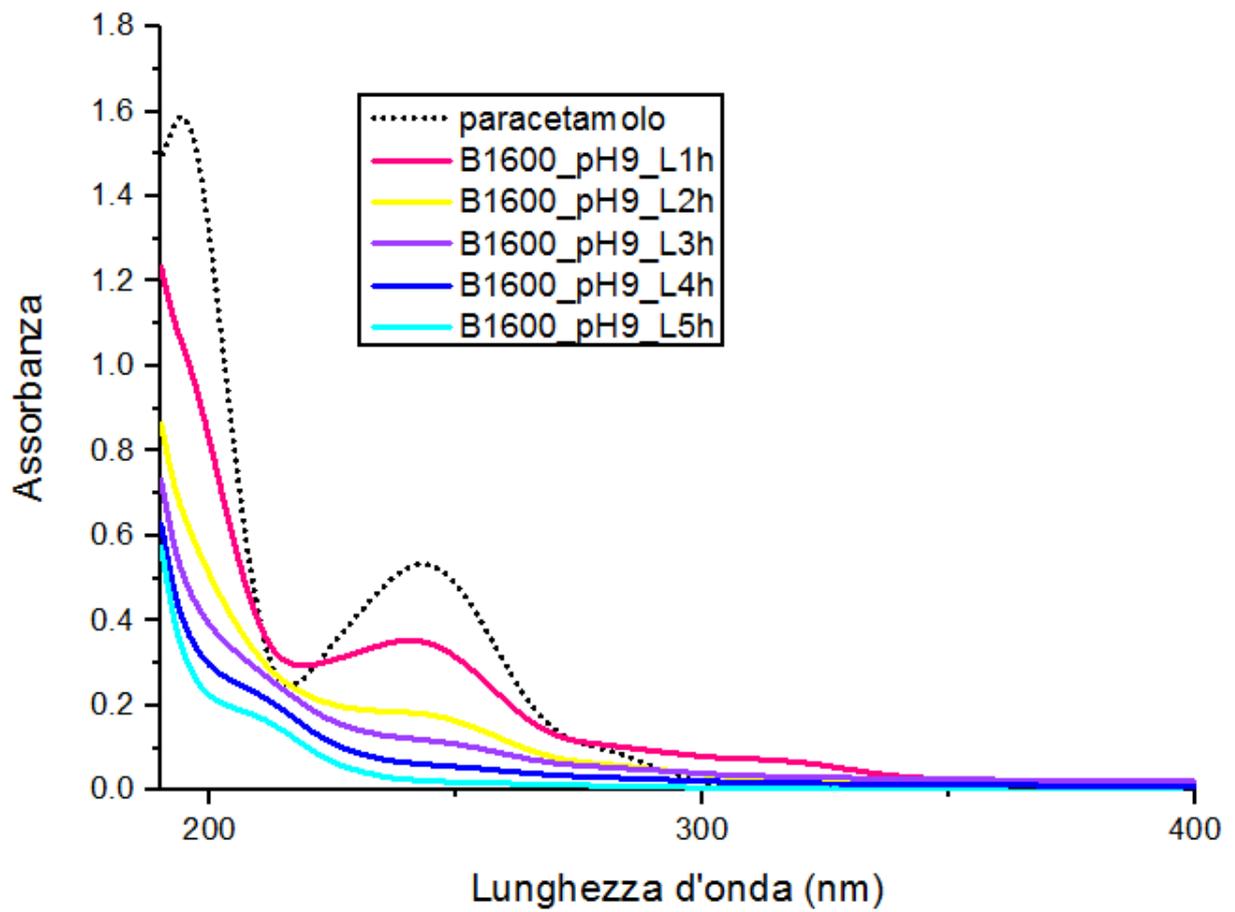


Figura 78 Spettro di assorbimento del paracetamolo in presenza della B1600 a pH 9

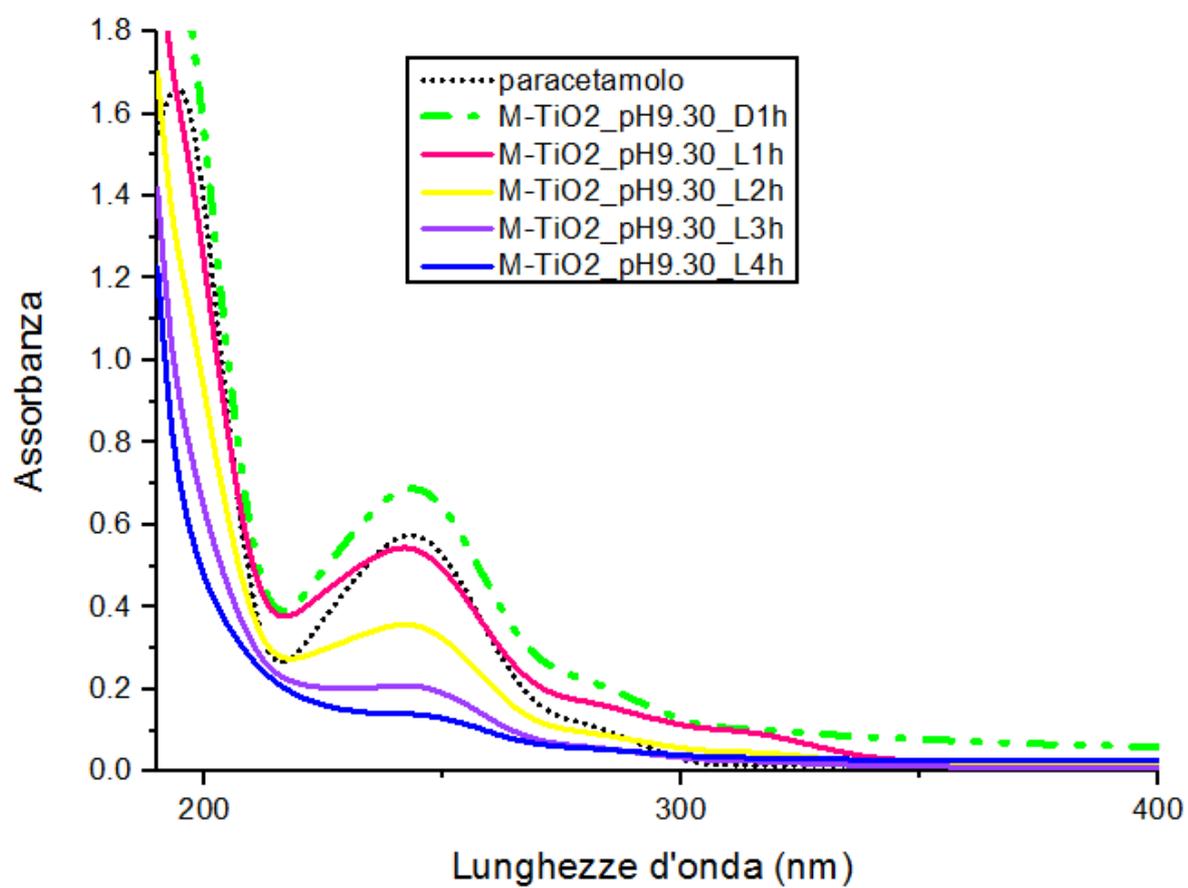


Figura 79 Spettro di assorbimento del paracetamolo in presenza di M-TiO₂ a pH 9

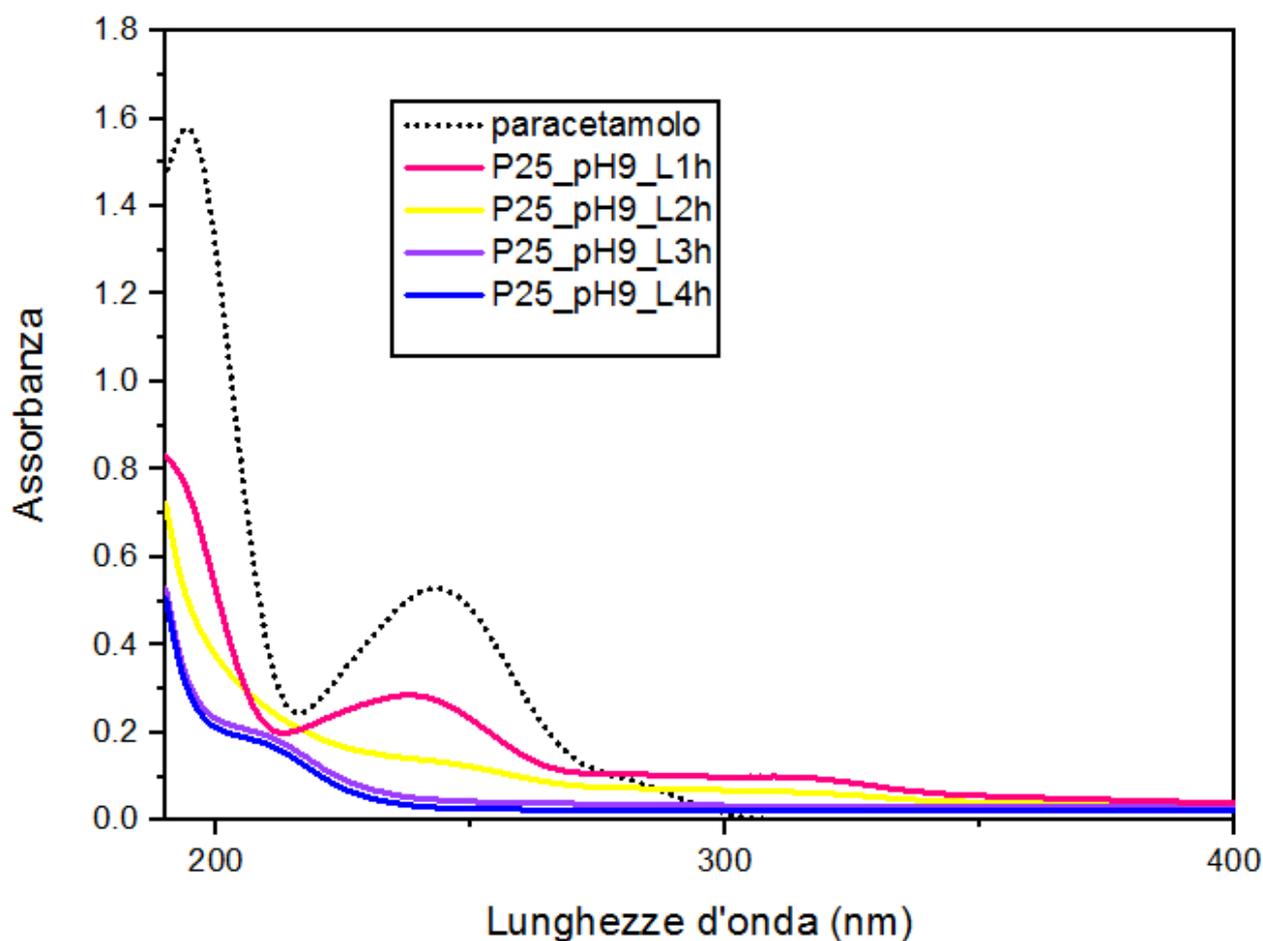


Figura 80 Spettro di assorbimento del paracetamolo a contatto con la P25 a pH 9

Basificando la soluzione di partenza (fino a pH 9) si assiste ad un miglioramento del comportamento fotocatalitico della polvere B1600 (82.10% anatasio, 7.40% rutilo, 10.40% brookite). Allo stesso modo per la Degussa P25 un innalzamento del pH della soluzione promuove un miglioramento nella velocità di rimozione del paracetamolo. Per entrambe le polveri aumenta infatti la cinetica di degradazione di primo ordine (k) (tabella 8). Questi risultati sperimentali in funzione della variazione del pH sono in linea con quanto riportato in letteratura. Gli spettri di assorbimento del paracetamolo relativi alla B1200 mostrano invece, sin dalla prima ora di irraggiamento, andamenti che suggerirebbero la formazione di sottoprodotti di reazione (molecole poliaromatiche con picchi a 236 nm e a 312 nm) (Paragrafo “Analisi dei sottoprodotti

di degradazione”). Proprio per questo motivo per la B1200 non è possibile fare un confronto fra la cinetica di processo a pH neutro (5) e la cinetica a pH 9, in quanto la prima cinetica si riferirebbe al processo di degradazione del paracetamolo, la seconda al processo di degradazione dei sottoprodotti di reazione. Nel caso della mesoporosa M-TiO₂ la variazione del pH induce un passaggio da cinetica di ordine uno ad una cinetica di ordine zero.

	k_{app} a pH neutro	k_{app} a pH (9)
B1_600	0.009	0.010
P 25	0.013	0.015
M-TiO₂	0.01 (cinetica ordine uno)	0.0033 (cinetica ordine zero)
B1_200	-	-

Tabella 8 Valori di k indicativi della cinetica di degradazione del paracetamolo in presenza della B1600, P25 e M-TiO₂

Catalizzatori	Tempi dimezzamento (ore)		Percentuale di degradazione del paracetamolo (%)
	Ordine zero	Primo ordine	
M-TiO₂ (1.38 g/L)	1.4	-	74.5
B1_600 (1.01 g/L)	-	0.9	96
P25 (0.62 g/L)	-	0.7	96.4

Tabella 9 Tempi di dimezzamento del paracetamolo in presenza della M-TiO₂, B1_600 e P25

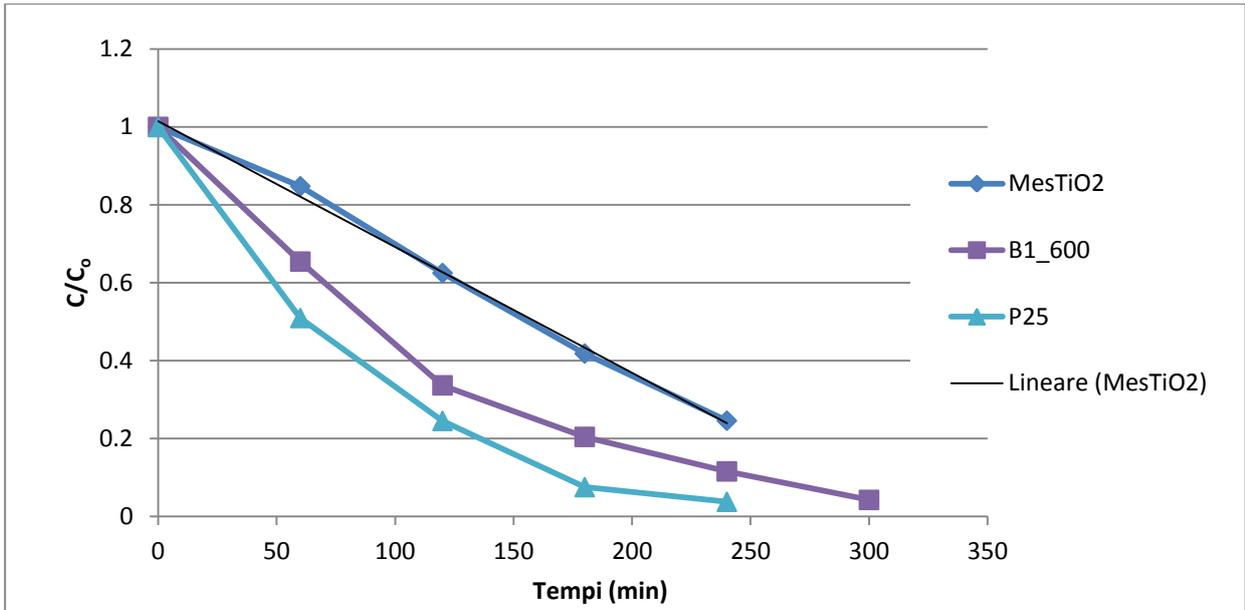


Figura 81 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo alla lunghezza d'onda $\lambda=243$ nm dello spettro del paracetamolo per i fotocatalizzatori utilizzati

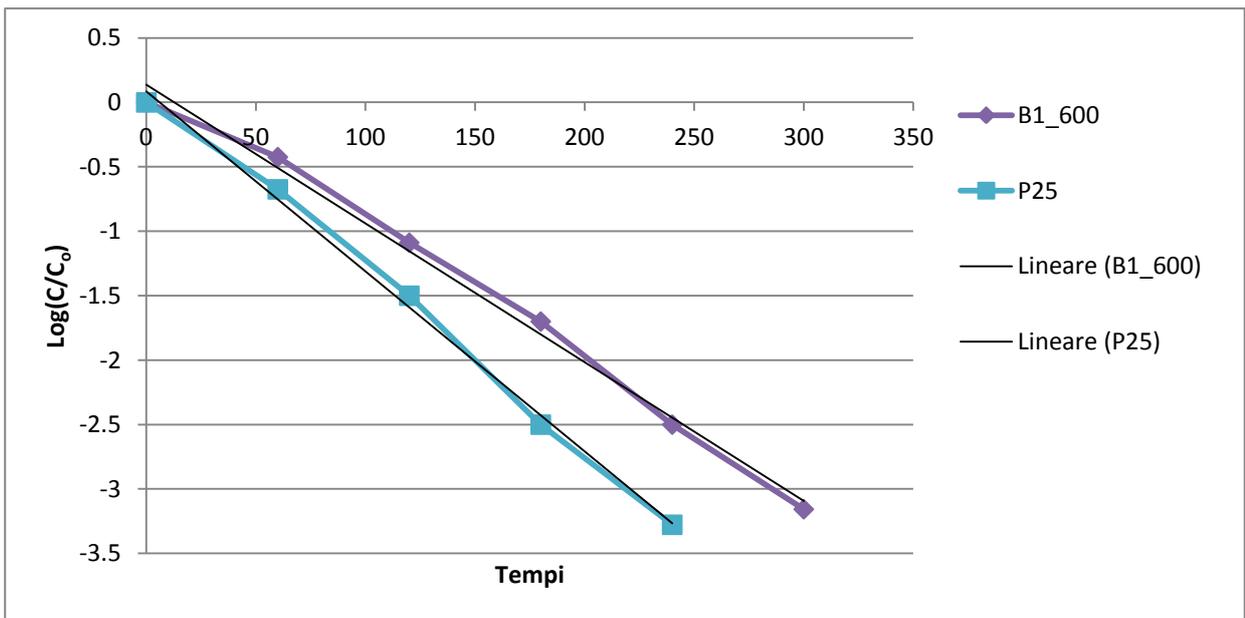


Figura 82 Linearizzazione $\text{Log}(C/C_0)$ per B1_600 e P25

13.8 Analisi dei sottoprodotti di degradazione

In alcuni esperimenti è stato possibile osservare la formazione di nuove bande relative alla formazione di sottoprodotti di reazione che andremo a discutere di seguito. Analizzando l'andamento dell'intensità dei picchi caratteristici di ciascun sottoprodotto nel tempo è possibile ricavare le cinetiche di degradazione dei sottoprodotti originati.

13.8.1 Sottoprodotti di reazione originatesi nella soluzione contenente 1 g/L di B1200 (pH 9)

Il grafico sottostante mostra gli spettri di assorbimento relativi alla degradazione del paracetamolo in presenza di 1 g/L di B1200 a pH 9. I nuovi picchi in corrispondenza di $\lambda=236$ nm e $\lambda=312$ nm sono indicativi della formazione di sottoprodotti di reazione. In particolare, il primo picco è caratteristico del p-amminofenolo, mentre il secondo picco sembrerebbe suggerire la presenza del p-nitrofenolo in base al confronto degli spettri ottenuti con gli spettri degli intermedi di reazione riportati in letteratura (figura 82) (E. Moctezuma et al. 2012). L'intensità del picco del p-nitrofenolo originatosi durante la prova è dovuto all'effetto dei sostituenti sull'anello benzenico, che hanno un effetto ipercromico.

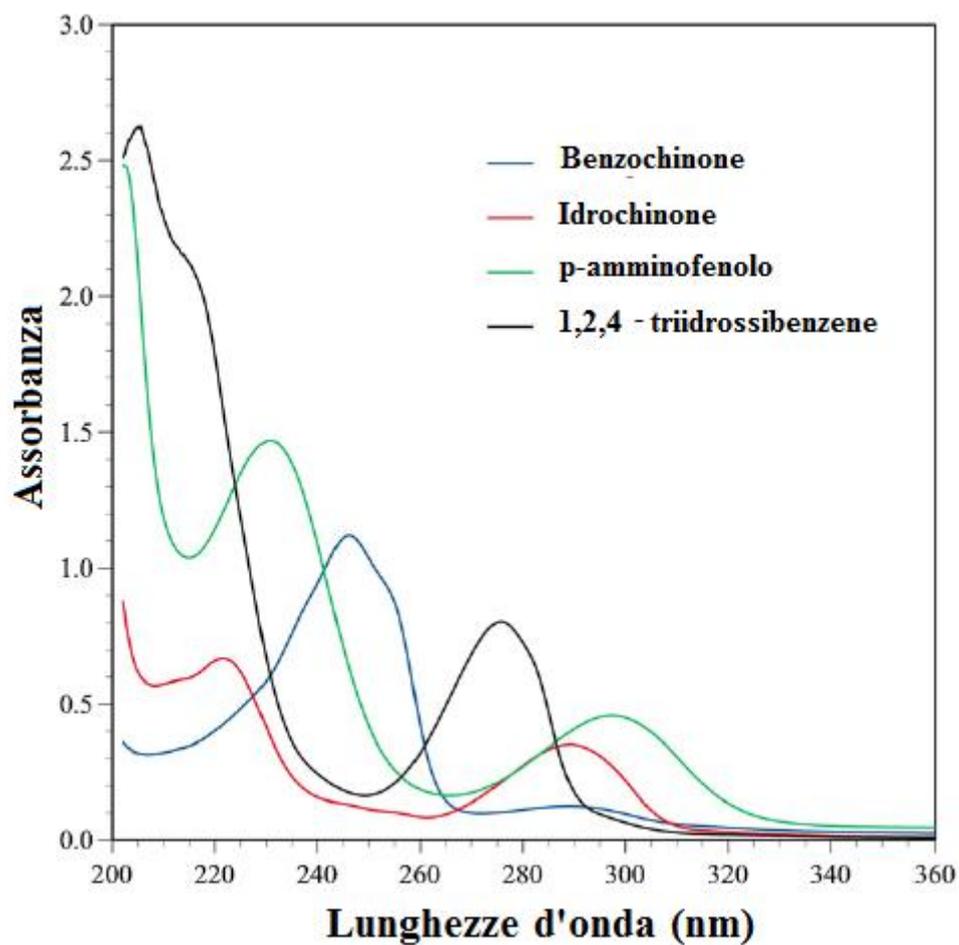


Figura 83 Spettri di UV-Vis di alcuni prodotti intermedi di reazione derivanti dall'ossidazione fotocatalitica del paracetamolo (E. Moctezuma et al. 2012)

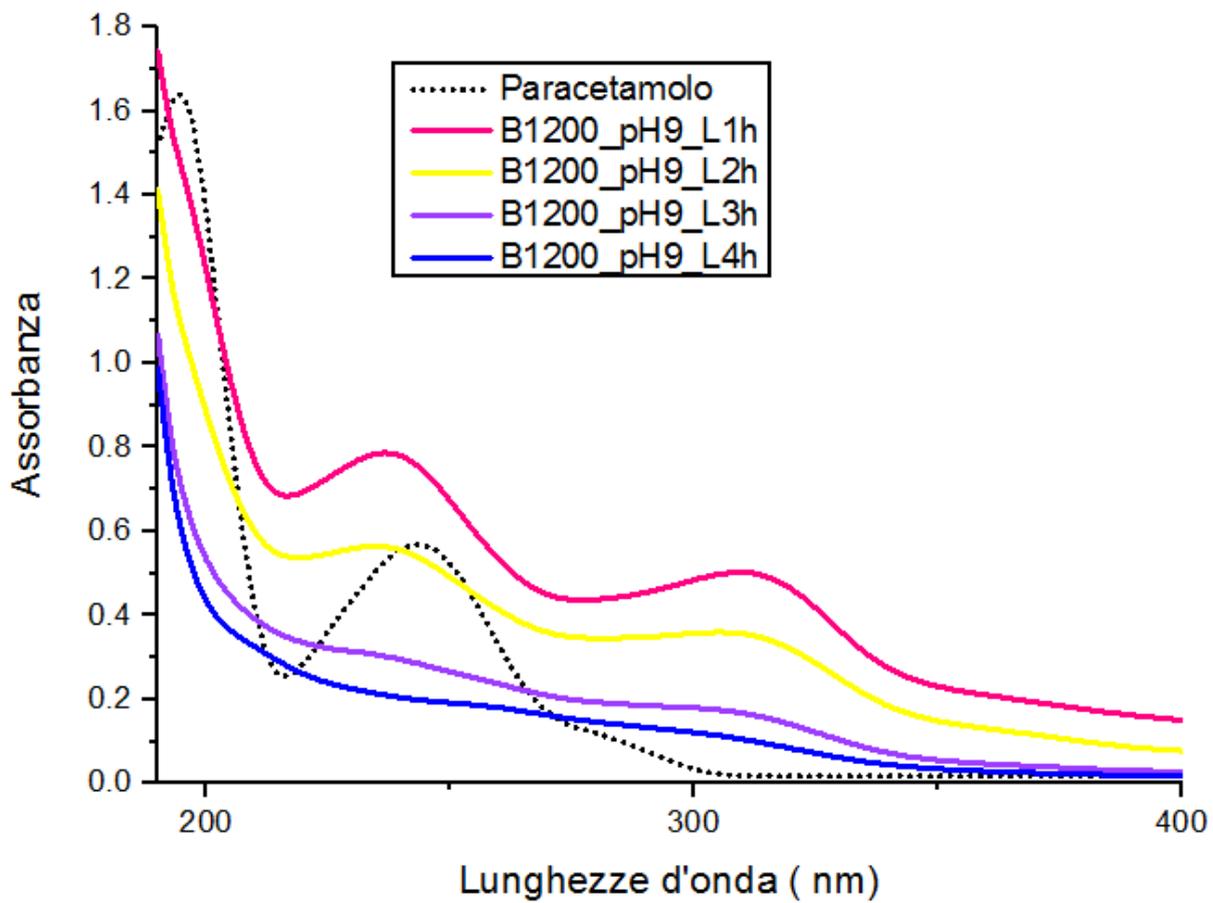
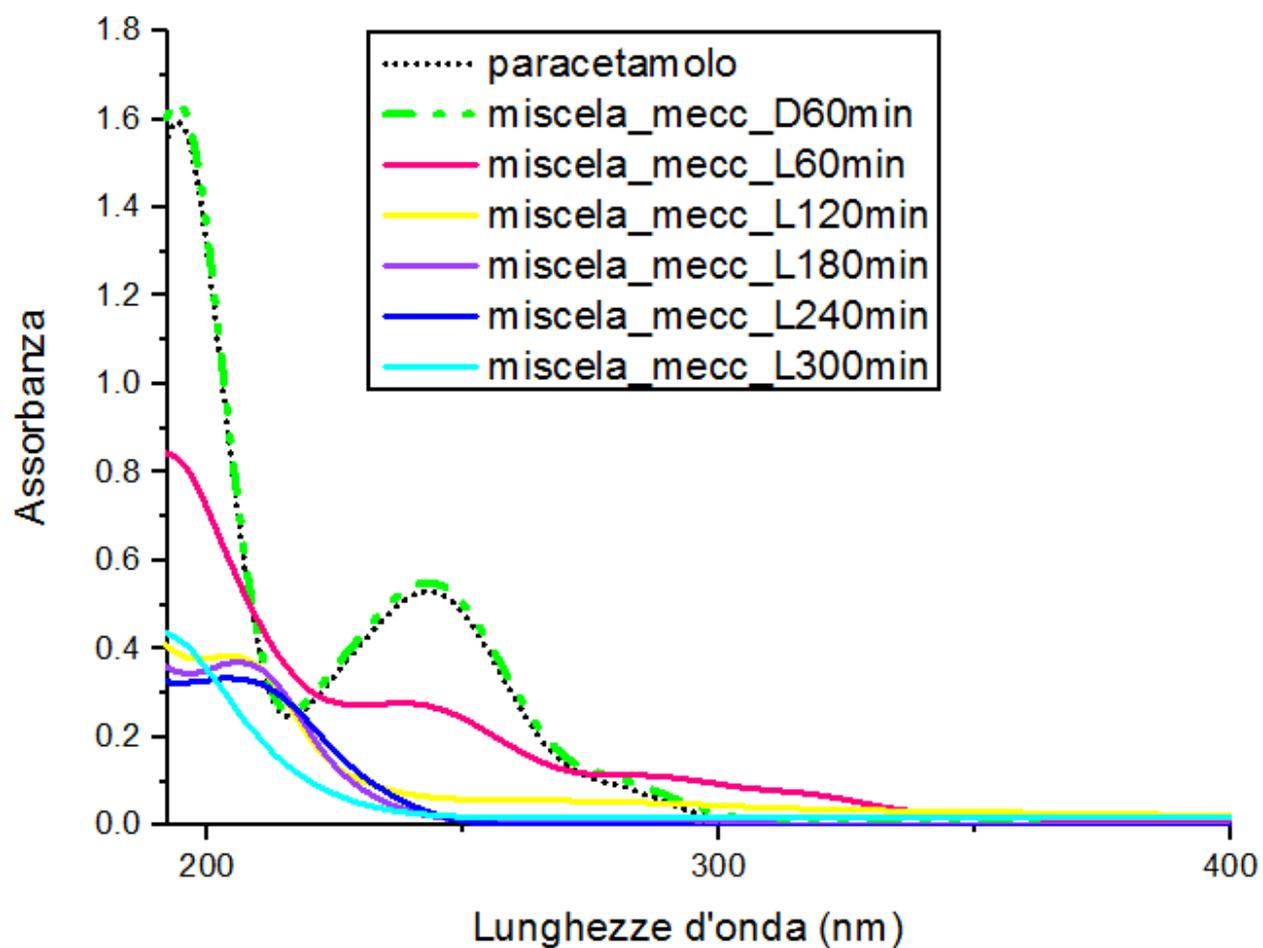


Figura 84 Spettri di assorbimento del paracetamolo in presenza della B1200 a pH 9

13.8.2 Sottoprodotti di reazione originatesi nella soluzione contenente la miscela meccanica



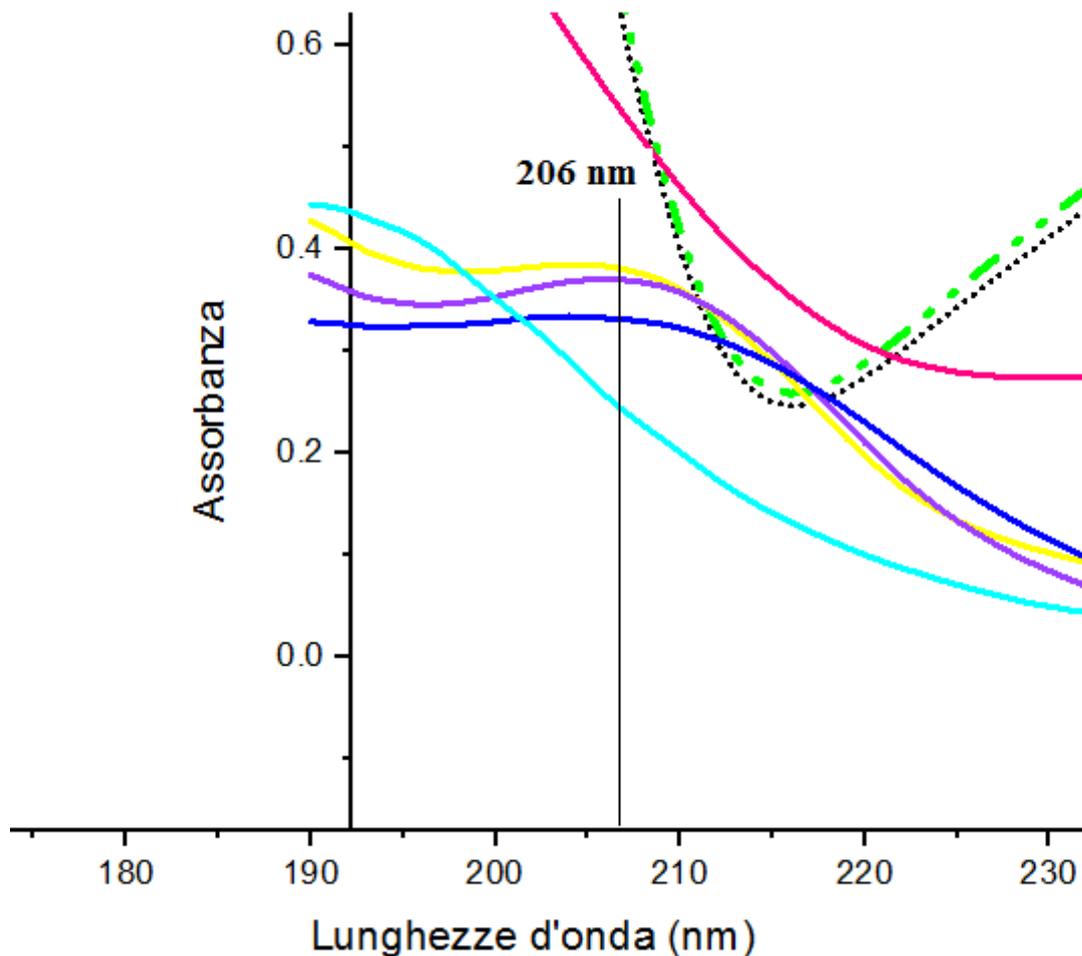


Figura 85 Spettro di assorbimento del paracetamolo e dettaglio bande di assorbimento dei sottoprodotti di formazione

Analizzando gli spettri di assorbimento del paracetamolo in presenza della miscela meccanica (fig.84) si osserva un abbassamento del picco caratteristico del paracetamolo ($\lambda = 243 \text{ nm}$) in corrispondenza della prima ora sotto illuminazione. A partire dalla seconda ora di prova e cioè in corrispondenza del punto di discontinuità si verifica invece un cambiamento nell'andamento dello spettro, con la comparsa di un nuovo picco alla lunghezza d'onda di 206 nm e la graduale scomparsa del picco caratteristico del paracetamolo. L'individuazione del nuovo picco è dunque rappresentativa della formazione di un nuovo intermedio di reazione. L'evoluzione dei sottoprodotti nel tempo viene valutata monitorando, esattamente come per il paracetamolo, l'abbassamento del picco caratteristico (Manuel Bravo, AleJandro C. Olivieri, Beatriz Oelckers).

Nella prima ora di illuminazione si osserva inoltre un picco a 315 nm, attribuibile alla formazione di nitrati (NO_3^- , NO_2^-). In base alla letteratura i nitrati sono specie fortemente ossidanti, che a loro volta promuovono l'ossidazione dell'anello benzenico del paracetamolo con conseguente formazione di acidi carbossilici.

Il picco a 315 nm nelle successive ore scompare, suggerendo il consumo dei nitrati. La presenza del picco alla lunghezza d'onda di 206 nm nello spettro corrispondente alla seconda, terza e quarta ora sotto illuminazione, è attribuibile, per confronto con gli spettri degli intermedi presenti in letteratura (Fig. 89), al 1,2,4-tri-idrossibenzene. (Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo).

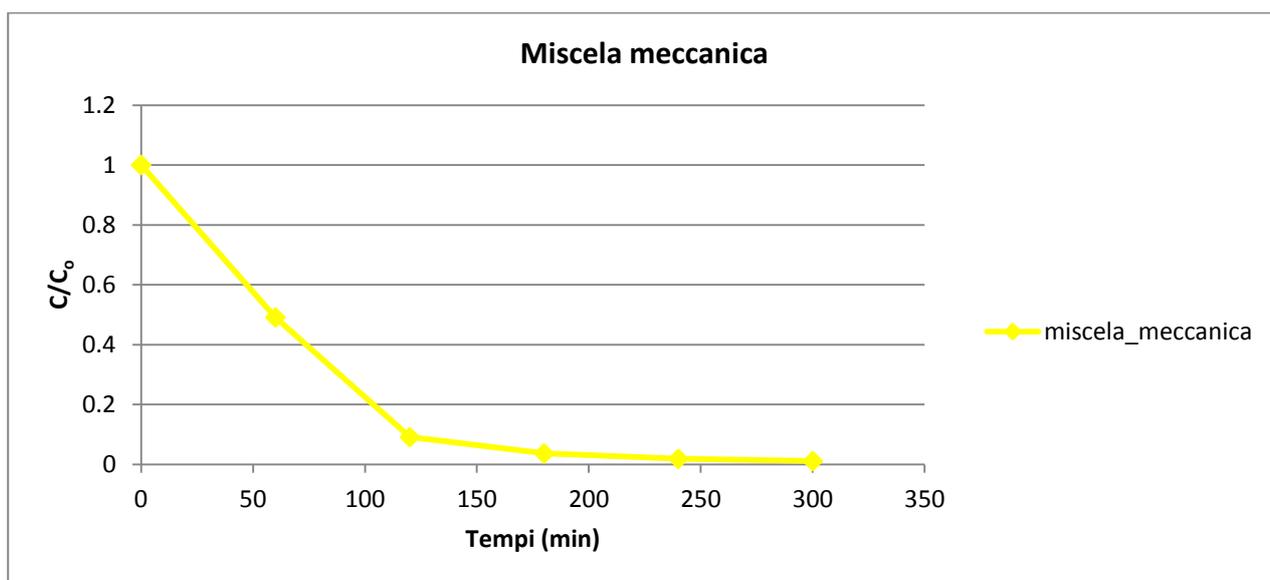


Figura 86 Andamento (C/C_0) del paracetamolo nel tempo in presenza della miscela meccanica

Il cambio di pendenza osservabile dopo 120 min avviene simultaneamente alla formazione di una banda a 206 nm (1,2,4-triidrossibenzene), la cui evoluzione nel tempo è stata monitorata.

T (min)		Assorbanza	C/C ₀
120	L2h	0.38	1
180	L3h	0.36	0.95
240	L 4h	0.34	0.90
300	L5h	0.26	0.67

Tabella 10 Valori di assorbanza e concentrazione nel tempo in corrispondenza del picco caratteristico del 1,2,4-tri-idrossibenzene ($\lambda=206$ nm)

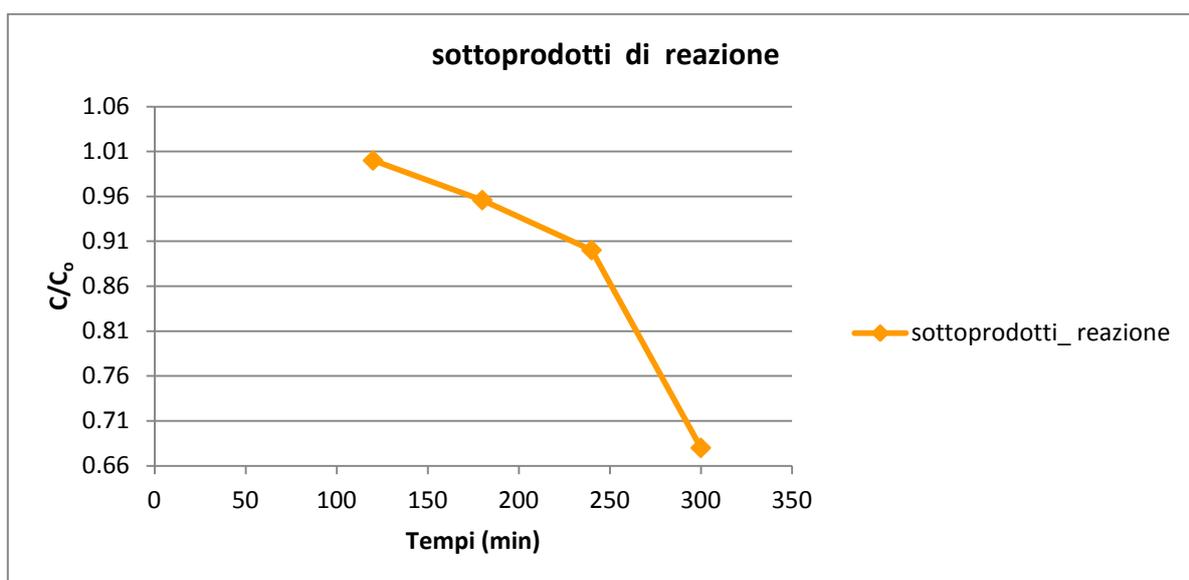


Figura 87 Grafico (C/C₀) dell'intermedio di reazione originatesi a partire dalla seconda ora di prova in condizione di illuminazione (2,3,4,5 h in light)

Dall'analisi della curva soprastante si nota inoltre un cambio di pendenza per $t = 240$ min. In corrispondenza di quel tempo si ipotizza infatti la formazione degli acidi carbossilici (prodotti finali della degradazione) per la comparsa di una banda a 195 nm (Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo).

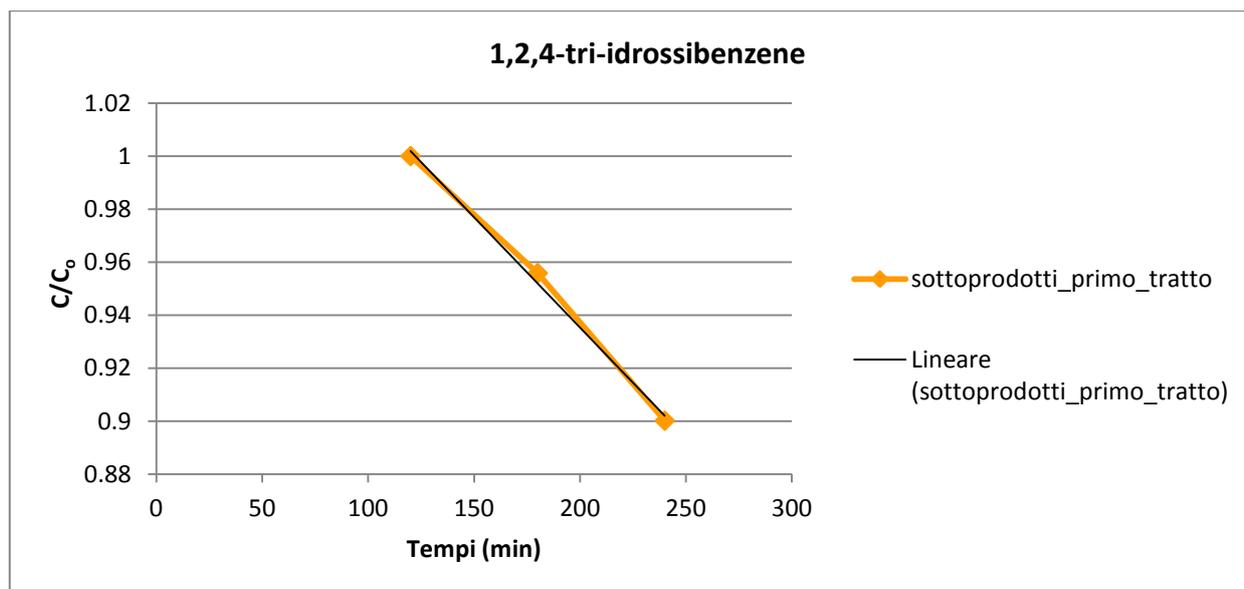


Figura 88 Primo tratto grafico (C/C_0) intermedi di reazione della miscela meccanica (2,3,4 h in light)

Il tempo di dimezzamento indicativo della cinetica di degradazione di ordine zero del 1,2,4-tri-idrossibenzene, che compare a partire dalla seconda ora di prova ($t = 120$ min in illuminazione) è pari a 239.18 minuti.

Sottoprodotto di reazione	Tempo dimezzamento (ore)
	Ordine zero
1,2,4-tri-idrossibenzene	4

Tabella 11 Tempo di dimezzamento del 1,2,4-tri-idrossibenzene

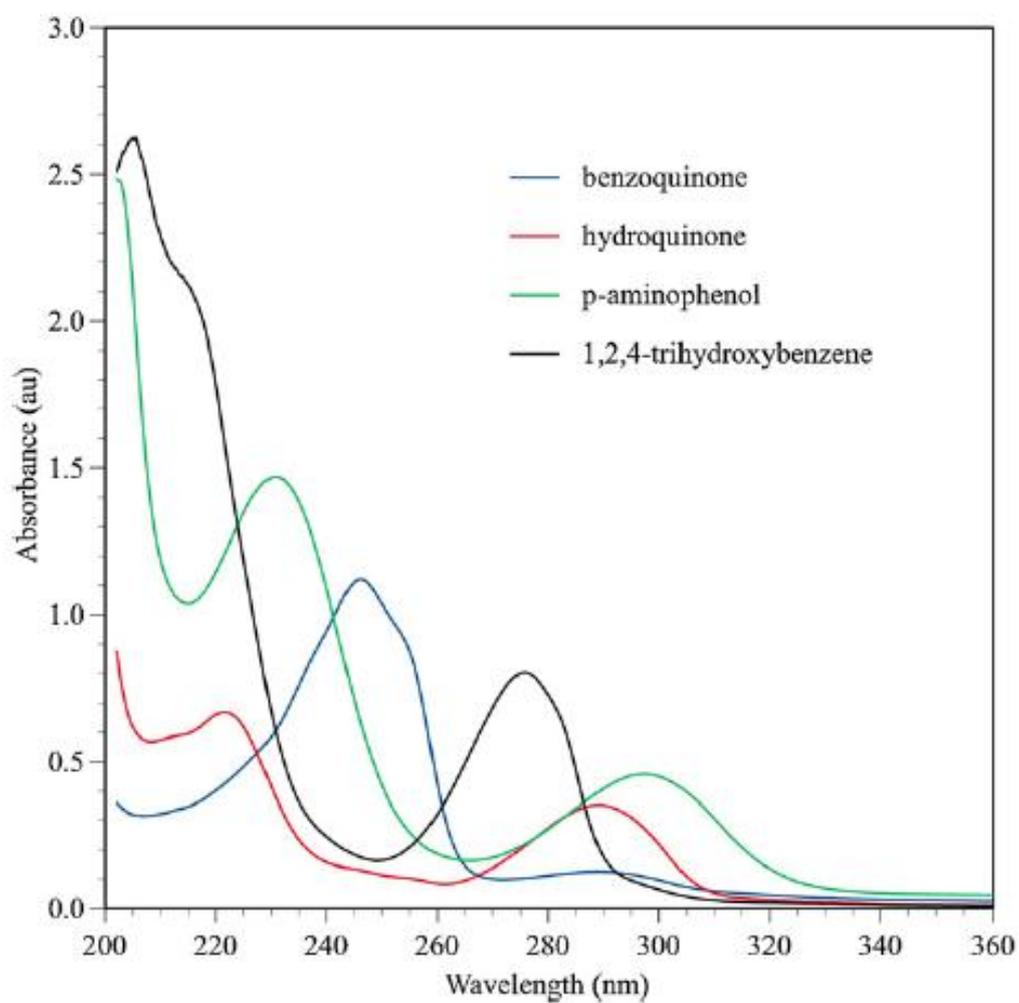


Figura 89 Spettri di assorbimento di alcuni prodotti intermedi di reazione derivanti dall'ossidazione fotocatalitica del paracetamolo (E. Moctezuma et al. (2012))

13.8.3 Sottoprodotti di degradazione originatisi nella soluzione contenente la P25 (1 g/L)

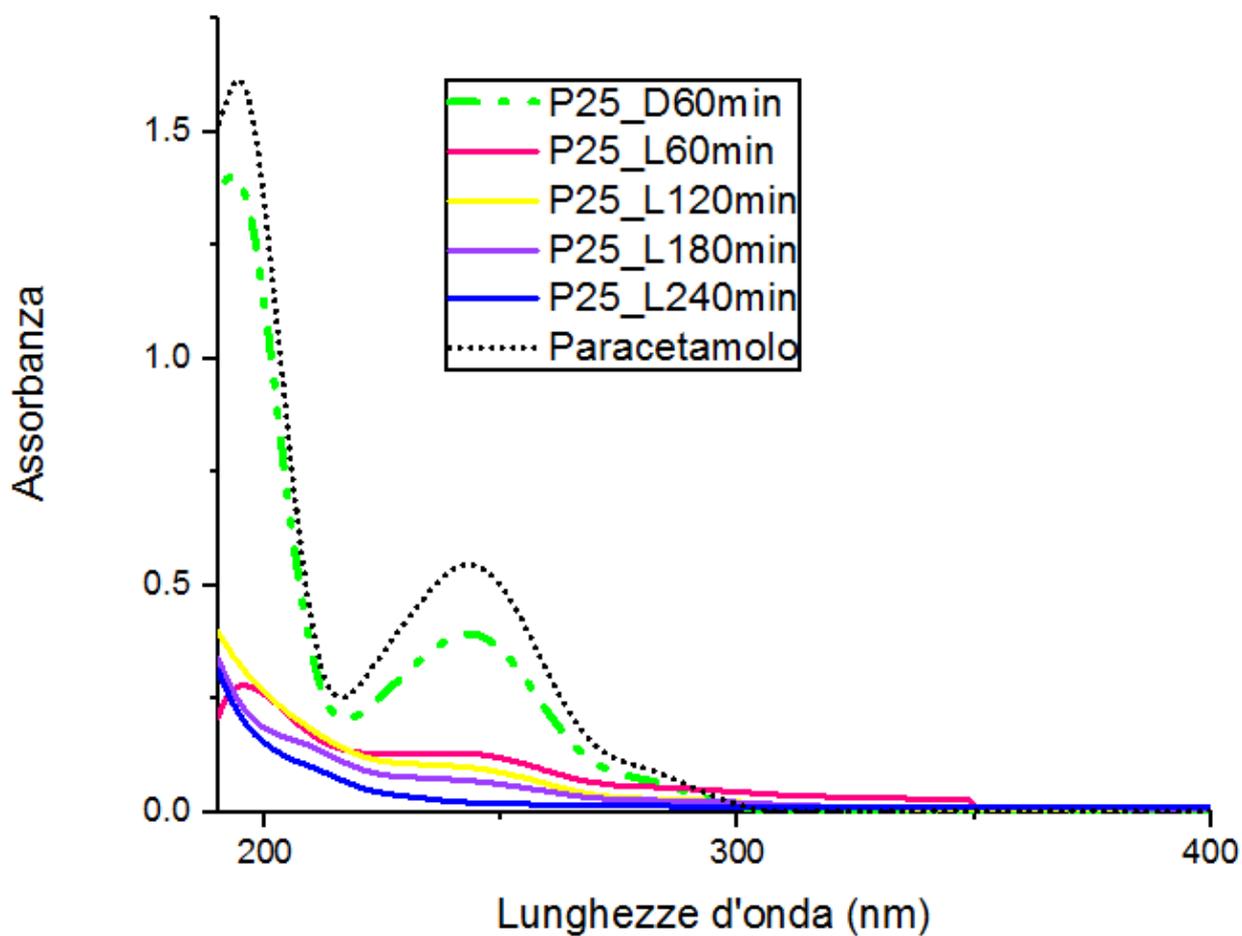


Figura 90 Spettri UV-Vis di degradazione del paracetamolo in presenza di Degussa P25 (1g/L)

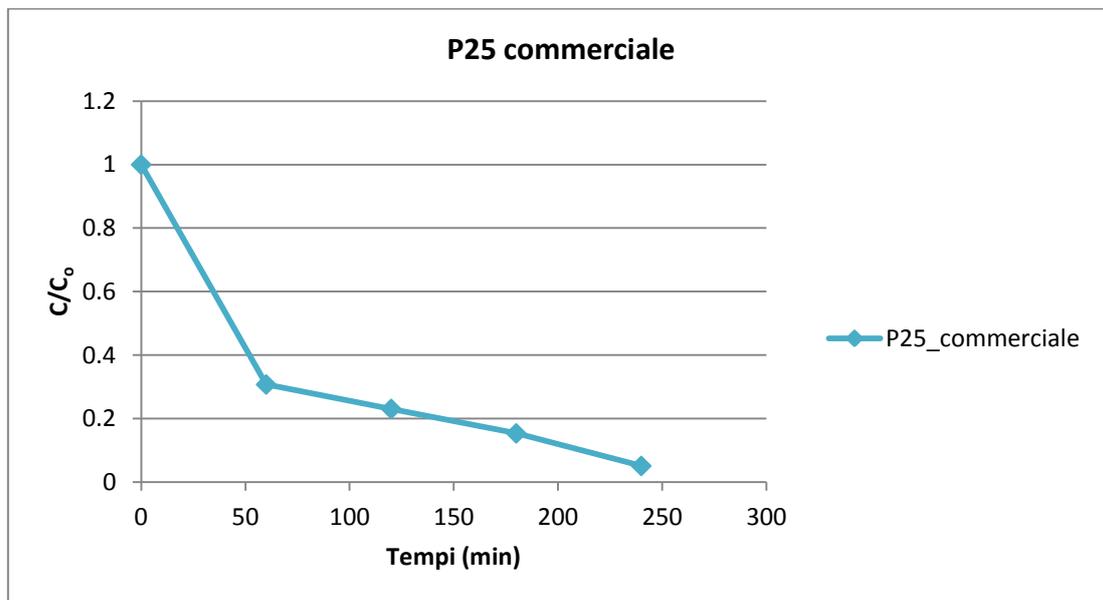


Figura 91 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo al picco a $\lambda=243$ nm della soluzione posta a contatto con la P25; Spezzata a)

La presenza di un punto di discontinuità a 60 min indica la formazione di sottoprodotti riconducibili ai nitrati ($\lambda=305$ nm), agli acidi carbossilici ($\lambda = 190$ nm) e al 1,2,4-triidrossibenzene ($\lambda = 206$ nm).

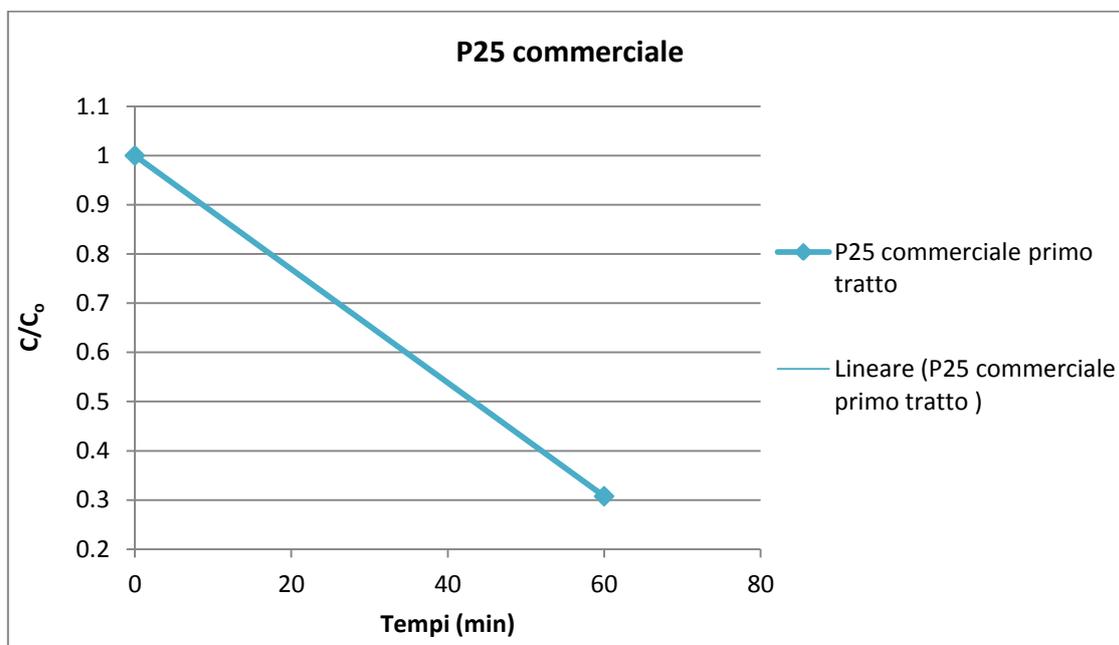


Figura 92 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo al primo tratto della spezzata a)

Il tempo di dimezzamento (cinetica di ordine zero) della concentrazione iniziale di paracetamolo relativo alle prime due ore di prova è pari a 17 minuti.

Catalizzatore	Tempo dimezzamento (ore)
	Ordine zero
P25	0.2

Tabella 12 Tempo di dimezzamento del paracetamolo in presenza della P25 (primo tratto della spezzata C/C_0)

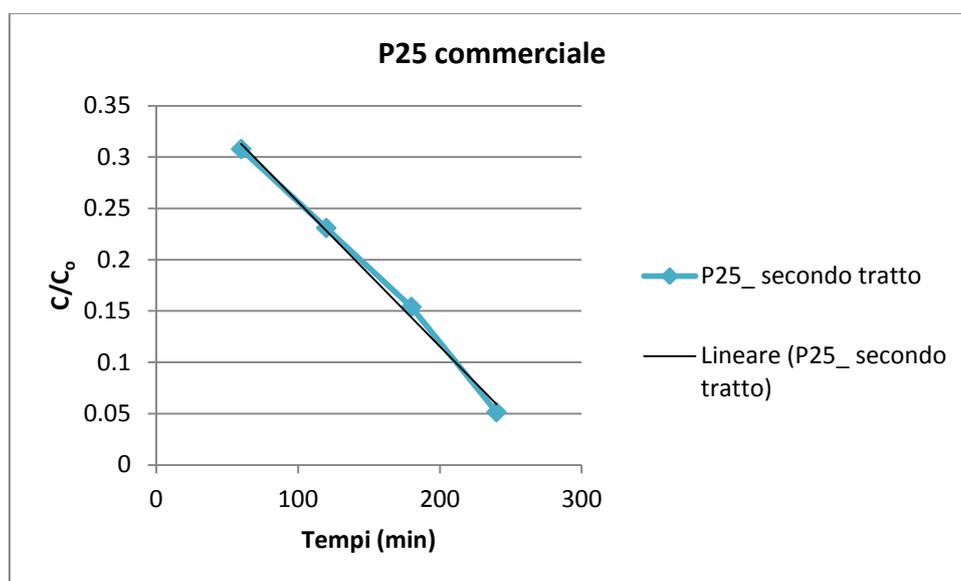


Figura 93 Andamento (C/C_0) nel tempo relativo al secondo tratto della spezzata b)

Il tempo di dimezzamento del paracetamolo (cinetica di ordine zero) relativo al secondo tratto della spezzata e cioè alla seconda, terza quarta ora in illuminazione, b), è pari a 43 min.

Contemporaneamente si assiste anche alla degradazione dei sottoprodotti che si sono originati nel corso della prova.

Catalizzatore	Tempo dimezzamento (ore)
	Ordine zero
P25	0.7

Tabella 13 Tempo di dimezzamento del paracetamolo in presenza della P25 (secondo tratto della spezzata C/C_0)

14 Conclusioni

Questo lavoro di Tesi riguarda lo studio della degradazione fotocatalitica del paracetamolo, un inquinante emergente contenente azoto. Il paracetamolo è un antiinfiammatorio non steroideo che come, altri farmaci, fa parte della classe dei contaminanti emergenti, e recentemente è stato anche rilevato nelle acque potabili. Inoltre, il fatto che contenga azoto lo rende pericoloso, poiché dalla sua degradazione si possono originare ioni ammonio, nitriti e nitrati a loro volta pericolosi per l'ambiente. In questa Tesi, si sono studiati fotocatalizzatori a base di titania non dopata ad eccezione di un campione di titania dopata con ferro, caratterizzati da proprietà chimico-fisiche diverse in termini di composizione delle fasi polimorfe presenti, area superficiale e porosità. Per confronto si è utilizzato il fotocatalizzatore commerciale noto con il nome: Degussa P25. Poiché dal punto di vista applicativo sarebbe desiderabile che la fotodegradazione avvenisse sfruttando la luce solare, in questa tesi è stata utilizzata una lampada che simula lo spettro solare e ha un'intensità pari a un Sole ($55-61 \text{ mW/cm}^2$). Le prove svolte sono state progettate in modo tale da studiare vari aspetti ovvero come la conversione totale del paracetamolo e la cinetica di degradazione venissero influenzate da parametri quali concentrazione del catalizzatore (g/L), pH della soluzione, area superficiale esposta e presenza di eterogiunzioni tra fasi polimorfe.

I risultati principali possono essere così riassunti: concentrazioni troppo alte di fotocatalizzatore inducono, in alcuni casi, ad effetti "indesiderati" quali torbidità della soluzione o fenomeni di aggregazione. La variazione del pH non mostra un effetto significativo sulle cinetiche di degradazione in termini di k_{app} , ma in alcuni casi sembra favorire un meccanismo di degradazione in cui si assiste alla formazione del 1,2,4-triidrossibenzene. Nelle diverse prove effettuate si sono osservate cinetiche di ordine zero e di ordine uno e in rari casi si è verificato l'adsorbimento del paracetamolo sulla superficie dei catalizzatori durante la prima ora in assenza di illuminazione.

APPENDICE 1 : LEGISLAZIONE

Articolo 8 ter Direttiva 2013/39/ue del parlamento europeo e del consiglio del 12 agosto 2013

Elenco di controllo

1. La Commissione stabilisce un elenco di controllo di sostanze per le quali è necessario raccogliere dati di monitoraggio a livello di Unione allo scopo di facilitare i futuri esercizi di definizione delle priorità d'intervento ai sensi dell'articolo 16, paragrafo 2, della direttiva 2000/60/CE, per integrare i dati provenienti, tra l'altro, dalle analisi e dagli esami ai sensi dell'articolo 5 e dai programmi di monitoraggio ai sensi dell'articolo 8 della stessa.

Il primo elenco di controllo contiene un massimo di dieci sostanze o gruppi di sostanze e specifica le matrici per i controlli e i metodi possibili di analisi che non comportino costi eccessivi, per ciascuna sostanza. Secondo la disponibilità di metodi analitici che non comportino costi eccessivi, il numero massimo di sostanze o gruppi di sostanze che alla Commissione è consentito includere nell'elenco aumenta di una ad ogni aggiornamento dell'elenco ai sensi del paragrafo 2 del presente articolo, fino a un massimo di quattordici. Le sostanze da includere nell'elenco di controllo sono selezionate tra quelle che, stando alle informazioni disponibili, potrebbero presentare un rischio significativo a livello di Unione per l'ambiente acquatico o proveniente dall'ambiente acquatico e per le quali i dati di monitoraggio sono insufficienti.

4. Gli Stati membri riferiscono alla Commissione i risultati dei monitoraggi condotti ai sensi del paragrafo 3. Per il primo elenco di controllo, i risultati del monitoraggio sono riferiti entro quindici mesi dal 14 settembre 2015 o entro ventuno mesi dall'elaborazione dell'elenco di controllo, se tale data risulta posteriore, e successivamente ogni dodici mesi finché la sostanza è presente nell'elenco. Per ciascuna sostanza inclusa negli elenchi successivi, gli Stati membri riferiscono alla Commissione i risultati dei monitoraggi entro ventuno mesi dall'inserimento della

sostanza nell'elenco di controllo, e successivamente ogni dodici mesi, finché che la sostanza è presente nell'elenco. La relazione contiene informazioni sulla rappresentatività delle stazioni di monitoraggio e sulla strategia di monitoraggio.

5.La Commissione elabora linee guida, comprese le specifiche tecniche, al fine di facilitare il monitoraggio delle sostanze figuranti nell'elenco di controllo ed è invitata a promuovere il coordinamento di tale monitoraggio.

Articolo 8 quater Direttiva 2013/39/ue del parlamento europeo e del consiglio del 12 agosto 2013

Disposizioni specifiche per le sostanze farmaceutiche

Ai sensi dell'articolo 16, paragrafo 9, della direttiva 2000/60/CE e, se del caso, sulla base dell'esito dello studio del 2013 sui rischi presentati dai medicinali per l'ambiente e di altri studi e relazioni pertinenti, la Commissione, ove possibile entro due anni a decorrere dal 13 settembre 2013, definisce un approccio strategico riguardante l'inquinamento delle acque provocato dalle sostanze farmaceutiche. Tale approccio strategico include, se del caso, proposte che consentano, se necessario, di tenere conto più efficacemente dell'impatto ambientale dei medicinali nell'ambito della procedura d'immissione in commercio dei medicinali. Nel quadro dell'approccio strategico la Commissione, se del caso, propone entro il 14 settembre 2017 misure da adottare a livello di Unione e/o di Stato membro, secondo quanto necessario, per affrontare il possibile impatto ambientale delle sostanze farmaceutiche, in particolare quelle di cui all'articolo 8 ter, paragrafo 1, al fine di ridurre gli scarichi, le emissioni e le perdite di tali sostanze nell'ambiente acquatico, tenendo conto delle esigenze di salute pubblica e di efficacia dal punto di vista dei costi delle misure proposte.

APPENDICE 2 :

TECNICHE UTILIZZATE PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ STRUTTURALI E DI SUPERFICIE DEI CAMPIONI STUDIATI

I materiali sono stati caratterizzati mediante:

- Analisi di diffrazione di raggi X da polveri (X-Ray Powder Diffraction, XRPD) con conseguente elaborazione (da parte del gruppo di ricerca Surf-Chem) dei diffrattogrammi mediante il metodo di raffinamento di Rietveld per identificare le fasi e la dimensione dei cristalliti.
- Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196 °C. Tale tecnica è normalmente utilizzata per determinare l'area superficiale specifica (SSA) delle polveri porose mediante il modello di Brunauer-Emmett-Teller (BET). Tale metodo si basa sull'adsorbimento e desorbimento di N_2 a temperatura costante (-196 °C, temperatura di liquefazione dell'azoto). Il diametro medio dei pori può essere calcolato utilizzando il metodo BJH (Barrett-Joyner-Allenda) che consente di valutare il diametro medio di mesopori.
- Spettroscopia UV-VIS utilizzata per valutare qualitativamente la degradazione del paracetamolo: in un tipico esperimento, si segue l'intensità della banda di assorbimento tipica della molecola di interesse ed eventuali modifiche nello spettro UV-Vis, comparsa di nuove bande, spostamenti del massimo di assorbimento, che possono indicare la formazione di sottoprodotti di reazione, etc. Tale metodo si basa sulla legge di Lambert-Beer, secondo cui l'assorbanza A è proporzionale alla concentrazione della sostanza assorbente.

La spettroscopia UV-Vis, in modalità di “riflettanza diffusa”, svolta mediante una sfera di integrazione, è stata inoltre utilizzata per calcolare il band-gap diretto ed indiretto dei fotocatalizzatori utilizzando la funzione analitica di Kubelka-Munk ($F(R)$) per produrre il

“Tauc plot”. Sulla base della distinzione tra semiconduttori a band gap diretto e/o indiretto i calcoli sono effettuati utilizzando la funzione $(F(R)hv)^2$ per le transizioni dirette e $(F(R)hv)^{1/2}$ per le transizioni indirette. Dal Tauc Plot è infatti possibile ricavare l’entità del band gap diretto ed indiretto di ciascuna polvere.

- Misure di mobilità elettroforetica, per misurare il potenziale ζ delle polveri in ambiente acquoso.
- Misure di DLS (dynamic light scattering) per valutare, quando possibile, la distribuzione della dimensione delle particelle con lo scopo di prevedere la stabilità colloidale.

i. Diffrazione di raggi X da polveri (XRPD)

Si tratta di una tecnica non distruttiva utilizzata per analizzare e studiare la struttura cristallina (o amorfa) dei materiali e per determinarne la loro composizione in termini quantitativi e qualitativi (quantità e tipi delle fasi presenti). I raggi X (fig.55) sono generati da un fascio di elettroni emessi da un filamento metallico riscaldato) che urta in maniera anelastica contro un tubo catodico di un altro metallo, ad esempio in rame. Il fascio di raggi X emesso viene filtrato per separare la radiazione K_{α} del rame, che possiede una specifica lunghezza d'onda ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Il tipico spettro generato da un tubo a raggi X è mostrato di seguito (fig.). Esso consiste in diversi picchi intensi, detti picchi caratteristici, sovrapposti ad una radiazione continua di fondo, denominata background, conosciuta come radiazione bianca. La parte continua del background viene definita radiazione continua (o di frenamento) ed è dovuta alle collisioni fra gli elettroni del fascio incidente e gli atomi del materiale bersaglio. I picchi osservati sono il risultato delle lacune elettroniche che si creano nell'atomo in seguito all'impatto degli elettroni accelerati dal catodo. Gli elettroni eccitati dai livelli superiori decadono in quelli inferiori per colmare la lacuna emettendo una radiazione X.

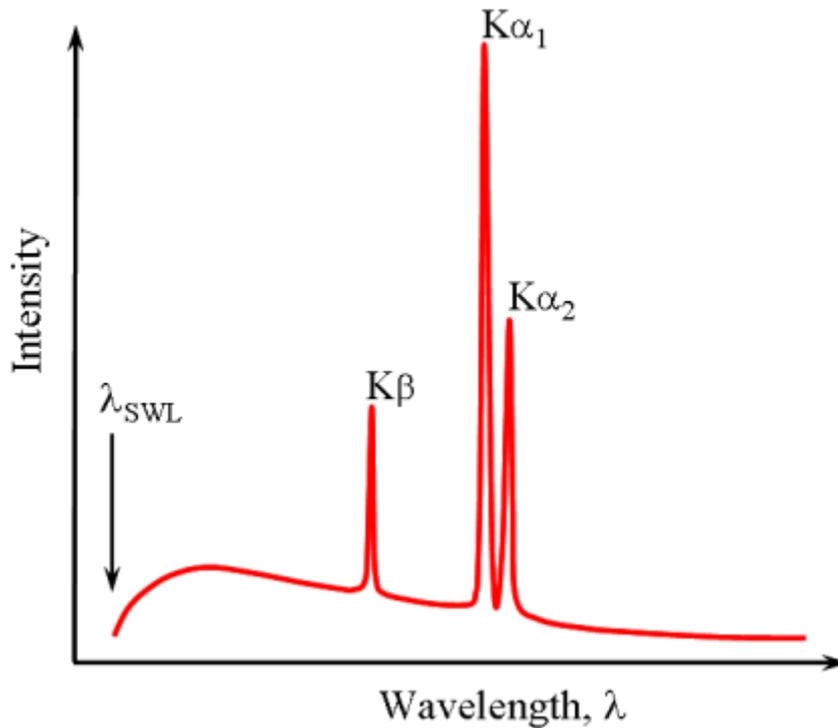


Figura 94 Spettro generato da un tubo a raggi

Un cristallo può essere interpretato come un sistema periodico costituito da atomi equidistanti e paralleli disposti in modo ordinato in tre dimensioni.. La distanza interatomica è misurata in Å (10^{-10}m) ed è dell'ordine della lunghezza d'onda dei raggi X. La legge di Bragg viene utilizzata per spiegare il fenomeno della diffrazione dei raggi X, correlando la lunghezza d'onda della radiazione incidente alla distanza interplanare attraverso la misura dell'angolo di diffrazione θ . Si basa sui fenomeni di interferenza tra i raggi che sono diffratti dai piani paralleli del cristallo caratterizzato dall'indice di Miller (h,k,l). La diffrazione può avvenire quindi solo se la lunghezza d'onda della radiazione incidente e i parametri reticolari soddisfano la legge di Bragg (B. Mallick, 2015).

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

Dove:

λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

D è la distanza interplanare.

θ è l'angolo di diffrazione.

n è un coefficiente numerico (generalmente 1).

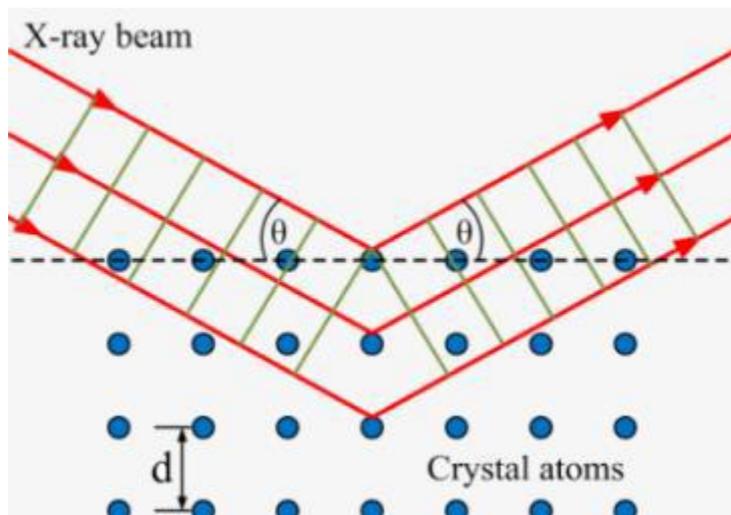


Figura 95 Diffrazione raggi X

Questa analisi produce un modello XRD dal quale possono essere desunte le seguenti informazioni:

- Posizioni angolari (2θ), tramite le quali possono essere determinate la struttura cristallina del campione analizzato (tipi di fasi presenti).

- Intensità del picco, che permette di fare considerazioni in merito alla presenza delle fasi (quantità relative) e alla eventuale orientazione preferenziale dei piani cristallini.
- La dimensione media dei cristalliti che può essere calcolata, ad esempio, con il metodo di Scherrer.

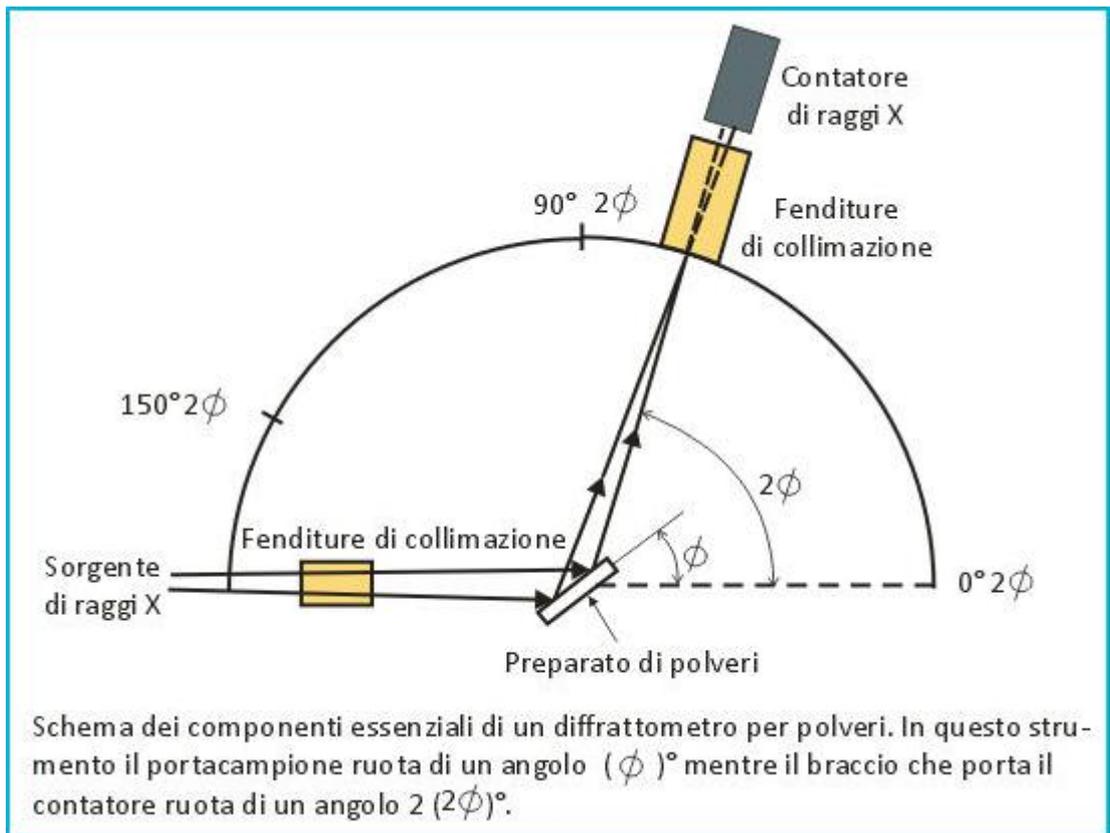


Figura 96 Diffrattometro a raggi X con geometria Bragg-Brentano

La specie cristallina (che costituisce la polvere) in esame è investita da un fascio di raggi X monocromatici. Ciascuna particella è un minuto cristallino orientato a caso rispetto al raggio incidente, cioè tutti i piani reticolari sono in condizioni di poter riflettere contemporaneamente come se si trattasse di un cristallo singolo che ruoti attorno a tutti i possibili assi.

Per ogni piano reticolare si genera allora un cono di diffrazione avente un angolo pari a 2θ che viene registrato da un rilevatore. Si ottiene così un diffrattogramma in cui i vari picchi

corrispondono ai vari piani reticolari che hanno prodotto diffrazione. Le altezze dei picchi sono direttamente proporzionali alle intensità degli effetti di diffrazione.

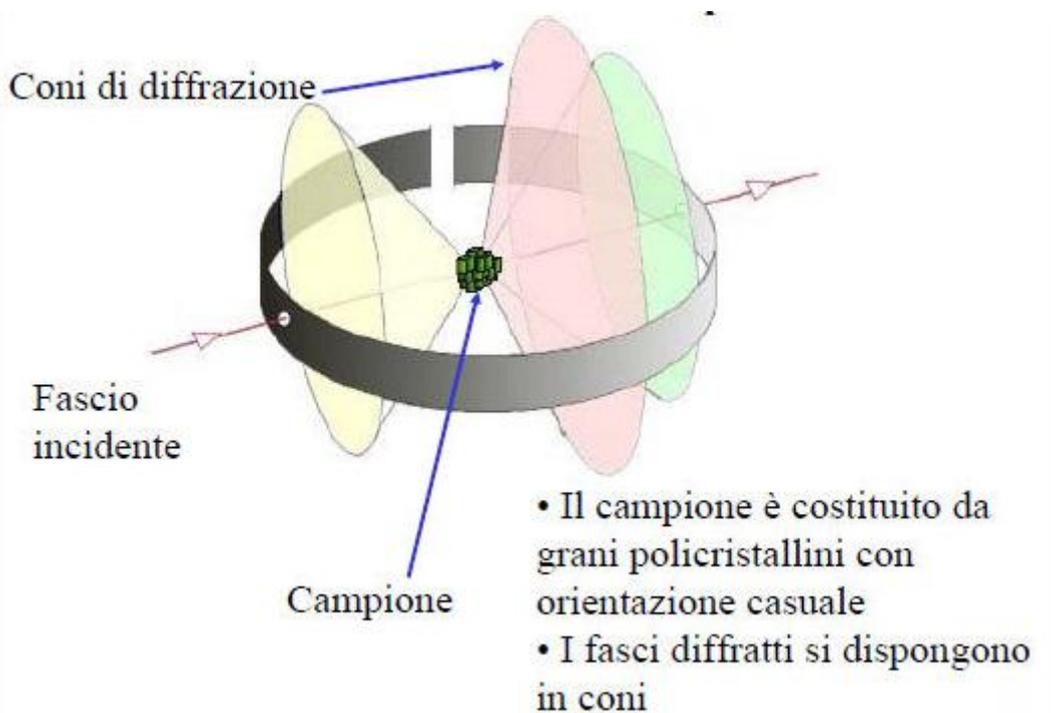


Figura 97 Formazione cono di diffrazione

I cristalliti hanno una dimensione media dell'ordine dei nm, che si può calcolare utilizzando l'equazione di Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

dove:

τ è la dimensione media del cristallita.

K è un fattore di forma (in genere, si pone $K = 0.9$).

λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, che è tipica dello strumento utilizzato, quindi conosciuta.

θ è l'angolo di diffrazione.

β è riferito al FWHM (Full Width at half maximum: larghezza in corrispondenza di metà altezza del picco del segnale)

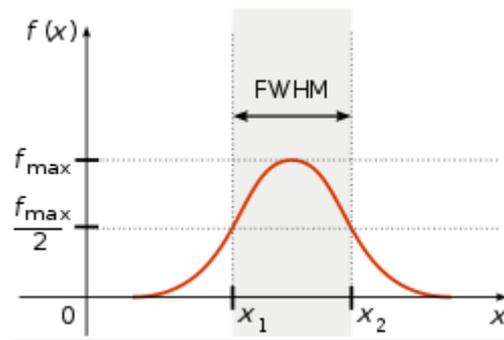


Figura 98 Picco del segnale con indicazione di FWHM

Per la caratterizzazione delle polveri studiate in questo lavoro di tesi, è stato utilizzato un diffrattometro XPert Philips, equipaggiato con una radiazione Cu K α . Gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo di 2θ tra 10° e 90° . La composizione delle fasi costituenti le polveri sintetizzate è stata ottenuta utilizzando il metodo Rietveld, un metodo di analisi quantitativa applicabile alla diffrazione di raggi X da polveri che consente, tra le altre cose, di ricavare la composizione quantitativa di campioni in presenza di più fasi. I risultati ottenuti con il metodo di Rietveld riportati in questa tesi sono stati ottenuti dal gruppo di ricerca Surf-CheM e sono stati utilizzati in questa tesi per confrontare il comportamento fotocatalitico di campioni diversi in relazione alle fasi polimorfe in essi presenti.

ii. Isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

I materiali porosi sono caratterizzati da pori e cavità che ne fanno aumentare l'area superficiale specifica.

La struttura porosa dei materiali può essere studiata analizzando l'andamento delle curve di adsorbimento/desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. In alcuni casi, tali curve mostrano un cappio di isteresi, da cui si può risalire non solo al diametro dei pori, ma anche alla loro geometria (cilindrica, conica, fessura, bottiglia d'inchiostro o ink-bottle). L'adsorbimento di un gas (adsorbato) su una superficie, come un solido poroso, dà origine ad una isoterma di adsorbimento, riportante la quantità di gas adsorbito in funzione della pressione di equilibrio (P) divisa per la pressione di vapore standard del gas (P^0) a temperatura costante. Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ permettono di ricavare informazioni sulla porosità, sulla superficie specifica (SSA) e sulla distribuzione della dimensione dei pori di un materiale (PSD).

L'organismo internazionale IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classifica i materiali porosi come segue:

- Materiali microporosi: con diametro dei pori inferiore a 2 nm
- Materiali mesoporosi: con diametro dei pori compreso fra 2 e 50 nm.
- Materiali macroporosi con diametro dei pori superiore ai 50 nm.

Secondo la IUPAC, le isoterme possono essere così classificate (K. S. W. Sing et al., 1985):

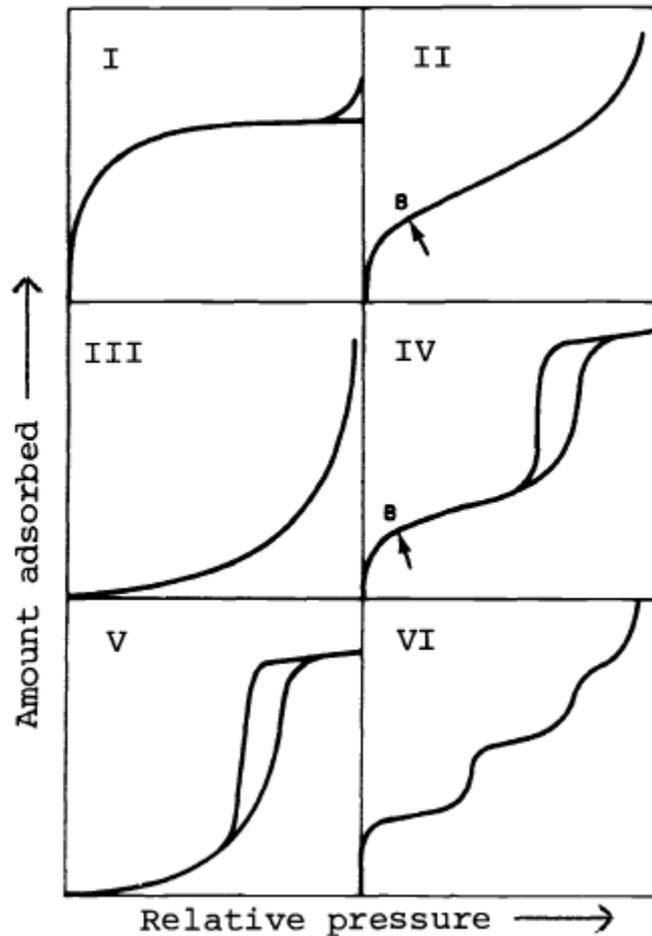


Figura 99 Isotherme di adsorbimento

Tipo I: un'isoterma di tale forma è propria di materiali microporosi in cui l'adsorbimento porta alla formazione di un monostrato di gas adsorbito. A bassi valori di pressione relativa (P/P^0) il numero di moli di gas adsorbite incrementa velocemente fino a raggiungere un plateau, dopo il quale la curva diventa piatta sebbene la pressione relativa aumenti ulteriormente. La superficie solida in questo caso non è più in grado di adsorbire ulteriori molecole gassose.

Tipo II: descrive l'adsorbimento su materiali macroporosi o non porosi. Indica la formazione di un monostrato di gas adsorbito, il cui spessore aumenta progressivamente con la pressione

relativa fino a $P/P^0=1$. Il punto di flesso è in corrispondenza del valore di pressione relativa per la quale si forma il monostrato.

Tipo III: presenta un andamento convesso senza flessi. Caratterizza l'adsorbimento su un materiale microporoso con deboli interazioni tra adsorbente e adsorbato.

Tipo IV: per valori bassi di P/P^0 la regione del grafico è simile al tipo II. Tende ad un valore costante non appena la pressione relativa aumenta. E' tipica dei materiali mesoporosi. Nei materiali mesoporosi, all'aumentare della pressione relativa si assiste alla formazione di un adsorbimento multistrato. La condensazione capillare può avvenire anche se $P < P^0$.

Tipo V: indica interazioni deboli tra l'adsorbente e l'adsorbato ed esibisce un'isteresi associata al meccanismo di riempimento e svuotamento dei pori.

Tipo VI: è tipica di sistemi in cui la superficie solida è morfologicamente ed energeticamente uniforme e la porosità non è presente.

La maggior parte delle isoterme ottenute sperimentalmente hanno una forma riconducibile a una di queste isoterme modello o possono essere isoterme "composte". Dall'elaborazione dei dati di adsorbimento/desorbimento, si possono ottenere i peculiari del materiale studiato, come:

- L'area superficiale specifica (SSA in m^2/g)

-Il volume dei pori (cm^3/g):

-Distribuzione dei diametri dei pori (Pore Size Distribution, PSD)

Per bassi valori di P/P^0 il gas riempie i micropori questo spiega perché mediante questa tecnica è possibile determinare sia il volume dei pori sia la distribuzione della dimensione dei pori (PSD).

La regione del plot corrispondente alla formazione del monostrato può essere utilizzata per calcolare l'area superficiale specifica (SSA).

Modelli di adsorbimento

Adsorbimento mono-strato

Teoria di Langmuir

E' basato sull'assunzione che sulla superficie solida si può formare soltanto un monostrato. Inoltre tutti i siti attivi sono isoenergetici, cioè ΔH_{ads} (entalpia di assorbimento) è costante. Il modello di Langmuir descrive matematicamente un'isoterma di tipo I (secondo la classificazione IUPAC).

Le assunzioni su cui si fonda il modello sono:

- Le superfici contenenti i siti assorbenti sono perfettamente piane.
- Le molecole di gas adsorbito non si possono muovere sulla superficie.
- Tutti i siti adsorbenti sono tra loro equivalenti (ΔH_{ads} è costante).
- Ogni sito può trattenere al massimo una molecola. (il ricoprimento massimo della superficie corrisponde alla formazione di un monostrato).
- Non c'è interazione tra molecole adsorbite su siti adiacenti.

Conoscendo l'area superficiale occupata da una singola molecola di gas (σ) è possibile calcolare l'area superficiale specifica (SSA) utilizzando l'equazione:

$$S = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_A}{mV_0}$$

In cui:

V_m è la quantità di gas richiesta per formare un monostrato.

N_A è il numero di Avogadro.

m è la massa del gas assorbito.

V_0 è il volume molare del gas.

Adsorbimento multistrato

La teoria BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Nel 1938 la teoria di Brunauer-Emmett-Teller (BET) estese la teoria di Langmuir per l'adsorbimento multistrato, basandosi su un modello semplificato di fisisorbimento. Quest'ultima teoria prevede che le molecole nel primo strato rappresentino siti di adsorbimento per le molecole del secondo strato e così via per gli strati successivi.

La teoria BET si basa su un equilibrio dinamico tra il vapore e le molecole assorbite nel livello più alto del multistrato.

L'equazione lineare utilizzata per descrivere il modello BET è la seguente:

$$\frac{P}{V_0(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

dove:

C è una costante proporzionale al calore di assorbimento del primo strato.

P^0 è la pressione di saturazione del gas.

Plottando $\frac{P}{V_0(P_0 - P)}$ sull'asse delle x e $\frac{P}{P_0}$ sull'asse delle y si ottiene una linea retta dove $\frac{1}{V_m C}$ è

l'intercetta $\frac{C-1}{V_m C}$ è il coefficiente angolare.

Il modello BET e i dati sperimentali fittano in corrispondenza di un ristretto intervallo di valori pressione relativa ($0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$) per le isoterme di tipo II e tipo IV.

Introducendo un ulteriore parametro all'interno dell'equazione, n , il massimo numero di strati che possono essere adsorbiti, l'equazione BET diventa la seguente ($x = P/P_0$):

$$v = \frac{v_m c x}{1 - x} \frac{1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c - 1)x - cx^{n+1}}$$

I parametri v_m , c e n sono ricavati dai dati sperimentali tramite regressione non lineare

In figura 11 viene mostrato come all'aumentare del parametro n aumenti la capacità del materiale di adsorbire il gas per valori di P tendenti a P_0 .

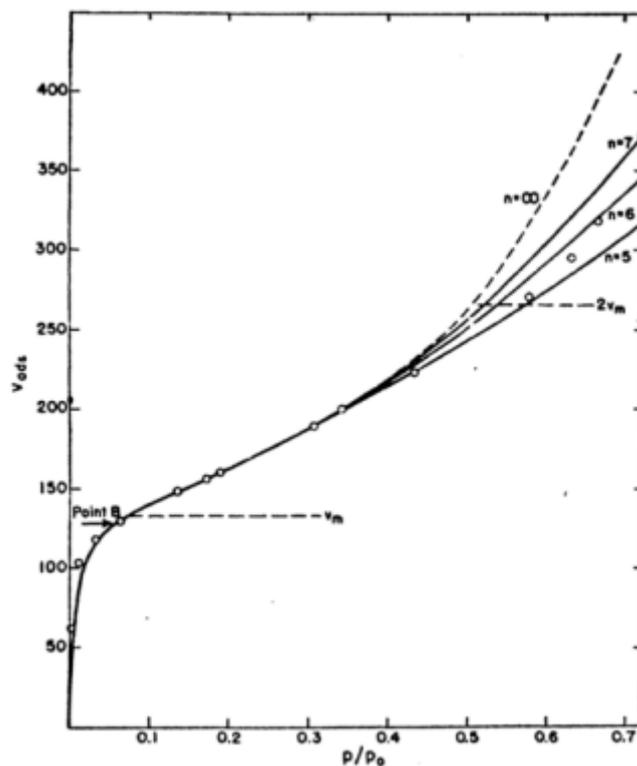


Figura 100 Adsorbimento di azoto a 77.3K tracciato secondo l'equazione (1.9) ricavata dalla teoria BET

Determinazione dei diametro dei mesopori con il metodo BARRETT-JONER-HALENDA (BJH)

La teoria di Barrett-Joyner-Halenda (BJH) è un modello matematico utilizzato per stimare la dimensione dei mesopori e la loro distribuzione applicato al ramo di desorbimento dell'isoterma.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di Tesi per ottenere le isoterme di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ è il Micromeritics ASAP 2020 Plus. Prima di condurre l'analisi, le polveri sono state degassate per 1 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa termica di $5^\circ\text{C}/\text{min}$. IL metodo BET è stato utilizzato per calcolare l'area superficiale specifica, mentre il metodo BJH è stato applicato al tratto di desorbimento dell'isoterma per determinare il volume totale dei pori.

iii. Misure di mobilità elettroforetica per determinare il potenziale zeta (ζ) e Dynamic Light Scattering

La misura del potenziale ζ viene eseguita per predire la stabilità di una dispersione colloidale e per studiare le interazioni elettrostatiche tra le (nano)particelle. Le particelle di solido disperse in acqua sono caricate superficialmente in quanto sono soggette ai fenomeni di ionizzazione ed adsorbimento. Le particelle cariche sono circondate da un doppio strato la cui composizione è nettamente differente rispetto a quella del corpo del solido. Il doppio strato è costituito da due regioni: quella più interna (strato di Stern) è costituita da ioni che sono fortemente legati alla superficie e quella più esterna (strato diffuso) nella quale la distribuzione delle cariche è governata dal bilancio tra le cariche elettrostatiche e le cariche termodinamiche. Il piano di taglio è localizzato tra queste due regioni e il potenziale ζ è misurato in corrispondenza di questo livello.

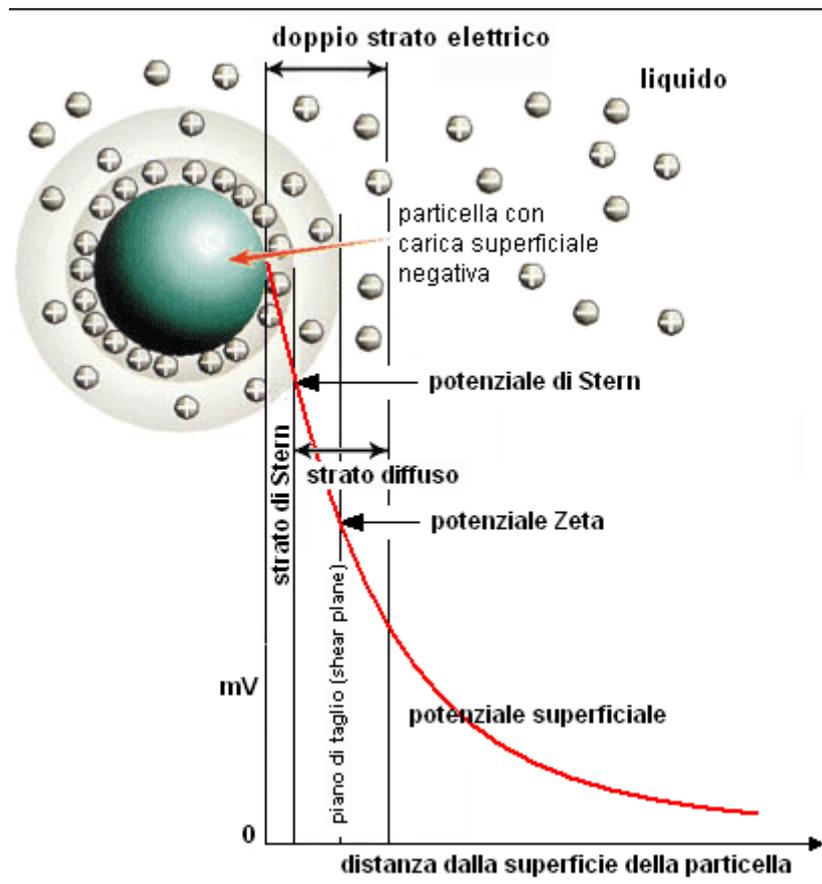


Figura 101 Doppio strato elettrico

La stabilità della dispersione colloidale è governata dalla teoria DLVO (Derjaguin Landau Verwy Overbeek). TiO_2 è un ossido metallico e proprio per questo motivo gli ioni H^+ e OH^- influenzano il valore del suo potenziale ζ , che sarà quindi anche una funzione del pH.

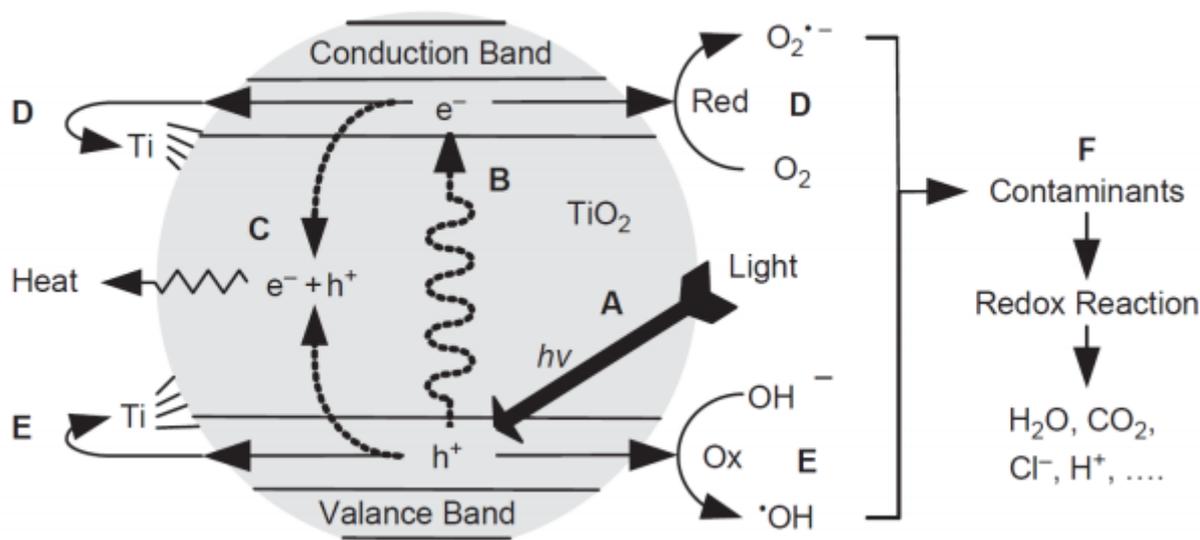


Figura 102 Schema di processo di reazioni di fotocatalisi eterogenea: (A) irraggiamento della superficie da parte di fotoni di caratteristiche energetiche adeguate, (B) salto di banda e formazione di coppie lacuna elettrone, (C) ricombinazione di parte degli elettroni e delle lacune con rilascio di calore e interruzione della catena di processi da essi promossa, (D) formazione di radicali anioni superossido, (E) formazione di radicali idrossilici, (F) reazioni ossidoriduttive dei contaminanti (Choi et al., 2010)

L'idrossilazione della superficie del semiconduttore TiO_2 immerso in una soluzione acquosa vede coinvolto l'adsorbimento sia dei gruppi OH^- sia dei protoni sulla superficie stessa che ne modificano, di conseguenza, la distribuzione del potenziale interno. Ciò che si crea è un equilibrio dinamico tra le cariche positive e negative adsorbite che dipende dal pH della soluzione e dall'acidità della superficie. Di conseguenza, in base a queste condizioni, la carica totale netta adsorbita può essere negativa, positiva o nulla. Il pH al quale la carica adsorbita è nulla è detto punto di carica zero (PZC) del semiconduttore. La struttura dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita è schematizzata nella Fig. 14. Sulla superficie del semiconduttore sono presenti sia elettroni (o lacune) intrappolati negli stati superficiali sia gli ioni adsorbiti (OH^- o protoni) provenienti dalla soluzione. La carica che bilancia quella superficiale nel semiconduttore è costituita dai donori ionizzati che stanno nel bulk, mentre per la soluzione è formata da un

accumulo di ioni di carica opposta, che a causa della nuvola di molecole d'acqua (polare) che li circonda non si avvicinano più di qualche Ångstrom agli ioni adsorbiti (OH^- o protoni). La regione tra gli ioni adsorbiti e gli ioni più vicini nella soluzione è detta strato di Helmholtz. (Alberto Piccioni)

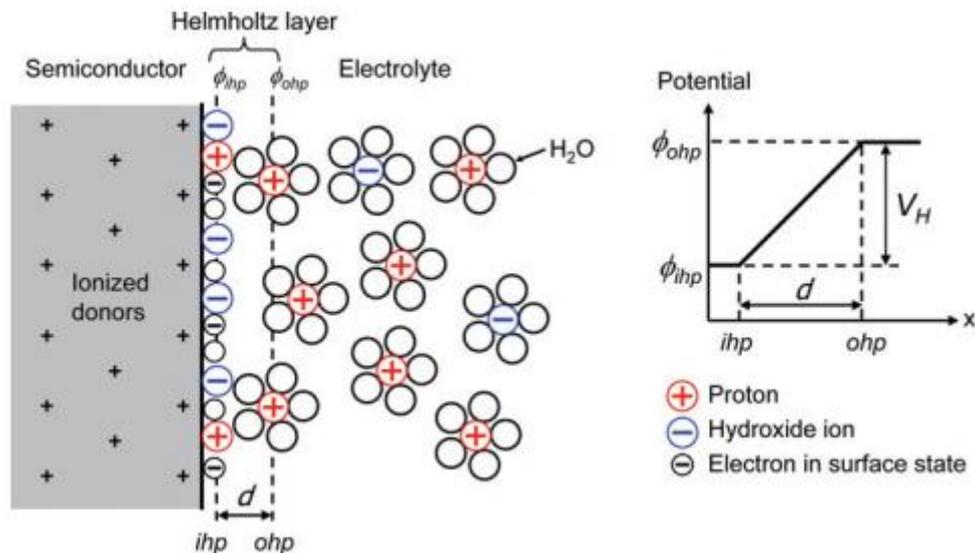


Figura 103 Schema dell'interfaccia semiconduttore TiO_2 -elettrolita e dello strato di Helmholtz. Lo strato interno di Helmholtz (ihp) è costituito da ioni H^+ e OH^- adsorbiti sulla superficie del semiconduttore. Lo strato di carica più esterno segna la distanza minima a cui si possono avvicinare gli ioni in soluzione a causa delle molecole d'acqua che li circondano.

Alti valori di potenziale ζ (in modulo) promuovono una stabilità alla dispersione colloidale a causa delle forze di repulsione elettrostatica che impediscono l'aggregazione tra le particelle. Se il valore del potenziale ζ è compreso tra -30 e $+30$ mV si ottiene un sistema ben disperso (D. L. Liao, G. S. Wu, and B. Q. Liao, 2009), (K. Pate and P. Safier, 2016).

Le forze attrattive e repulsive possono essere bilanciate (Dipartimento di Chimica Industriale Università di Bologna, 2019):

- ✓ Aggiungendo leganti o polimeri che possano assorbirsi sulla superficie delle particelle. Viene promosso in questo modo un effetto barriera sulla superficie carica.
- ✓ Variando la composizione ionica del sistema, la concentrazione delle specie cariche può essere modificata per raggiungere la stabilità.

Le misure di potenziale ζ riportate in questo lavoro di Tesi sono state condotte utilizzando lo strumento Zetasizer Nano ZSP. Per misurare la carica superficiale al variare del pH e per ottenere il valore del punto di carica zero una piccola quantità di polvere è stata sospesa in acqua, sonicando per cinque minuti. Il pH della soluzione è stato modificato utilizzando soluzioni di acido cloridrico (pH=0.9) e NH_4OH (pH=11).

Il DLS (Dynamic Light Scattering) è un metodo che viene utilizzato per misurare la distribuzione della dimensione delle particelle (PSD). Per misurare la distribuzione della dimensione delle particelle le polveri sono state sospese in acqua e sonicate per trenta minuti. La soluzione è stata successivamente trasferita all'interno di una cuvetta (173° angolo di scattering). Nelle misure DLS il campione viene irradiato da un laser la cui lunghezza d'onda è di 632.8 nm. I moti browniani inducono modificazioni nell'intensità della luce diffusa. La variazione di queste intensità viene registrata nel tempo e applicando una funzione di correlazione è possibile calcolare il coefficiente di diffusione delle particelle che viene poi convertito tramite l'equazione di Stokes-Einstein in un valore di diametro idrodinamico.

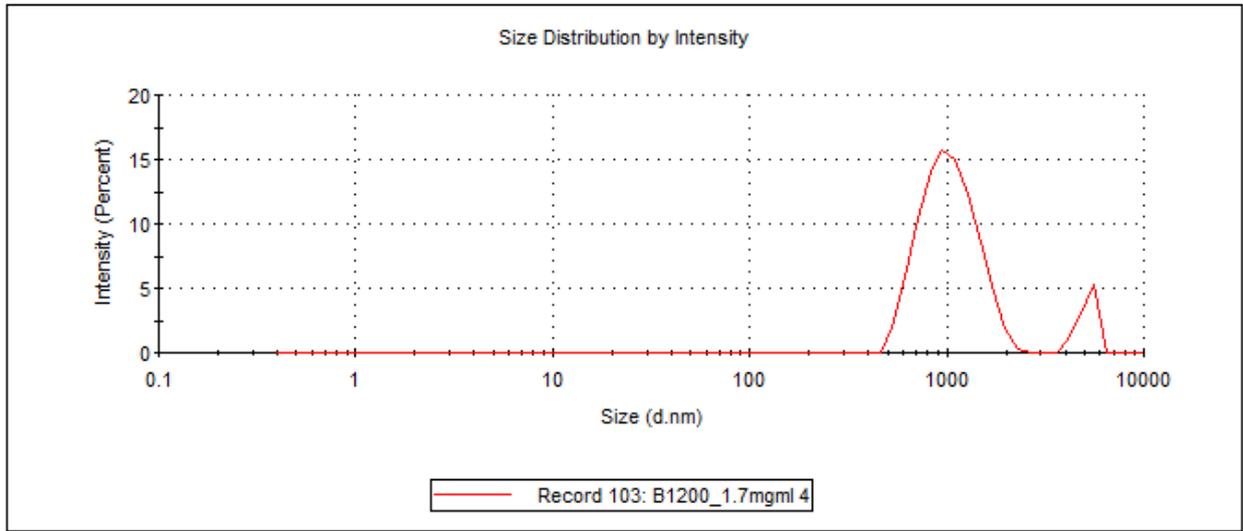


Figura 104 PSD B1200_1.7mg/ml pH5

iv. Spettroscopia UV-vis

La spettrofotometria di assorbimento UV-Vis si focalizza sui fenomeni di assorbimento delle radiazioni luminose della regione dello spettro elettromagnetico appartenenti al campo del visibile (400 – 700 nm) e del vicino ultravioletto (200 – 400 nm).

Quando una molecola si trova nel suo stato fondamentale i suoi elettroni si trovano nell'orbitale con il più basso valore energetico. Se una radiazione colpisce una molecola con una sufficiente energia tale da indurre il trasferimento degli elettroni di valenza in livelli ad energia minore verso livelli ad energia maggiore si parla di transizione energetica. Le transizioni elettroniche vedono coinvolti tre tipologie di elettroni (P. Y. Bruice, 2016):

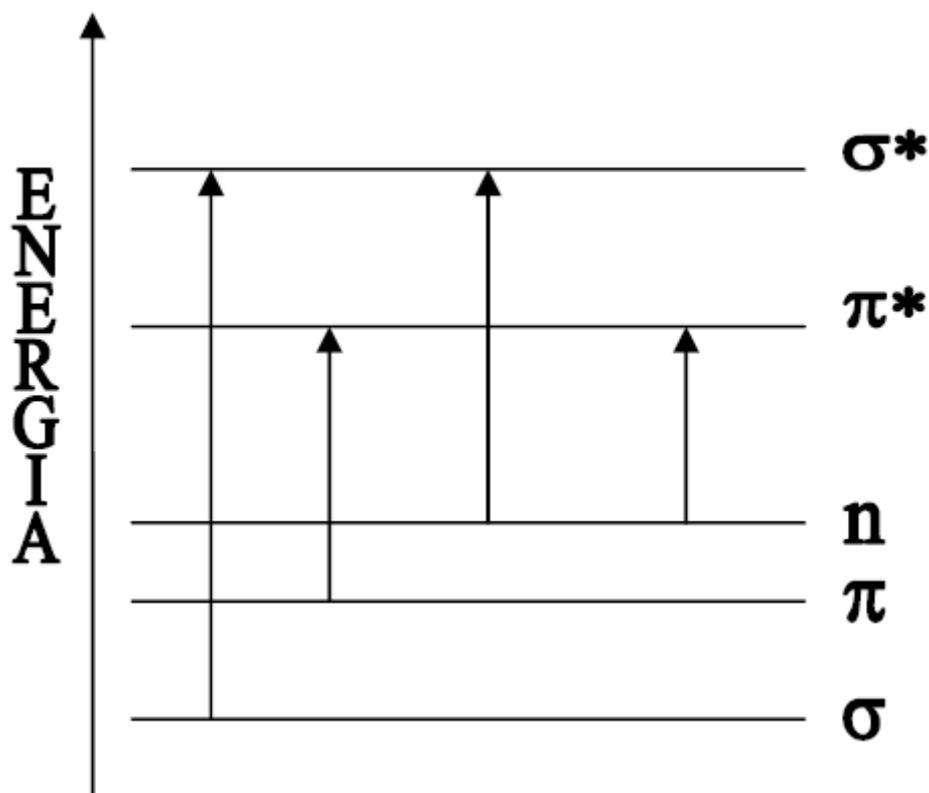
- ◆ elettroni di tipo sigma (σ), costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse di unione dei nuclei degli atomi interessati al legame (i legami semplici sono di tipo σ);

- ◆ elettroni di tipo pi-greco (π), costituiti da coppie di elettroni la cui maggior densità elettronica è situata al di fuori dell'asse di unione dei nuclei (come accade nei legami doppi o tripli). Gli elettroni π sono 'meno legati' e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto ai σ ; per esempio per eccitare gli elettroni π dell'etilene occorre una quantità di energia corrispondente ad una radiazione di 180nm (vicino U.V.) contro i 120nm (lontano U.V.) della radiazione necessaria per eccitare gli elettroni σ . Essi sono in grado di assorbire radiazioni nella regione del visibile.

- ◆ elettroni di tipo n, facilmente eccitabili sia nella regione dell'UV che in quella del visibile. (tipici dei composti organici contenenti azoto).

Le transizioni elettroniche permesse dalle regole di selezione sono $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Esse vengono riportate in termini di incremento di energia richiesto per promuovere la transizione.

Entrambe inducono comunque il trasferimento dell'elettrone di valenza verso π^* che rappresenta l'orbitale molecolare antilegante.



TIPO DI TRANSIZIONE	LUNGHEZZA D'ONDA DELLA RADIAZIONE NECESSARIA PER OTTENERE LA TRANSIZIONE	La λ necessaria per la transizione è tanto maggiore quanto minore è il dislivello energetico
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	110 – 135 nm	
$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	160 – 255 nm	
$n \rightarrow \pi^*$	> 285 nm	

Gli spettri UV-Vis vengono prodotti solo dalle molecole organiche che possiedono già elettroni di tipo π all'interno della loro struttura elettronica, mentre le transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (ad esempio negli alcani) avvengono a lunghezze d'onda nel campo del lontano UV e non sono analizzabili con spettrofotometri tradizionali, perché richiedono strumenti in grado di lavorare sotto vuoto, per eliminare l'assorbimento dovuto alle molecole gassose di aria.

La parte della molecola che è in grado di assorbire le radiazioni viene chiamata cromofora. Si intende quindi per cromoforo un raggruppamento chimico insaturo responsabile di un assorbimento situato nella regione delle lunghezze d'onda comprese fra 180 e 1000 nm. I cromofori più semplici sono i gruppi etilenici, acetilenici, carbonilici, carbossilici, azoici, nitrici, nitrosi.

La spettroscopia di assorbimento è ampiamente utilizzata nella chimica analitica per determinare quantitativamente tramite la legge di Lambert-Beer la concentrazione di alcune molecole organiche disciolte in un solvente.

Per eseguire analisi quantitative si fa uso di raggi monocromatici, cioè costituiti da radiazioni di una sola frequenza. In pratica, date le difficoltà di avere raggi dotati di questa proprietà, si impiegano fasci di radiazioni comprendenti una banda molto ristretta dello spettro, ossia fasci quasi monocromatici.

Le determinazioni quantitative sono basate sul fatto che, quando una radiazione attraversa una soluzione, viene assorbita più o meno intensamente a seconda della concentrazione; in altre parole l'assorbimento dipende dalla concentrazione.

Disponendo quindi di strumenti in grado di misurare l'assorbimento si risale facilmente alla concentrazione della soluzione.

Infatti, se si fa passare attraverso una soluzione a concentrazione incognita una radiazione monocromatica (cioè di una determinata λ) e di intensità I_0 , al di là della soluzione si troverà una

radiazione di intensità I , che sarà minore di I_0 se una parte della radiazione è stata assorbita dalla soluzione stessa, o uguale ad I_0 se non si è verificato alcun assorbimento.

Appositi dispositivi (i rivelatori) sono in grado di misurare l'intensità del flusso luminoso; in particolare vengono misurate:

- I_0 : intensità del flusso luminoso all'ingresso della cella con il campione
- I : intensità del flusso luminoso all'uscita della cella con il campione

La frazione di luce trasmessa, rispetto a quella incidente, si definisce trasmittanza T , data da:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Questa grandezza esprime quale frazione della luce incidente ha attraversato il campione senza essere assorbita, e può assumere valori compresi tra 0 e 1. Tale rapporto è tanto più piccolo quanto maggiore è stato l'assorbimento.

L'entità della radiazione assorbita è detta più comunemente assorbanza (A), ed è pari al logaritmo del reciproco della trasmittanza:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

La legge di Lambert – Beer

La legge che permette di calcolare la concentrazione di campione dal suo assorbimento è la legge di Lambert – Beer, valida soltanto per soluzioni diluite ($c < 10^{-2}$ M):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \lambda$$

dove:

A = assorbanza del campione

ϵ = coefficiente di estinzione molare, specifico per ogni cromoforo ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

λ = cammino ottico (cm)

c = concentrazioni (mol / l)

Secondo la legge di Lambert – Beer, dunque, l'assorbanza A è proporzionale sia alla concentrazione della sostanza assorbente, sia allo spessore dello strato attraversato, per cui più elevata è la concentrazione delle molecole che passano dallo stato fondamentale a quello eccitato, maggiore sarà l'assorbanza (maggiore sarà la diminuzione dell'intensità del raggio incidente).

Da notare che il coefficiente di estinzione molare ϵ indica il valore di assorbanza del composto in esame quando $[d = 1]$ cm e $[c = 1]$, e il suo valore dipende:

- ◆ dalla lunghezza d'onda della radiazione assorbita
- ◆ dalla natura del solvente
- ◆ dal pH
- ◆ dalla specie chimica che assorbe

È invece indipendente dalla temperatura.

Se la concentrazione del campione è bassa esiste proporzionalità fra A (assorbanza) e C (concentrazione) come dimostrato dal grafico riportato. Il coefficiente angolare della retta corrisponde al coefficiente di estinzione molare ϵ seguendo quanto riportato nella legge di Lambert-Beer:

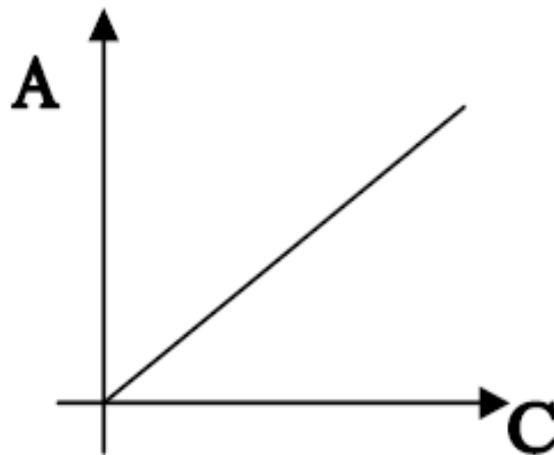


Figura 105 Rappresentazione grafica legge di Lambert-Beer (proporzionalità diretta)

Se invece la concentrazione è troppo elevata la legge subisce una deviazione e la proporzionalità viene a mancare:

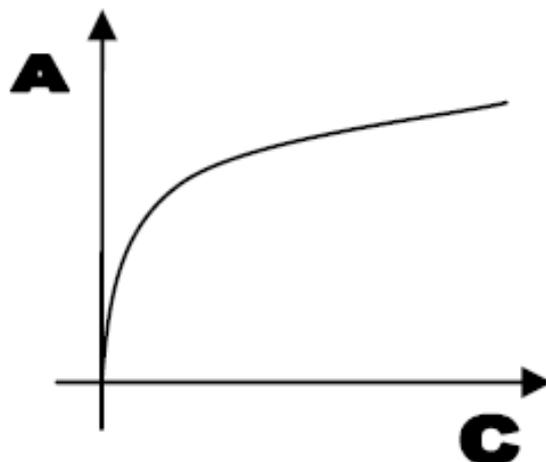


Figura 106 Rappresentazione grafica legge di Lambert-Beer (mancanza di proporzionalità diretta)

Al crescere della concentrazione del soluto si verificano deviazioni notevoli con conseguente scarsa attendibilità del dato analitico. Circa le cause che provocano queste deviazioni, l'ipotesi più corretta è quella che all'aumentare della concentrazione aumenta il numero di particelle in soluzione ed aumenta anche il numero di urti fra queste; le forze interioniche e/o intermolecolari aumentano e possono formarsi molecole o aggregati di particelle più complesse, diverse per struttura da quelle in esame, per cui si potrà avere uno spostamento del massimo di assorbimento. Per questo motivo, le condizioni di lavoro usuali prevedono che le soluzioni siano sempre diluite al massimo, compatibilmente con la sensibilità dello strumento, per avere valori accettabili di assorbanza.

All'aumentare della concentrazione inoltre si ha un aumento dell'indice di rifrazione e quindi una maggior dispersione del raggio nell'attraversare la soluzione stessa. Un'altra condizione di validità della legge di Lambert-Beer è che le radiazioni luminose che attraversano la soluzione in esame siano monocromatiche.

In realtà le radiazioni impiegate non sono mai rigorosamente monocromatiche a causa, soprattutto, di difficoltà strumentali. E' comunque sufficiente, per ottenere risultati corretti, che la banda continua di radiazioni, centrata attorno ad un valore nominale, sia la più ristretta possibile.

In certi casi, inoltre, si osservano deviazioni dovute all'instaurarsi di un equilibrio chimico sensibile al pH.

Nell'analisi quantitativa spettrofotometrica è fondamentale conoscere come varia l'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda. Ciò viene espresso con una retta di taratura in cui si esprime la lunghezza d'onda in funzione del corrispondente valore di assorbanza.

Dalle prove sperimentali si ottengono così delle curve ("spettri") che variano da sostanza a sostanza e presentano dei massimi caratteristici in corrispondenza di alcune lunghezze d'onda

(λ_{\max}). Questi spettri vengono analizzati con l'aiuto della retta di taratura per avere un risultato quantitativo. Poiché le lunghezze d'onda della luce assorbita dipendono dalle transizioni elettroniche che si verificano effettivamente (ed essendo la distribuzione elettronica diversa per i vari atomi), i picchi di assorbimento specifici possono essere correlati a sottostrutture molecolari note, cioè ai cromofori presenti nella struttura della molecola.

Il cromoforo è quindi una parte specifica della molecola che dà origine a parti distinte dello spettro di assorbimento.

Nell'analisi quantitativa lo spettro caratteristico della molecola è essenziale per la scelta della lunghezza d'onda più appropriata da utilizzare come riferimento. La scelta cade proprio sulla λ_{\max} di un cromoforo caratteristico della molecola.

In genere verrà scelta una lunghezza d'onda a cui si ha un massimo di assorbimento. Per motivi di sensibilità, se l'assorbimento è intenso è possibile rilevare quantità anche piccolissime di sostanza. Il massimo di assorbimento corrispondente ad una λ_{\max} (e quindi all'energia richiesta per le transizioni elettroniche) di un cromoforo può essere influenzato sia dal resto della molecola che dall'ambiente (solvente) in cui essa si trova.

Il livello di assorbanza (e quindi anche il valore del coefficiente di estinzione molare ϵ) di un cromoforo può variare, e questo dipende da quattro fattori:

- 1) probabilità della transizione elettronica
- 2) variazione del momento elettrico ad essa associata
- 3) natura del solvente
- 4) tipo di sostituenti

Descrizione della strumentazione

Lo strumento utilizzato, che sfrutta i principi precedentemente esposti, si chiama spettrofotometro UV-Vis.

Dal punto di vista concettuale uno spettrofotometro segue il seguente schema (K. A. Mohammad, A. Zekry, and M. Abouelatta, 2015):

- Sorgente di radiazione
- Monocromatore
- Cuvetta
- Rivelatore
- Lettore

La sorgente è la parte dell'apparecchio da cui prende origine la radiazione policromatica (contenente cioè tutte le lunghezze d'onda del campo richiesto) che viene diretta sul campione.

Negli strumenti che misurano la luce ultravioletta e visibile sono presenti due diverse lampade, in modo che la sorgente copra l'intervallo da 190 – 800 nm:

- per la regione del visibile si utilizza una lampada ad incandescenza (a filamento di tungsteno).
- per la regione UV si usa una lampada a scarica in un gas (deuterio o a idrogeno); sono costituite da un'ampolla di quarzo contenente il gas rarefatto nella quale viene attivata, tra due elettrodi, una scarica elettrica con la conseguente emissione di radiazioni con spettro continuo.

Gli spettrofotometri UV-visibile dispongono quindi di queste due lampade, che vengono opportunamente alternate dal meccanismo interno. Il valore di “cambio – lampada” è in genere intorno a 350 nm.

Dopo la sorgente è posta inoltre la 'fenditura di ingresso' (associata anche a lenti e/o specchi) che serve a rendere paralleli i raggi ed evitare luce diffusa nello strumento.

Il monocromatore è il sistema ottico usato per disperdere la luce policromatica in bande monocromatiche, che vengono inviate in successione sul campione.

Esso è costituito da un elemento disperdente (prisma o reticolo), che separa le varie componenti della radiazione e ne permette la successiva selezione della banda desiderata. Lo scopo dell'elemento disperdente è quello di far incidere il fascio policromatico su un oggetto (un prisma o reticolo) in grado di deviare le diverse radiazioni con diversi angoli. La radiazione uscente sarà quella che passa attraverso la fenditura di uscita. Il funzionamento del reticolo è basato sulla riflessione. E' costituito da una serie di solchi o fenditure parallele tracciati su una superficie lucida a distanza ravvicinata.

La cella (o cuvetta) è la componente destinata a contenere il campione in soluzione da esaminare. Il cammino ottico della cuvetta $\lambda=1$ mm rappresenta la lunghezza percorsa dalla radiazione nel campione e dovrà essere sufficiente per garantire assorbimenti rilevabili dallo strumento. In UV si utilizzano celle in quarzo (SiO_2), nel visibile in vetro o quarzo, in IR si rendono necessarie celle in NaCl o in KBr.

Il rivelatore è un dispositivo capace di produrre un segnale elettrico che dipende dall'energia delle radiazioni che lo investono. Tale segnale elettrico (proporzionale all'intensità luminosa) viene poi trasferito a un indicatore analogico o elaborato per via elettronica in modo più o meno complesso.

Trattandosi della parte dello strumento che esegue la misura vera e propria, è evidente che ne rappresenta una parte molto importante, in particolare per quanto riguarda sia la sensibilità sia l'accuratezza dello spettrofotometro.

Si tratta di un fotomoltiplicatore costituito da un catodo ricoperto da metalli alcalini per effettuare la scansione completa dell'intervallo di lunghezze d'onda comprese fra i 185 e i 900 nm. Il suo funzionamento è basato sull'effetto fotoelettrico, che consiste nell'emissione di elettroni da parte di

un materiale quando viene colpito da radiazioni luminose: il numero di elettroni emessi (misurabile per via elettrica) è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

Il segnale proveniente dal rivelatore viene opportunamente amplificato e un amperometro ne rileva l'intensità. Il lettore converte quindi il segnale elettrico in un valore numerico proporzionale all'intensità del segnale, e questo valore va da 0 a 100.

Ponendo pari a 100 il valore del segnale in assenza del campione, si ottiene la trasmittanza e da questa l'assorbanza.

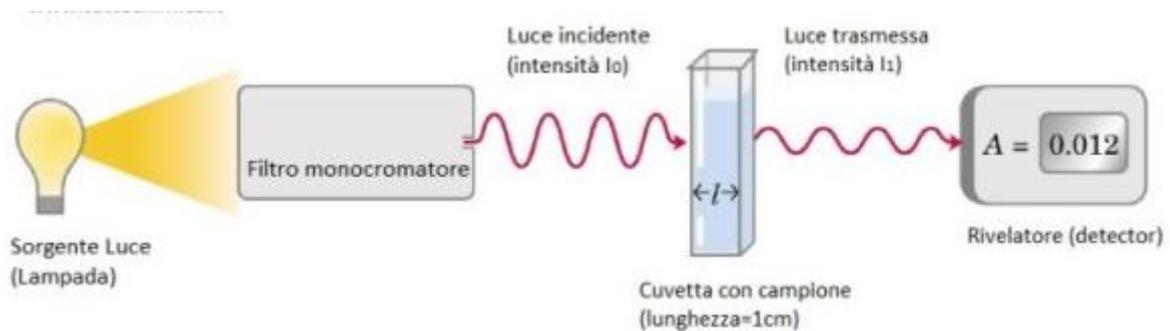


Figura 107 Elementi costituenti lo spettrofotometro

15 Bibliografia

- Alberto Piccioni, Preparazione e caratterizzazione fotoelettrochimica di fotoelettrodi nanostrutturati di biossido di titanio drogato vanadio (V:TiO₂).
- Alum A., Yoon P., Westerhoff M., Abbaszadegan M. Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, 19: 257–64, 2004.
- Anekwe Jennifer Ebele, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Stuart Harrad. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment; *Emerging Contaminants* 3 1-16, 2017.
- B. Bonelli, S. Esposito, F. F.-T. Dioxide, and undefined, “Mesoporous Titania: Synthesis, properties and comparison with non-porous titania,” *intechopen.com*, 2017.
- B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe What is Degussa P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test
- Barceló D., Emerging pollutants in water analysis. Special issue, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10).
- Beildeck et al., 2005; Li et al., 1999 Solvation of p-Nitrophenol at a Water/Alkane Interface: The Role of Ionic Strength and Salt Identity
- Bertanza G., Pedrazzani R., Zambarda V. I microinquinanti organici nelle acque di scarico urbane: presenza e rimozione. *Ingegneria Ambientale*, 48, II supplement alla rivista, 2009.
- Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239: 229-246, 2009.
- Brunner et al.; 1998; yang et al.; 2008
- Caratto et al., “Studio dell’attività fotocatalitica di nano-particelle di TiO₂ su batteri gram negativi.”
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38: 2918–2926, 2004.
- Cavalcante, R.P.; Dantas, R.F.; Bayarri, B.; Gonzalez, O.; Gimenez, J.; Esplugas, S.; Machulek, A. *Catal. Today*, 252, 27; 2015.
- Cleuvers M. Chronic mixture toxicity of pharmaceuticals to *Daphnia* – the example of non-steroidal anti-inflammatory drugs. In: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks*, third ed. Springer, Berlin Heidelberg, 277–284, 2008.
- D. Reyes- Coronado et al ., *Nanotechnology* 19 145605, 2008.
- D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR, *J. Phys. Chem. B* 107, 4545, 2003.
- Daughton C.G., Ternes T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107: 907–942, 1999.

- Daughton C.G., Ternes T.A. Pharmaceuticals and personal careproducts in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107: 907–942, 1999.
- Devlin, H. R.; Harris, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23 (4), 387–392, 1984.
- Dipartimento di Chimica Industriale Università di Bologna, “Dynamic Light Scattering (DLS).” [Online]. Available: <http://www.chimica-industriale.unibo.it/it/servizi-estructture/strumentazione-scientifica/dynamic-light-scattering-dls>. [Accessed: 10-Aug- 2019].
- Duprez, D.; Delanoë, F.; Barbier, J., Jr.; Isnard, P.; Blanchard, G. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. *Catal. Today*, 29 (1-4), 317–322, 1996.
- Edgar Moctezumaa, Elisa Leyvaa, Claudia A. Aguilarb, Raúl A. Lunaa, Carlos Montalvob, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 243 130– 138, 2012.
- Egerton, T.A., and Christensen, P.A. Photoelectrocatalysis processes. In S. Parsons (Ed.), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment* (pp 167-184). IWA, London, England, 2004.
- Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 631-642, 2007.
- F. Azeez et al., “The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles,” *Sci. Rep.*, 2018.
- F. P. L.Silvestri, M.Pentimalli, “Caratterizzazione Di Materiali Porosi Mediante Adsorbimento Di Gas : Evoluzione Del Composito Nitrato Di Boro – Grafite Caratterizzazione Di Materiali Porosi Mediante Adsorbimento Di Gas :,” 2013.
- F. Pellegrino et al., “Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, 2017.
- F. S. Freyria, M. Armandi, M. Compagnoni, G. Ramis, I. Rossetti, and B. Bonelli, “Catalytic and Photocatalytic Processes for the Abatement of N-Containing Pollutants from Wastewater. Part 2: Organic Pollutants,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 6, pp. 3654–3672; 2017.
- F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, and N. Godbert, “Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art,” *Titanium Dioxide - Mater. a Sustain. Environ.*, no. June, 2018.
- Fotocatalisi. [Online]. Available: <https://www.airclean-led.com/it/aspetti-tecnici/fotocatalisi>
- Francesca S. Freyria, Nicola Blangetti, Serena Esposito, Roberto Nasi, Marco Armandi, Vincenzo Annelio, Barbara Bonelli, Effect of the synthesis procedure on the properties of different nanostructured TiO₂ phases photocatalytically active towards the degradation of N-phenylurea.
- Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, 2006.
- Hartig C., Ernst M., Jekel M. membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. *Water Research*, 35 (16): 3998-4003, 2001.

- Hartig C., Storm T., Jekel M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal wastewater by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 854: 163-173, 1999.
- Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34, 49-65; 2005.
- Hou, X.; Wang, C.-W.; Zhu, W.-D.; Wang, X.-Q.; Li, Y.; Wang, J.; Chen, J.-B.; Gan, T.; Hu, H.-Y.; Zhou, F. *Solid State Sci.*, 29, 27, 2014.
- Huber M.M., Gobel A., Joss A., Hermann N., Loffler D., Mcardell C.S., et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental Science and Technology*, 39: 4290–4299, 2005.
- Huber M.M., Ternes T., Gunten U.V. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α - ethinylestradiol. *Environmental Science and Technology*, 38: 5177–5186, 2004.
- J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, and A. Yamakata, “Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 4, pp. 2644–2651, 2017.
- J. Jing, M. Liu, V. L. Colvin, W. Li, and W. W. Yu, “Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 351, pp. 17–28; 2011.
- J. Liu, L. Zhang, X. Yao, and S. S. C. Chuang, “Photo-generated conduction-band and shallow-trap electrons from UV irradiation on ethanol-adsorbed TiO₂ and N-TiO₂: an in situ infrared study,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 9, pp. 5041–5054, 2017.
- J. Schneider et al., “Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, “New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, 2014.
- J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, “New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, 2014.
- K. A. Mohammad, A. Zekry, and M. Abouelatta, “LED Based Spectrophotometer can compete with conventional one,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 2, p. 399, 2015.
- K. Nishizawa, M. Okada, and E. Watanabe, “New Preparation Method of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalytic Films,” *Mater. Sci. Appl.*, 2014.
- K. Pate and P. Safier, “Chemical metrology methods for CMP quality,” in *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, 2016.
- K. S. W. Sing *et al.*, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, and P. Biswas, “Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties,” *Nanoscale Res. Lett.*, 2011.

- Karnica Srivastava¹, Manishkumar R. Shimpi, Anubha Srivastava, Poonam Tandon, Kirti Sinha and Sitaram P. Velaga, Vibrational analysis and chemical activity of paracetamol-oxalic acid cocrystal based on monomer and dimer calculations: DFT and AIM approach.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J.. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43: 363-380, 2009.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy, A.J. Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1161: 132–145, 2007.
- L. Liao, G. S. Wu, and B. Q. Liao, “Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2009.
- Liming Yang, Liya E. Yu, Madhumita B. Ray, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by Ti O₂ photocatalysis, *Water research* 42, 3482, 2008.
- Liming Yang, Liya e. Yu, Madhumita B. Ray, Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 460-465, 2009.
- Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L., Wenzel A., Endocrine disruptors in the environment (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 75: 631–681, 2003.
- M. Al Aukidy, P. Verlicchi , A. Jelic b, M. Petrovic , D. Barcelò Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy *Science of the Total Environment* 438, 15–25, 2012.
- M. Humayun, F.Raziq, A.Khan & W. Luo Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis. *Green Chemistry Letters and reviews*, Vol. 11, NO. 2, 86-102, 2018.
- M. Humayun, F.Raziq, A.Khan & W. Luo, Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*. Vol. 11, NO.2, 86-102; 2018.
- M. Pelaez et al. “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug., 2012.
- M. Saverini, “Genotossicità in cellule procariotiche ed eucariotiche dei terpeni presenti nei reflui della industria agrumaria e loro degradazione per mezzo di fotocatalisi eterogenea.”
- Mallick, “X-ray diffraction analysis of polymeric solid using Bragg-Brentano geometry,” *Int. J. Appl. Glas. Sci. Mater. Chem. Phys.*, 2015.
- Manuel Bravo, AleJandro C. Olivieri, Beatriz Oelckers, Nitrate determination in Chilean caliche samples by UV-Visible absorbance measurements and multivariate calibration *J. Chil. Chem. Soc.*, 54, N° 1, 2009.
- McManamon, C.; O’Connell, J.; Delaney, P.; Rasappa, S.; Holmes, J.D.; Morris, M.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 406, 51; 2015.
- Medina-Ramirez and A. Hernandez-Ramirez, *Photocatalytic Semiconductors*, Springer, 2015.

- Mogal, Sajid I., et al. "Metal doped titanium dioxide: synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties." *Materials Science Forum*. Vol. 734. Trans Tech Publications, 2013.
- Mogal, Sajid I., et al. "Metal doped titanium dioxide: synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties." *Materials Science Forum*. Vol. 734. Trans Tech Publications, 2013.
- Oaks J.L., Gilbert M., Virani M.Z., Watson R.T., Meteyer C.U., Rideout B.A., Shivaprasad H.L., Ahmed S., Chaudhry M.J., Arshad M., Mahmood S., Ali A., Khan A.A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427: 630–633.
- P. Y. Bruice, *Organic chemistry*. 2016.
- Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barcelo D. Occurrence and removal of estrogenic short chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environmental Science and Technology*, 27: 4442–4448, 2003.
- R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, "Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9824–9852, 2014.
- Raquel N. Carvalho, Lidia Ceriani, Alessio Ippolito and Teresa Lettieri Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive JRC Technical Report 4-162, 2015.
- Rizzo L., Della Rocca C. Langone S., Belgiorno V. Rimozione di composti organici mediante adsorbimento su TiO₂ granulare e sua rigenerazione mediante radiazione UV. Proc. Of the International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering, Firenze, Italia, 24-27 Giugno, 2008.
- Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research*, 43: 4070–4078, 2009.
- Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research*, 43: 979-988, 2009.
- S. Anandan, Y. Ikuma, and K. Niwa, "An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂ Nanomaterials," *Solid State Phenom.*, vol. 162, pp. 239–260, 2010.
- S. Kuriakose, N. Bhardwaj, J. Singh, B. Satpati, and S. Mohapatra, 2013 "Structural, optical and photocatalytic properties of flower-like ZnO nanostructures prepared by a facile wet chemical method," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 763–770, 2013.
- S. Valencia, J. M. Marín, and G. Restrepo, "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment," pp. 9–14, 2010.
- Scheck, C. K.; Frimmel, F. H. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. *Water Res*, 29 (10), 2346–2352, 1995.
- Snyder S.A., Adham S., Redding A.M., Cannon F.S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E.C. Yoon Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202: 156-181, 2007.

- Sood, S.; Umar, A.; Mehta, S.K.; Kansal, S.K. *J. Colloid Interf. Sci.*, 450-213; 2015.
- Strutturadellatitania.”[Online].Available:http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/2010_Titania/struttura.html.
- Suri R.P.S., Nayak M., Devaiah U., Helmig E. Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: effect of power density, power intensity and reactor configuration. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 472–478, 2007.
- T. Hirakawa, K. Yawata, and Y. Nosaka, “Photocatalytic reactivity for O₂– and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 325, no. 1, pp. 105–111, May 2007.
- T. S.r.l, “I nanomateriali nel campo dell ’ innovazione tecnologica : i prodotti foto catalitici e le loro applicazioni.”
- T. Zhu and S. Gao, “The stability , electronic structure , and optical property of TiO₂ polymorphs,” pp. 12–14.
- Teik-Thye Lim, Pow-Seng Yap, Madhavi Srinivasan & Anthony G. Fane, Ti O₂ /AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for water Treatment and Reclamation *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41:1182, 2011.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, 38: 4075-4084, 2004.
- Ternes T.A., Joss A., Siegrist H. The complexity of these hazards should not be underestimated. *Environmental Science and Technology*, 38: 392A-399A, 2004.
- Ternes T.A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32: 3245–3260, 1998.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27: 183–192, 2006.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E. Fate of Endocrine- Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science and Technology*, 39: 6649-6663, 2005.
- Xiaojing Li, Jerry W. Cubbage, William S. Jenks, Variation in the chemistry of the TiO₂-mediated degradation of hydroxy- and methoxybenzenes: electron transfer and HO• initiated chemistry. *Journal of photochemistry and photobiology*. Volume 143 Issue 1, 1 ottobre, 69-85, 2001.
- Xu Zhang, Feng Wu, XuWei Wu, Pengyu Chen, Nansheng Deng Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution. *Journal of Hazardous Materials* 157 300–307, 2008.
- Y. Zhang et al., “Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 97, pp. 79479–79510, 2015.
- Zaleska, “Doped-TiO₂: A Review,” *Recent Patents Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, 2008.
- Zaleska, Adriana. "Doped-TiO₂: a review." *Recent patents on engineering* 2.3: 157-164, 2008.
- Zhang H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chemical Engineering Journal*, 85: 81–85, 2002.

- Zhang, G.; Zhang, Y.C.; Nadagouda, M.; Han, C.; O'Shea, K.; El-Sheikh, S.M.; Ismail, A.A.; Dionysiou, D.D. *Appl. Catal. B: Environ.*, 144, 614; 2014.