



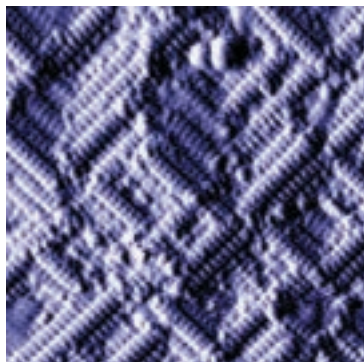
*Leonardo Palmisano
Dipartimento di Ingegneria Chimica
dei Processi e dei Materiali
Facoltà di Ingegneria
Università di Palermo
palmisano@dicpm.unipa.it*

APPLICAZIONI DELLA FOTOCATALISI

L'articolo descrive alcune possibili applicazioni della fotocatalisi eterogenea sia in sistemi gas-solido sia liquido-solido. Negli ultimi anni l'interesse verso questa tecnologia innovativa è cresciuto grazie soprattutto allo sforzo di scienziati e di industrie giapponesi che hanno investito significative quantità di tempo e di denaro. In Europa esistono gruppi di ricerca e industrie impegnati nella preparazione e nello studio di materiali fotocatalitici contenenti TiO_2 policristallino.

Nell'ambito del XIV Congresso Nazionale di Catalisi organizzato dalla Società Chimica Italiana (Gruppo Interdivisionale di Catalisi, Divisione di Chimica Industriale), svoltosi a Lerici (La Spezia) dal 6 al 10 giugno 2004, ho ricevuto il gradito invito di coordinare con l'aiuto del Prof. Claudio Minero dell'Università di Torino, la tematica "Applicazioni della Fotocatalisi", raccogliendo i contributi di ricercatori che in Italia lavorano in questo settore. Sono state selezionate dieci presentazioni orali (ed altre sono state presentate sotto forma di poster) di ricercatori dell'università e dell'industria, molti dei quali sono iscritti alla SCI ed appartengono a vari Gruppi Interdivisionali o Divisioni. Per la prima volta è stato possibile riunire studiosi di varia estrazione che hanno presentato e discusso criticamente i loro lavori, confrontandosi su problemi spesso tipicamente "catalitici", anche se bisogna considerare che la conduzione della ricerca in fotocatalisi necessita di una forte interdisciplinarietà. I contributi raccolti nel libro degli atti danno un'idea abbastanza chiara sullo stato della ricerca sia scientifica sia industriale della catalisi in Italia, includendo anche la fotocatalisi eterogenea (1).

Fino ad una decina di anni fa la fotocatalisi eterogenea era considerata una tematica interessante da un punto di vista scientifico, ma senza prospettive immediate di applicazioni pratiche o industriali. La situazione appare molto cambiata negli ultimi anni, grazie alla spinta in termini di impegno economico e di investimenti nella ricerca soprattutto da parte del Giappone. Anche in Italia, come in altri Paesi del mondo, si nota un'attenzione maggiore da parte dell'industria e delle istituzioni nazionali preposte a finanziare progetti di ricerca. Un esempio importante viene dall'Italcementi che ha sviluppato e continua a perfezionare la preparazione di materiali innovativi in edilizia contenenti TiO_2 (Luigi Cassar ha presentato una comunicazione sull'argomento). L'obiettivo è quello di contribuire alla riduzione nell'aria della concentrazione di NO_x , SO_x , CO, composti organici volatili ecc., mediante la fotodegradazione di queste sostanze adsorbite sulle superfici di strade, case ed edifici pubblici rivestiti con materiali che contengono TiO_2 . È importante notare che il "band gap" del TiO_2 (3,0 eV nella fase rutilo, 3,2 eV nella fase anatasio) permette la sua eccitazione anche in presenza di luce solare che contiene una piccola percentuale di fotoni di energia sufficiente.



L'eccitazione comporta la separazione delle coppie buca-elettrone che innescano sulla superficie del fotocatalizzatore reazioni di ossidazione. L'elettrone fotoprodotto può essere intrappolato da O_2 e da H_2O generando radicali molto reattivi che attaccano le specie da degradare. La buca, a sua volta, può essere catturata

da H_2O , da gruppi idrossido superficiali presenti sul TiO_2 o direttamente dalle specie da ossidare.

Lo scopo di questo articolo, però, non è quello di riportare i dettagli meccanicistici ed i principi fondamentali della fotocatalisi eterogenea facilmente reperibili in letteratura (2-9), ma presentare alcuni esempi di applicazioni di questa tecnologia. Tra questi possiamo citare le lampade rivestite da materiale autopulente contenente TiO_2 policristallino (utilizzate per illuminare le gallerie autostradali), i vetri antiappannanti (utilizzati nei bagni di molti alberghi o come specchietti retrovisori per gli autoveicoli) che sono già commercializzati in Giappone (10), il condizionatore ed il misuratore di carbonio organico totale (TOC) fotocatalitici comparsi recentemente sempre in Giappone.

Ovviamente le cose non sono semplicissime ed è necessario non solo ottimizzare la quantità di fotocatalizzatore presente sulla superficie del materiale ma anche utilizzare TiO_2 con determinate caratteristiche strutturali, morfologiche e chimico-fisiche che lo rendano adatto allo scopo (per esempio il TiO_2 presente nei vetri antiappannanti possiede un'alta idrofilia).

L'attività fotocatalitica, oltre che dalle condizioni sperimentali alle quali avvengono le reazioni fotocatalitiche, dipende dalle proprietà strutturali del fotocatalizzatore (fase cristallina, grado di cristallinità, presenza di difetti reticolari ecc.), dalle sue proprietà termodinamiche ed elettroniche intrinseche (valore del band-gap, energia potenziale delle coppie elettrone-buca fotoprodotte, loro velocità di ricombinazione ecc.), e dalle proprietà fisiche e chimico-fisiche superficiali (dimensione delle particelle, porosità, area superficiale specifica, idrossilazione, proprietà acido-base ecc.) (11, 12). La determinazione di una correlazione diretta tra la fotoreattività e una o poche proprietà è possibile solo in alcuni casi, cioè quando l'influenza di questa o di queste è dominante rispetto alle altre. Negli ultimi anni si sta approfondendo lo studio di fotocatalizzatori

nanostrutturati che hanno mostrato delle proprietà particolarmente interessanti ed in particolare una fotoattività spesso elevata. In questo caso la dimensione delle particelle sembra una caratteristica dominante (13-15).

Per quanto riguarda i sistemi liquido-solido, il trattamento di effluenti contenenti specie inorganiche od organiche inquinanti sfruttando il metodo fotocatalitico, può essere competitivo rispetto a quelli tradizionali solo in particolari circostanze ed utilizzando fotoreattori di opportuna geometria (16, 17). Una valutazione costi-benefici basata su confronti con tecnologie tradizionali, sembra indicare nella fotocatalisi una tecnologia particolarmente costosa. Bisogna comunque precisare che generalmente ci si basa sull'uso di lampade e quindi sul costo dell'energia elettrica senza valutare la possibilità di utilizzo di reattori solari. In quest'ultimo caso la convenienza è indubbia, anche se la frazione di fotoni di radiazione solare che possono attivare il fotocatalizzatore è molto bassa e quindi le fotoreazioni avvengono più lentamente. Tuttavia la fotocatalisi può dare un contributo importante considerando la non tossicità, la (foto)stabilità, il costo non elevato e l'effetto battericida del TiO_2 (contemporaneamente alla degradazione di sostanze chimiche nocive si ottiene anche la scomparsa di molti microrganismi come ad esempio i colibacilli e gli streptococchi fecali) e la completa mineralizzazione osservata per la quasi totalità delle molecole organiche trattate. Sono disponibili come fotocatalizzatori altri tipi di solidi, ma il TiO_2 presenta le caratteristiche migliori (ad esempio ZnO si fotocorrode in fase acquosa rilasciando ioni Zn^{2+}).

Un limite all'applicazione della fotocatalisi eterogenea è l'impossibilità di trattare effluenti molto concentrati o fanghi che ricoprirebbero la superficie del fotocatalizzatore rendendolo non attivo. La



Photocatalysis Applications

The article describes some applications of heterogeneous photocatalysis both in gas-solid and in liquid-solid systems. The interest on this innovative technology has grown last years especially thanks to scientists and Japanese industries that have worked jointly investing significant amount of money. In Europe some research groups and industries are involved in preparing and studying photocatalytic materials containing polycrystalline TiO_2 .

ABSTRACT 

fotocatalisi potrebbe tuttavia svolgere la propria funzione dopo uno o più trattamenti tradizionali impiegati per ottenere una migliore qualità di acque di scarico civili ed industriali. Infatti, essendo un metodo non selettivo, potrebbe mostrare la sua efficacia nel caso di specie presenti in concentrazione non eccessivamente elevata che siano di difficile eliminazione mediante altri trattamenti. Ad esempio, molecole bioresistenti, spesso presenti in bassa concentrazione negli effluenti scaricati dagli impianti biologici, potrebbero essere trasformate per effetto dell'ossidazione fotocatalitica in altre facilmente attaccabili dai batteri o essere completamente mineralizzate, evitando un loro pericoloso accumulo nell'ambiente. Un'altra possibile applicazione potrebbe essere il trattamento e il recupero di acque di lavaggio provenienti da impianti industriali e contenenti piccole concentrazioni di specie organiche o inorganiche (18). Il riciclo delle acque potrebbe rendere il processo economicamente più vantaggioso, ma è ovvio che sarebbe necessario anche in questo caso un bilancio tra costi e benefici.

È stata studiata la possibilità di accoppiare processi di separazione a membrana con reazioni fotocatalitiche sfruttando anche le radiazioni solari. Molti sono i vantaggi rispetto ai fotoreattori convenzionali. Tra i più importanti, quello di confinare le particelle di fotocatalizzatore e di inquinante nell'ambiente di reazione, di condurre i processi in modo continuo e di controllare il tempo di residenza delle molecole nel reattore (19-21).

Bisogna citare anche l'effetto sinergico che si ha quando la foto-



catalisi eterogenea è accoppiata al trattamento con ozono o alla presenza di additivi chimici in opportuna concentrazione (H_2O_2 , Fe^{2+} ecc.).

Infine un'ulteriore possibilità della fotocatalisi eterogenea è quella di effettuare ossidazioni in condizioni blande (22) avendo come obiettivo la realizzazione di sintesi organiche con una metodologia pulita irradiando con luce solare in presenza di ossigeno. La difficoltà consiste nell'utilizzo di fotocatalizzatori e di condizioni sperimentali opportune che rendano il processo selettivo.

Bibliografia

- (1) Book of Abstracts Vol. 1 e Vol. 2, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, GIC2004, Le Scienze Molecolari al Servizio dell'Uomo, Lerici (La Spezia), 6-10 giugno 2004.
- (2) E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht, 1986.
- (3) M. Schiavello (Ed.), *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- (4) M. Schiavello (Ed.), *Heterogeneous Photocatalysis*, Vol. 3, Wiley Series in Photoscience and Photoengineering, Wiley, Chichester, 1997.
- (5) A.J. Dekker, *Fisica dello stato solido*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1965, p. 301.
- (6) H. Gerischer, in H. Eyring *et al.* (Eds.), *Physical Chemistry. An Advanced Treatise*, Vol. IX, Academic Press, New York, 1970, p. 463.
- (7) Yu. V. Pleskov, Yu. Ye. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York, 1986.
- (8) A.J. Bard, *J. Photochem.*, 1979, **10**, 59.
- (9) K. Domen *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3657.
- (10) A. Fujishima *et al.*, *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Bkc inc., Tokyo, 1999.
- (11) G. Marci *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, **160**, 105.
- (12) A. Di Paola *et al.*, *Catalysis Today*, 2002, **75**, 87.
- (13) D. Beydoun *et al.*, *J. Nanoparticle Res.*, 1999, **1**, 439.
- (14) Q.H. Zang *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, **26**, 207.
- (15) M. Addamo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3303.
- (16) V. Augugliaro *et al.*, *Chimica e Industria*, 1997, **79**, 473.
- (17) A. Di Paola *et al.*, in L. Palmisano (Ed.), *Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque*, Edizioni Spiegel, Milano, 2000, Cap. 13, pagg. 237-260.
- (18) Tesi di Laurea di Piero Pulito, "Scale-up industriale del processo di produzione di idrogeli superassorbenti biodegradabili", Università di Lecce, relatori A. Maffezzoli, A. Sannino, G. Mele, AA 2003-2004.
- (19) R. Molinari, in L. Palmisano (Ed.), *Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque*, Edizioni Spiegel, Milano, 2000, Cap. 9, pagg. 159-186.
- (20) R. Molinari *et al.*, *J. Membrane Science*, 2002, **206**, 399.
- (21) R. Molinari *et al.*, *Nanofiltration - Principles and Applications*, Cap. 19, in press.
- (22) T. Caronna *et al.*, *Chem. Comm.*, 2003, 2350.