

Diossido di titanio e alcune sue applicazioni.

Spunti didattici

Serena Randazzo¹, Anna Caronia², Michele A. Floriano¹

1. Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Edificio 17, 90128 Palermo

2. I.S. Majorana, Via Gerardo Astorino, 56, 90146 Palermo
serena.randazzo@unipa.it, anna.caronia@tin.it, michele.floriano@unipa.it

Riassunto

Il diossido di titanio, TiO_2 , ampiamente utilizzato come pigmento di colore bianco, è uno dei materiali più studiati nell'ambito della ricerca per le sue proprietà fotocatalitiche. Esso, infatti, contribuisce alla fotodegradazione di sostanze inquinanti, motivo per cui è utilizzato nel settore della purificazione dell'aria e dell'acqua e per la realizzazione di vetri autopulenti, disponibili commercialmente. Nel presente lavoro viene suggerito un percorso didattico con l'obiettivo di mettere in evidenza le proprietà fotocatalitiche del diossido di titanio oltre che può essere utilizzato per affrontare concetti fondamentali quali la struttura a bande dei solidi e la fotocatalisi. Il percorso si articola in più fasi che ricalcano quelle suggerite nei metodi didattici basati sull'indagine come il protocollo delle 5E dell'approccio IBSE.

Dopo aver assistito a una dimostrazione che illustra le proprietà fotocatalitiche del diossido di titanio con l'ausilio di un opportuno pigmento, gli studenti sono guidati nell'indagine dei diversi fattori che influenzano il processo.

Parole chiave: diossido di titanio, degradazione inquinanti, fotocatalisi, IBSE, nanoparticelle, vetri autopulenti

Abstract

Titanium dioxide, TiO_2 , widely used as a white pigment, is one of the most investigated materials in the research area because of its photocatalytic properties. In fact, it helps in the photodecomposition process of pollutants and for this reason it is used in air and water purification techniques and in the production of commercially available self-cleaning glasses. In this work a teaching sequence is suggested with the aim of demonstrating the titanium dioxide photocatalytic properties and, in addition, it can be used to illustrate different topics, such as the band structure in solids and photocatalysis. The sequence consists of several steps following those adopted in Inquiry-based approaches such as the 5E IBSE protocol.

Following a demonstration of the titanium dioxide photocatalytic properties by using a suitable dye, students are guided in an investigation of the effect of different factors affecting the process.

Key-words: titanium dioxide, pollutant decomposition, photocatalysis, IBSE, nanoparticles, self-cleaning glass

Il diossido di titanio e suo utilizzo

Il diossido di titanio è ampiamente utilizzato sia in campo industriale, come pigmento bianco, che in numerosi settori di ricerca anche a causa delle sue proprietà fotocatalitiche.

Delle sei milioni di tonnellate prodotte globalmente ogni anno, il 99% è usato come pigmento bianco non solo nel settore delle pitture, in cui viene utilizzato sin dai primi anni del '900, ma anche nelle plastiche, nelle gomme, nell'industria della carta, nel settore della cosmetica e dei prodotti farmaceutici. Infatti, è presente nel dentifricio che usiamo quotidianamente, nella chewing gum che mastichiamo o nella crema solare di cui ci cospargiamo, o, ancora, nella compressa che occasionalmente ci capita di ingerire [1]. Il colore bianco deriva dal fatto che le particelle, di dimensioni maggiori rispetto alla lunghezza d'onda della luce, diffondono tutte le componenti della luce bianca in egual misura. Poiché il processo si ripete moltissime volte all'interno del mezzo, la direzione di provenienza della luce non è più riconoscibile ed il mezzo assume un colore bianco.

Sebbene largamente usato come pigmento, dagli anni '70 il diossido di titanio attira l'attenzione dei ricercatori anche per le sue qualità di fotocatalizzatore, ossia di sostanza capace di modificare la velocità di una trasformazione chimica indotta dalla radiazione luminosa. E' il più attivo e il più utilizzato tra i composti metallici che possono dar luogo alla fotocatalisi per la sua non tossicità, biocompatibilità, inerzia chimica in assenza di luce, basso costo, facile lavorabilità e facile produzione in grandi quantità su larga scala [2].

Per queste sue proprietà, il diossido di titanio è utilizzato in vari settori di grande interesse, quali la purificazione dell'aria e dell'acqua e nel settore dell'edilizia, come per esempio la produzione di materiali autopulenti, soprattutto vetri per le finestre. Alcune applicazioni emergenti, ancora in fase di studio, riguardano i materiali cementizi (pitture, pavimentazioni o masselli autobloccanti) con lo scopo di ridurre l'inquinamento urbano causato dagli ossidi di azoto (NO_x) prodotti dai gas di scarico delle automobili [3]; la produzione di idrogeno mediante water-splitting foto-elettrochimico [1], la conversione di energia solare mediante celle solari a pigmenti [4].

Le proprietà fotocatalitiche derivano dal fatto che tale ossido è un semiconduttore, ovvero dotato di proprietà di conduzione elettriche interme-

die tra quelle tipiche di un metallo (conduttore) ed un isolante (non conduttore). A differenza di un conduttore, in cui gli elettroni sono liberi di muoversi, un semiconduttore può condurre in determinate condizioni, per esempio se illuminato o riscaldato.

Una descrizione semplificata dei meccanismi responsabili delle proprietà di conduzione di un generico materiale solido può essere ottenuta facendo riferimento alla Figura 1. La sovrapposizione fra livelli energetici esterni di atomi contigui causa la delocalizzazione degli elettroni di legame con la conseguente formazione della così detta banda di valenza. Analogamente, la sovrapposizione di livelli a energie superiori porta alla formazione di una banda, normalmente vuota, nota come banda di conduzione. Il comportamento elettrico del materiale è determinato dalla differenza energetica fra la banda di valenza e quella di conduzione. Nei *conduttori* le due bande sono sovrapposte (vedi Figura 1.a) e, di conseguenza, gli elettroni possono agevolmente trasferirsi nella banda di conduzione in cui sono liberi di muoversi. Negli altri casi (vedi Figura 1.b) le due bande sono separate da un *energy gap* (E_g). Quando tale differenza di energia è molto grande gli elettroni non possono trasferirsi nella banda di conduzione e il materiale è un *isolante*. Per alcuni materiali invece, il gap energetico è tale che è possibile trasferire elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione mediante semplice riscaldamento o, come nel caso del diossido di titanio, radiazioni di energia almeno pari al gap energetico (di solito nell'UV-Vis). Il trasferimento di un elettrone nella banda di conduzione lascia in quella di valenza una vacanza (*hole*). I materiali dotati di queste caratteristiche sono noti come *semiconduttori* [5,6].

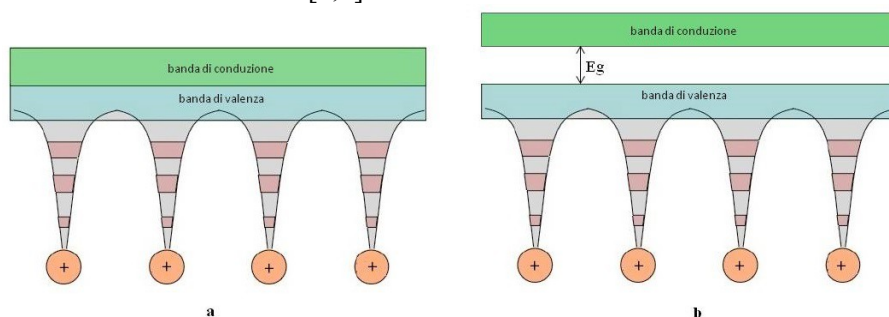


Figura 1 – Rappresentazione schematica della banda di valenza e della banda di conduzione in: (a) un conduttore, (b) un isolante o semiconduttore. In quest'ultimo caso E_g indica l'energia di separazione fra le due bande.

Le proprietà fotocatalitiche del TiO_2

Il TiO_2 è un semiconduttore con un gap fra la banda di valenza e la banda di conduzione di circa 3 eV, energia corrispondente a quella di radiazioni nel campo dell'ultravioletto. Sia gli elettroni disponibili nella banda di conduzione

ne, sia le vacanze generatesi in quella di valenza, come sarà meglio descritto in seguito, sono responsabili delle proprietà fotocatalitiche di questo materiale.

Nel caso delle celle DSSC (Dye Sensitized Solar Cell), come precedentemente riportato [7], il diossido di titanio è utilizzato come trasportatore di elettroni.

Nella purificazione delle acque o nel caso di utilizzo di superfici autopulenti, gli elettroni resi disponibili a seguito dell'illuminazione del TiO_2 vengono trasferiti a specie ossidanti che subiscono un processo di riduzione, mentre le specie riducenti cedono un elettrone alla banda di valenza dove si trovano le vacanze, subendo un processo di ossidazione. Affinché il fotocatalizzatore sia efficiente, queste reazioni devono risultare preponderanti rispetto ai processi di ricombinazione vacanza-elettrone che possono avvenire nel bulk o sulla superficie stessa.

Nel settore della purificazione delle acque [8], la fotocatalisi rientra tra i trattamenti più avanzati di depurazione, i così detti AOPs, processi di ossidazione avanzata, ossia quei processi di degradazione di inquinanti organici presenti in soluzione acquosa dove vengono trasformati in composti innocui. Questi processi sono basati sulla generazione di specie fortemente ossidanti come i radicali idrossilici $\cdot\text{OH}$ generati dalle molecole d'acqua, con il vantaggio di degradare gli inquinanti organici direttamente in soluzione. Come schematizzato nella Figura 2, l'acqua dona elettroni alla banda di valenza dove risiede la vacanza, generando radicali $\cdot\text{OH}$, mentre l'ossigeno adsorbito sulla superficie, acquista elettroni, riducendosi all'anione superossido $\cdot\text{O}_2^-$ [8] che, come sarà meglio illustrato nella successiva discussione, anch'esso è fonte di radicali $\cdot\text{OH}$.

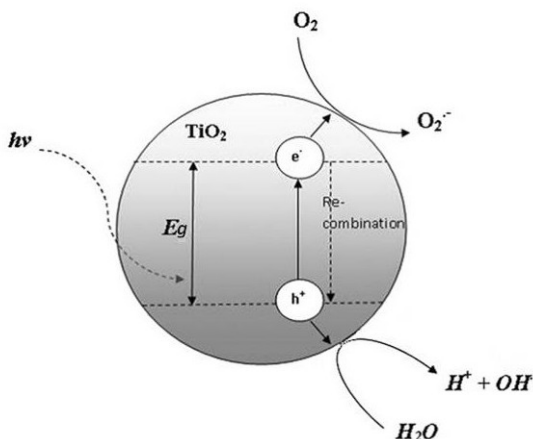


Figura 2 – Descrizione dei processi redox in acqua indotti dall'assorbimento di radiazione $h\nu$ da parte del TiO_2 .

Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre le sostanze organiche, sia adsorbite sia in soluzione.

Dal punto di vista didattico i processi sopra descritti possono essere convenientemente illustrati utilizzando come sostanza organica prototipo il glicerolo. Inoltre, per mettere in evidenza i processi redox coinvolti si può utilizzare un opportuno colorante (D) le cui forme ossidata e ridotta presentino colori diversi. In una soluzione acquosa di colorante vengono aggiunti il glicerolo e il fotocatalizzatore TiO_2 , nella forma di particelle di una certa dimensione. Dopo esposizione a radiazioni UV, avvengono i processi schematizzati in Figura 3. La forma ossidata del colorante (D_{ox}) può ridursi, cambiando colore, alla forma D_{red} mediante due meccanismi: la porzione direttamente adsorbita sulla superficie del fotocatalizzatore si riduce acquisendo gli elettroni (e^-) presenti nella banda di conduzione, ovvero, mediante un processo redox (reazione 3) che coinvolge radicali $\cdot\text{ROH}$ formatisi dall'interazione diretta del glicerolo (Gly) con le vacanze (h^+) o, in soluzione, mediante reazioni del glicerolo con radicali $\cdot\text{OH}$ (reazione 2) che, come detto, sono fortemente ossidanti. L'ossidazione del radicale $\cdot\text{ROH}$ ne causa la decomposizione in CO_2 e H_2O . La sequenza di reazioni 1 indica i processi responsabili della formazione di $\cdot\text{OH}$ a partire dallo ione superossido $\cdot\text{O}_2^-$ (vedi Fig. 2).

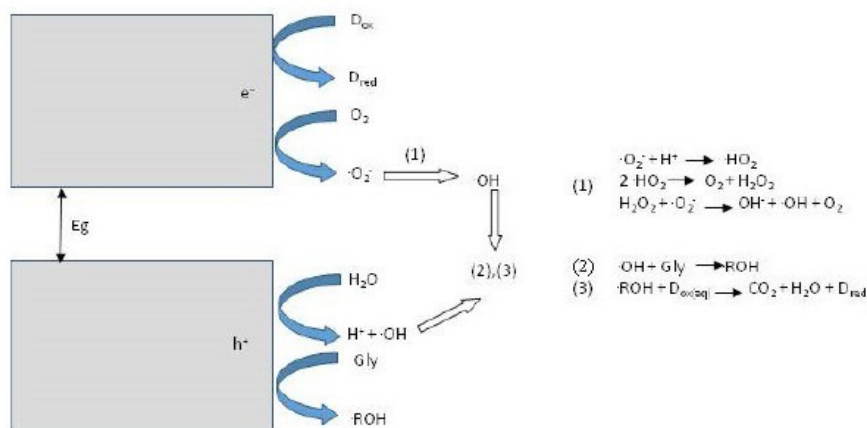
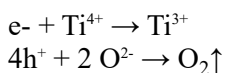


Figura 3 – Descrizione dei processi redox in una soluzione acquosa contenente glicerolo (Gly) e un colorante (D) indotti dall'assorbimento di radiazione ($h\nu$) da parte del TiO_2 . Gli schemi di reazione (1), (2) e (3) riportati nella parte destra della figura sono discussi nel testo.

Nelle applicazioni dell'ossido di titanio come materiale attivo nei vetri au-

topulenti, una lastra di vetro è ricoperta da un sottilissimo strato del semiconduttore. L'assorbimento della radiazione solare e la conseguente promozione di elettroni nella banda di conduzione, analogamente a quanto precedentemente descritto, consente la decomposizione di sostanze organiche adsorbite sulla superficie e, allo stesso tempo, un meccanismo di idrofilia foto-indotta facilita lo scorrimento dell'acqua sulla superficie che trasporta con sé le sostanze estranee. Le caratteristiche super-idrofile della superficie possono essere schematicamente riassunte a partire dai processi redox che avvengono a seguito della irradiazione [3].

Gli elettroni generati a seguito dell'assorbimento di radiazione riducono il catione Ti^{4+} a Ti^{3+} , mentre le vacanze ossidano gli anioni O^{2-} , secondo i processi (dove h^+ rappresenta una vacanza elettronica):



In questo processo viene espulso ossigeno e si crea la cosiddetta “vacanza di ossigeno”. Le vacanze di ossigeno sono rimpiazzate da molecole di acqua producendo gruppi ossidrilici adsorbiti e quindi siti idrofili superficiali, mentre il resto della superficie mantiene caratteristiche idrofobiche. Quanto maggiore è l'esposizione alla radiazione luminosa, tanto maggiore sarà il numero di siti idrofili che si generano sulla superficie e, di conseguenza, più piccolo diventa l'angolo di contatto fra la superficie e ulteriore acqua che si aggiunge. Come risultato, l'acqua piovana, anziché raccogliersi in gocce, tende a formare un film continuo sulla superficie del materiale che, scivolando più agevolmente, trasporta con sé lo sporco. La presenza del TiO_2 nei vetri delle finestre assicura non solo proprietà autopulenti, ma anche anti-nebbia, antimicrobica, deodorante e purificatrice dell'aria.

Un aspetto che caratterizza tutte le applicazioni del diossido di titanio sin qui descritte è la dimensione nanometrica delle particelle. In generale, la materia, quando è ridotta a dimensioni di questa scala, assume proprietà chimiche e fisiche differenti che, cosa ancora più importante, dipendono dalle dimensioni delle nanoparticelle. Di conseguenza, in questa scala dimensionale, è possibile variare le proprietà regolando opportunamente le dimensioni. Inoltre, in un solido riducendo il volume delle particelle aumenta notevolmente la superficie esposta (aumento del rapporto superficie/volume). Quindi, maggiore è la disponibilità di siti superficiali, maggiore è la velocità delle reazioni di fotodecomposizione e ciò comporta una maggiore efficienza dell'attività fotocatalitica del TiO_2 . Per questi motivi, un elevato rapporto superficie/volume è di gran lunga la più importante caratteristica nelle applicazioni di tipo fotocatalitico di interesse in questo lavoro.

Un percorso didattico sulla fotocatalisi

In questa sezione viene suggerito un percorso che ha l'obiettivo di mettere in evidenza le proprietà fotocatalitiche del diossido di titanio. Tale percorso può essere utilizzato per illustrare i concetti sopra descritti riguardanti i fotocatalizzatori in generale, come ad esempio la struttura a bande dei solidi e la delocalizzazione delle cariche.

Nella fase iniziale, il docente introduce alcuni dei concetti fondamentali sopra descritti e in particolare: la struttura a bande dei solidi e la differenza tra materiali conduttori e isolanti, i semiconduttori elementari e la formazione di elettroni liberi e vacanze.

Dopo aver introdotto questi concetti base, il docente propone alla classe l'esperimento 1 riguardante la riduzione fotocatalitica di un colorante per mezzo di TiO_2 in presenza di glicerolo e luce UV.

Esperimento 1

Nella procedura che segue viene utilizzato il colorante 2,6-dicloroindofenolo (DCIP) [2], anche se è stato suggerito [9] che, alternativamente per lo stesso scopo si può utilizzare la resazurina.

Materiale occorrente

- 2,6-dicloroindofenolo, sale sodico (DCIP) (soluzione acquosa 0,5 g/L).
- Glicerolo 99%.
- Diossido di titanio in polvere (particelle di dimensioni comprese fra circa 20-100 nm o anche maggiori).
- Lampada UV ($\lambda < 350$ nm)
- Provette di vetro trasparente
- Vetrini d'orologio o capsule Petri

Procedura

In relazione all'ambiente dove sarà effettuata la dimostrazione e per ottimizzarne la visibilità da parte degli studenti, le prove possono essere effettuate utilizzando provette o vetrini d'orologio. Si possono anche utilizzare piccole capsule Petri che offrono il vantaggio di potere essere poste sul piano di una lavagna luminosa in modo che l'immagine proiettata sia visibile da tutta la classe. Adattando le quantità al volume dei recipienti utilizzati, mescolare pochi mL della soluzione di DCIP, un volume di glicerolo pari a circa 1/10 e una piccola quantità pesata di TiO_2 (circa 10 mg). Al fine di rilevare meglio i cambiamenti di colore della soluzione durante la reazione, è opportuno preparare una miscela identica alla precedente in cui non sia stato aggiunto il fotocatalizzatore. Esporre entrambi i contenitori alla lampada UV e avviare il cronometro.

Il colore della soluzione varierà da blu (forma ossidata del colorante) a incolore (forma ridotta). Un colore rosa potrebbe essere osservato tra questi due estremi.

Il tempo occorrente perché la soluzione si decolori dipende da vari fattori fra cui, per esempio, la quantità e granulometria del catalizzatore oppure la lunghezza d'onda e intensità della lampada UV utilizzata. Le condizioni sopra riportate sono indicative e si consiglia di svolgere uno studio preliminare con il materiale a disposizione allo scopo di osservare il cambiamento di colore in tempi ragionevoli. Si consiglia di predisporre schede sperimentali in cui gli studenti annotino individualmente le loro osservazioni durante la dimostrazione.

Dopo aver effettuato l'esperimento e avvalendosi degli schemi riportati in Figura 2 e 3, vengono messe in evidenza le principali reazioni che sono responsabili per la decolorazione della soluzione.

Si avvia quindi una discussione chiedendo alla classe di suggerire quali fattori fra quelli coinvolti nella realizzazione dell'esperimento possono influenzare il tempo di decolorazione e quali prove sperimentali potrebbero essere messe in atto per verificare le ipotesi. Tale discussione può essere efficacemente avviata utilizzando opportune schede, compilate dagli studenti in maniera individuale, che riportino, oltre a una descrizione sintetica dell'esperimento effettuato, le seguenti due domande:

- a) Quale dei diversi fattori sperimentali coinvolti pensi che sia importante nel rendere il processo di decolorazione della soluzione più veloce?
- b) Che cosa modificheresti nell'esperimento che hai osservato per verificare la tua ipotesi?

Dopo una breve fase di lavoro individuale, si suggerisce di suddividere gli studenti in piccoli gruppi (non più di due/tre studenti per gruppo) chiedendo loro di concordare fra quelli proposti dai singoli componenti il fattore sperimentale ritenuto più importante. E' auspicabile che da questa discussione emergano alcuni fattori facilmente verificabili con successiva esperienza. Fra questi potrebbero esserci: la concentrazione del colorante, la quantità di catalizzatore utilizzata e la sua granulometria, il tipo e lunghezza d'onda della sorgente luminosa e il tipo di semiconduttore.

In una seconda e distinta fase di laboratorio, sulla base del materiale a disposizione, mantenendo ove possibile la composizione dei precedenti gruppi, gli studenti sono invitati a verificare sperimentalmente le ipotesi fatte. In questa fase sarà importante sottolineare la necessità di registrare in maniera semi-quantitativa le osservazioni. Per esempio, non sarà sufficiente affermare di aver osservato una più rapida decolorazione della soluzione all'aumentare della quantità di catalizzatore, ma occorrerà esprimere tale relazione annotando il peso di catalizzatore e il corrispondente tempo di decolorazione. Analogamente non sarà sufficiente limitarsi a una singola misura, ma sarebbe opportuno verificare l'osservazione con almeno due o tre prove. Gli studenti saranno quindi invitati a presentare i loro risultati in forma tabellare, preferibilmente esponendoli all'intero gruppo classe.

Nella procedura fin qui esposta è possibile riconoscere le varie fasi (Engage, Explore, Explain, Elaborate e, in seguito, Evaluate), che sono tipiche di un approccio IBSE secondo il protocollo delle 5 E [10,11].

Esperimento 2

A conclusione delle precedenti fasi sperimentali, si possono dimostrare le proprietà autopulenti di opportuni vetri ricoperti da un film di TiO_2 e disponibili commercialmente. Si osserverà la decolorazione di alcune gocce della soluzione utilizzata nell'esperimento precedente dopo esposizione a luce UV dimostrando, come descritto, la decomposizione della sostanza organica. Uno spruzzo d'acqua che simula la pioggia formerà sul vetro una sottile pellicola che, scivolando via, rimuoverà eventuali macchie depositatesi a conclusione della reazione precedente, così dimostrando anche l'effetto di super-idrofilia sopra descritto.

Ringraziamenti

Gli esperimenti qui descritti sono stati realizzati in due istituti tecnici come parte di una sperimentazione didattica all'interno del progetto EU-FP7 "IRRESISTIBLE". Si ringrazia la Prof.ssa Tiziana Di Silvestre dell' IISS E. Ascione di Palermo per la sua partecipazione.

Bibliografia

- [1] E. Davles, The white stuff, Chemistryworld, 2016.
- [2] A. Mills, M. McGrady, J. Wang, and J. Hepburn, A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6 Dichloroindophenol, *International Journal of Photoenergy*, 2008.
- [3] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1* (2000) 1–21.
- [4] B. O'Regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films, *Nature* 353, 737 - 740 (1991).
- [5] [http://www.treccani.it/enciclopedia/semiconduttori_\(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/semiconduttori_(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica)/)
- [6] [http://www.treccani.it/enciclopedia/semiconduttori_\(Enciclopedia-Italiana\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/semiconduttori_(Enciclopedia-Italiana)/)
- [7] Ricerca e Innovazione Responsabili in didattica. Il progetto IRRESISTIBLE, Serena Randazzo e Michele A. Floriano, *La Chimica nella Scuola*, XXXVIII, 1 2016, 37-48
- [8] *La Chimica e l'Industria* I anno XCVII n° I settembre/ottobre, 2015

[9] A. Mills, J. Wang and M. McGrady, Method of Rapid Assessment of Photocatalytic Activities of Self-Cleaning Films, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 18324-18331.

[10] A. Eisenkraft, Expanding the 5E Model, *Science Teacher*, Vol. September, 2003, 57-59

[11] R.W. Bybee et al., The BSCS 5E Instructional Model: Origins and Effectiveness, 2006.