



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

**DOTTORATO DI RICERCA IN
TECNOLOGIE PER LA SOSTENIBILITÀ ED IL RISANAMENTO AMBIENTALE
XXIV CICLO**

**LA FOTOCATALISI ETEROGENEA UTILIZZATA COME METODO
PER LE SINTESI ORGANICHE SELETTIVE IN CONDIZIONI
SPERIMENTALI BLANDE**

Tesi di dottorato

Dott.ssa Maria Angela Puma

Relatori

Prof. Leonardo Palmisano

Ing. Vittorio Loddo

Coordinatore

Prof. Sebastiano Calvo

Desidero innanzitutto ringraziare il Professor Leonardo Palmisano e l'ing. Vittorio Loddo per i preziosi insegnamenti impartiti e l'estrema disponibilità dimostrata nel corso di questi tre anni di ricerca. Ringrazio, inoltre, l'ing. Francesco Parrino che è stato sempre prodigo di suggerimenti e di apporti collaborativi in tutti gli aspetti pratici del mio lavoro sperimentale.

Intendo poi ringraziare il Professore Giovanni Camera Roda di Bologna per la proficua collaborazione. Vorrei, infine, esprimere la mia sincera gratitudine a tutti i componenti del gruppo in cui ho svolto il lavoro di ricerca per la loro disponibilità, professionalità e preparazione.

INDICE

<i>RIASSUNTO DEL LAVORO DI TESI</i>	pag. 5
1. INTRODUZIONE	
1.1 La Fotocatalisi Eterogenea	9
1.1.1 Proprietà dei Semiconduttori	9
1.1.2 Proprietà del Biossido di Titanio	10
1.1.3 Meccanismo Fotocatalitico	13
1.1.4 Fotosensibilizzazione del Biossido di Titanio	14
1.2 Sintesi Organiche Selettive in Fotocatalisi.	17
2. IDROSSILAZIONI	
2.1 Introduzione	19
2.2 Dati Sperimentali	21
2.2.1 Preparazione dei Catalizzatori	21
2.2.2 Strumentazioni	23
2.3 Risultati e Discussione	27
2.3.1 Caratterizzazione dei Catalizzatori	27
2.3.2 Fotoreattività	31
2.3.3 Selettività delle Reazioni	34
3. PRODUZIONE FOTOCATALITICA DI VANILLINA	
3.1 La Vanillina	42
3.2 Dati Sperimentali	48
3.3 Risultati e Discussione	56
4. OSSIDAZIONE CON LUCE VISIBILE DELL'ACIDO TRANS-FERULICO	
4.1 Introduzione	71
4.2 L'Acido Trans-Ferulico	72
4.3 Dati Sperimentali	74
4.4 Risultati e Discussione	78
5. FOTOISOMERIZZAZIONE E CICLIZZAZIONE INTRAMOLECOLARE DELL'ACIDO CAFFEICO	

5.1	Introduzione	90
	5.1.1 L'Acido Caffeico	90
	5.1.2 L'Esculetina	91
5.2	Reazioni di Isomerizzazione	92
	5.2.1 Fotoisomerizzazioni Cis-Trans	92
5.3	Dati Sperimentali	98
5.4	Risultati e Discussione	100
	<i>Bibliografia</i>	105

RIASSUNTO DEL LAVORO DI TESI

Nel corso di questi tre anni di Dottorato di Ricerca in “Tecnologie per la Sostenibilità ed il Risanamento Ambientale”, XXIV ciclo, presso il laboratorio di ricerca di fotocatalisi eterogenea “Schiavello-Grillone”, sono stati sviluppati processi innovativi per la produzione selettiva di specie organiche ad alto valore aggiunto, seguendo i principi della Chimica Verde; in particolare sono state studiate reazioni di ossidazione parziale di composti aromatici. La metodologia prevalentemente utilizzata è stata la fotocatalisi eterogenea mediante l'utilizzo del biossido di titanio policristallino (TiO_2) come fotocatalizzatore, utilizzato sospeso in soluzione acquosa o immobilizzato su supporti rigidi.

La fotocatalisi eterogenea, negli ultimi anni, ha trovato largo impiego nei trattamenti di purificazione dell'aria e dei reflui acquosi inquinati [1-5]; questa tecnica, infatti, consente di ossidare in modo completo substrati organici ed inorganici a biossido di carbonio e acqua. In presenza di aria e luce (solare o artificiale) il TiO_2 si attiva, dando origine a processi ossidativi che portano alla trasformazione di sostanze organiche inquinanti quali gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO) e numerosi altri composti. Rispetto ai tradizionali metodi di purificazione, la fotocatalisi eterogenea presenta il vantaggio di portare alla completa mineralizzazione di diversi composti organici tossici difficilmente eliminabili, tra cui anche composti organici volatili irritanti e cancerogeni.

In questo lavoro la fotocatalisi eterogenea è stata utilizzata in processi di sintesi organica, tramite reazioni di ossidazione parziale, con l'obiettivo di sintetizzare prodotti di interesse industriale normalmente ottenuti attraverso l'utilizzo di sostanze organiche pericolose per l'uomo e per l'ambiente [6-17].

Sono stati, inizialmente, condotti degli studi allo scopo di analizzare l'andamento del processo ossidativo partendo da differenti composti

aromatici e variando le caratteristiche del fotocatalizzatore. Sono state, quindi, effettuate delle reazioni di idrossilazione del fenolo (composto aromatico contenente un gruppo elettron-donatore) e dell'acido benzoico (composto aromatico contenente un gruppo elettron-attrattore), andando, poi, ad analizzare la distribuzione dei gruppi -OH nei prodotti idrossilati in modo da correlare la selettività raggiunta ad alcune caratteristiche chimico-fisiche della polvere utilizzata. I campioni di catalizzatore sono stati caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X, analisi termogravimetriche, determinazione della percentuale di fase cristallina, calcolo dell'area superficiale e del punto di zero carica. Dalle reazioni condotte a partire dal fenolo sono stati ottenuti i derivati orto- e para-monoidrossilati, mentre nel caso dell'acido benzoico si sono formati tutti i derivati mono-idrossilati indipendentemente dal tipo di catalizzatore utilizzato. I maggiori valori di selettività sono stati ottenuti utilizzando i catalizzatori commerciali che, rispetto a quelli home-prepared (HP), si presentano meno idrossilati in superficie e con un maggior grado di cristallinità.

Sono state, successivamente, condotte delle reazioni di ossidazione fotocatalitica a partire da acido ferulico, eugenolo, isoeugenolo e alcol vanillico allo scopo di sintetizzare vanillina, un aroma ampiamente utilizzato nell'ambito dell'industria alimentare, cosmetica e farmaceutica. Tutte le reazioni sono state condotte in soluzione acquosa e a temperatura ambiente, utilizzando diversi tipi di fotoreattori e fotocatalizzatori sia commerciali che home-prepared. I risultati ottenuti sono stati molto soddisfacenti, in quanto è stata raggiunta una selettività massima di vanillina, rispetto al substrato convertito, pari al 21%. Tra tutti i substrati utilizzati, il più interessante e quindi il più studiato, è stato l'acido ferulico: questa molecola, rispetto alle altre, è particolarmente solubile in acqua ed è facilmente reperibile a costi bassi in quanto prodotto di scarto dell'industria agricola. Nel caso delle reazioni condotte a partire dall'acido

ferulico, quindi, sono stati effettuati degli studi più approfonditi: è stata condotta un'analisi qualitativa e quantitativa dei principali intermedi di reazione, in modo da poter ottenere un bilancio finale di Carbonio quasi completo.

Dagli studi inerenti la fotoproduzione di vanillina a partire da acido ferulico sono emersi degli interessanti spunti di lavoro: in primo luogo è stata analizzata la possibilità di effettuare reazioni di fotocatalisi eterogenea a partire da acido ferulico mediante l'utilizzo di luce visibile; un altro interessante risultato è stato il ritrovamento tra i sottoprodotti di reazione di acido trans-caffeico, proveniente dalla sostituzione del gruppo $-OCH_3$ dell'acido trans-ferulico con un gruppo $-OH$, ed esculetina, un lattone derivato dalla ciclizzazione intramolecolare dell'acido cis-caffeico, entrambi ottenuti in una via di reazione che non porta alla formazione della vanillina.

È stato visto come l'ossidazione dell'acido trans-ferulico in soluzione acquosa contenente TiO_2 avvenga attraverso la formazione di un complesso a trasferimento di carica (CTC) sulla superficie del TiO_2 , in grado di assorbire luce visibile ($\lambda \geq 400nm$). Il principale prodotto di ossidazione è il biossido di carbonio, mentre altri prodotti secondari di ossidazione sono composti organici precursori della vanillina, vanillina e acido trans-caffeico. La formazione di questo CTC avviene soltanto in presenza di alcuni tipi di TiO_2 . Per capire il meccanismo di questo processo sono stati condotti degli esperimenti in assenza di ossigeno, in presenza di ioni bromato e, infine, utilizzando dei catalizzatori modificati con l'aggiunta di gruppi fosfato.

Sono state, infine, condotte delle analisi a partire da acido trans-caffeico, un composto presente in numerose specie del regno vegetale, dotato di interessanti proprietà tra cui la sua attività antiossidante. È stato studiato il meccanismo di isomerizzazione dell'acido trans-caffeico al corrispondente isomero cis e la successiva ciclizzazione intramolecolare di

quest'ultimo ad esculetina, un composto appartenente alla famiglia delle cumarine che svolge una notevole attività benefica a livello delle vie vascolari. È stato visto come il meccanismo di isomerizzazione sia fortemente dipendente dal pH iniziale della soluzione nonché dal tipo di catalizzatore utilizzato. I risultati ottenuti hanno evidenziato una selettività massima di esculetina del 34% circa rispetto all'acido caffeico convertito.

1. Introduzione

1.1 La fotocatalisi eterogenea

La fotocatalisi è quel processo che permette, in presenza di un catalizzatore, di accelerare la velocità di una fotoreazione riducendo l'energia di attivazione di quest'ultima. La fotocatalisi eterogenea, in particolare, permette di accelerare reazioni di ossidazione radicalica di sostanze organiche sfruttando le caratteristiche di alcuni solidi semiconduttori come fotocatalizzatori.

I semiconduttori possono essere eccitati da luce con un livello di energia superiore al band gap in modo da generare una coppia buca-elettrone ricca di energia. Questo meccanismo può essere utilizzato per generare elettricità in celle solari fotovoltaiche, sintesi organiche, degradazione di composti inquinanti [1-5] o, ancora, per particolari reazioni di fissaggio dell'azoto o di scissione dell'acqua.

In questo capitolo saranno discusse le caratteristiche fondamentali dei semiconduttori e della fotocatalisi eterogenea in generale.

1.1.1 Proprietà dei Semiconduttori

Un esempio interessante per spiegare le proprietà di un solido semiconduttore è il modello Energy band [18-23]. Un solido può essere visto come una grandissima molecola in cui il numero di orbitali molecolari è talmente alto da rendere trascurabile la differenza di energia tra loro fino a poterli considerare una banda continua di energia.

Le proprietà ottiche di un semiconduttore sono determinate da due bande: una vuota a più bassa energia, denominata banda di valenza, e una occupata a più alta energia, denominata banda di conduzione. Viene definito "Band gap" la differenza di energia tra il bordo inferiore della banda di conduzione e il bordo superiore della banda di valenza.

I metalli sono dei buoni conduttori elettronici in quanto le loro bande di valenza e di conduzione si sovrappongono, permettendo all'elettrone di occupare stati vuoti nella banda di conduzione e di muoversi liberamente nel reticolo. Materiali con un band gap ≥ 4 eV sono definiti isolanti ed è molto difficile che un elettrone riesca a passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Nei semiconduttori il valore di band gap è intermedio a quello dei conduttori e degli isolanti (1.0 – 4.0 eV), e ciò consente un aumento della conducibilità a seguito di eccitazione termica o luminosa.

L'assorbimento di un fotone di energia uguale o superiore al band gap del semiconduttore promuove un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una buca nella banda di valenza (h^+ VB) ed un elettrone nella banda di conduzione (e^- CB). I due portatori di carica sono chimicamente molto reattivi in quanto la buca è un forte ossidante, mentre l'elettrone è un forte riducente. Buca ed elettrone possono ricombinarsi con dissipamento dell'energia assorbita in calore, ma se la loro velocità di ricombinazione è tale da permetterne la migrazione all'interfaccia semiconduttore-elettrolita, possono dare inizio ad una serie di processi di ossido-riduzione.

Un semiconduttore molto puro all'equilibrio presenta un'uguale concentrazione di elettroni nella banda di conduzione e di buche in quella di valenza; aggiungendo delle impurezze al catalizzatore, tuttavia, si ha un aumento della concentrazione di una delle due specie portatrici di carica e quindi un aumento della conducibilità, in questo caso si parla di drogaggio del semiconduttore.

1.1.2 Proprietà del Biossido di Titanio

Il fotocatalizzatore più usato per la sua a-tossicità, economicità, reperibilità e stabilità (foto)chimica è il biossido di titanio, un ossido semiconduttore dotato di un'elevata reattività per cui può essere

chimicamente attivato dalla luce. Il TiO_2 è presente in natura in diverse forme polimorfe, tra cui le principali sono anatasio (tetragonale), rutilo (tetragonale) e brookite (orto rombica) come riportato in figura 1. Il rutilo è la fase più stabile, ma il TiO_2 anatasio è il polimorfo più spesso utilizzato in fotocatalisi.

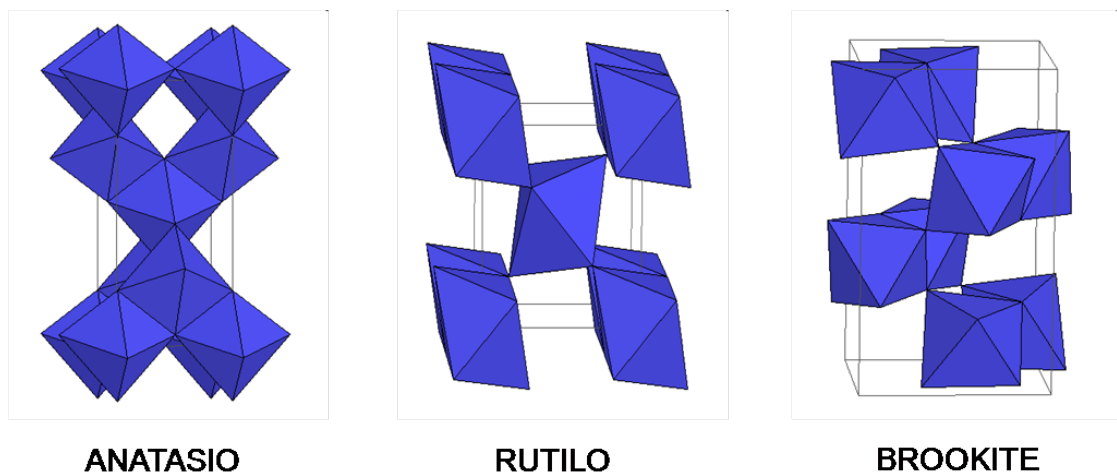


Fig.1. Strutture cristalline di anatasio, rutilo e brookite.

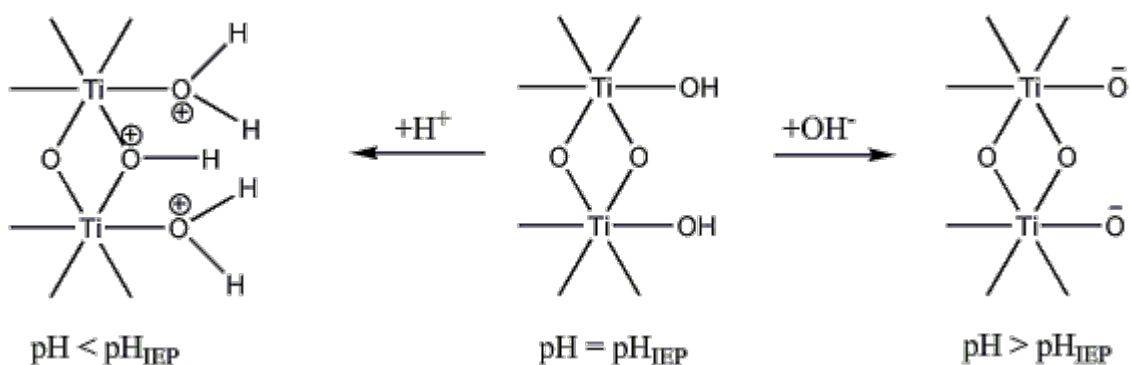


Fig.2. Schema semplificato del meccanismo di protonazione e deprotonazione della superficie idrossilata del TiO_2 . Il punto isoelettrico (pH_{IEP}) del TiO_2 è intorno a 5.8-7.5 [24-28]. I valori di pK_a dei gruppi $-\text{OH}$ monodentati e bidentati sono rispettivamente 12.7 e 2.9 [27].

Il band gap del TiO_2 Anatasio è pari a 3,2 eV mentre nel caso del Rutilo è pari a 3,0 eV; per la sua attivazione, quindi, sono necessarie radiazioni con lunghezza d'onda minore di 400 nm (vicino UV).

Osservando la superficie del TiO_2 schematizzata in figura 2, è possibile notare che sia il Titanio che l'Ossigeno non sono coordinativamente saturi dando origine ai cosiddetti difetti di superficie. A seguito di dissociazione le molecole di acqua, attraverso un processo di adsorbimento, possono riempire questi siti con un conseguente aumento della concentrazione di gruppi OH (circa 5 gruppi per nm^2); alcuni di questi legami sono bidentati ($\text{Ti}(\text{OH})\text{Ti}$) e presentano un carattere acido ($\text{pK}_s = 2.9$) mentre i gruppi OH legati monodentati ($-\text{Ti}-\text{OH}$) hanno un carattere basico ($\text{pK}_s = 12.7$). Per queste caratteristiche la superficie del Biossido di Titanio può essere protonata o deprotonata in dipendenza al valore di pH della soluzione acquosa. Il valore di pH in corrispondenza del quale la carica superficiale netta è pari a zero è chiamato pH_{IEP} (punto isoelettrico). Questa dipendenza dal pH influenza anche la posizione energetica della banda di valenza e di conduzione, come vedremo più avanti.

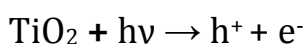
Il biossido di titanio ha trovato largo impiego:

- nella produzione di vetri antiappannamento per finestre e specchietti retrovisori di automobili: a causa della elevata idrofilicità del TiO_2 , l'acqua prende forma di un sottile strato altamente uniforme che impedisce l'annebbiamento;
- in processi di sterilizzazione: i batteri e i funghi che attaccano le superfici in cui è presente TiO_2 vengono decomposti grazie all'elevato potere ossidante del fotocatalizzatore;
- in processi di deodorizzazione: piastrelle rivestite con biossido di titanio sono in grado di decomporre gas tossici organici fonte di cattivi odori.
- nella realizzazione di pannelli solari fotovoltaici.

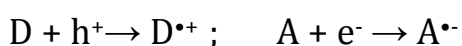
1.1.3 Meccanismo Fotocatalitico

In figura 3 sono illustrati i passaggi chiave della reazione fotocatalitica in una particella di semiconduttore. Se il fotone in entrata ha un'energia $h\nu$ superiore al valore di E_g (energy gap o band gap), un elettrone (e^-) può essere promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione lasciandosi dietro una buca (h^+). Queste coppie elettrone-buca diffondono sulla superficie della particella catalitica e prendono parte alla reazione chimica con le molecole adsorbite: donatore (D) o accettore (A).

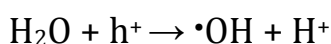
Il processo primario è la generazione di un portatore di carica:



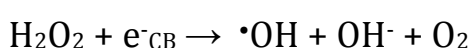
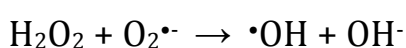
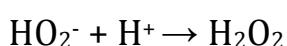
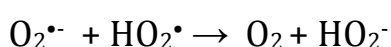
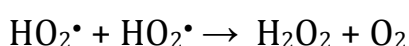
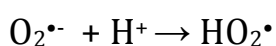
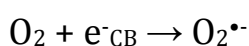
Le buche interagiscono con le molecole del donatore determinandone l'ossidazione, mentre gli elettroni della banda di conduzione sono in grado di ridurre le molecole dell'accettore di elettrone.



Quando le reazioni sono condotte in soluzione acquosa, le buche possono interagire con l'acqua adsorbita sulla superficie del semiconduttore, generando così dei radicali ossidrile:



Se, inoltre, nell'ambiente di reazione è presente O_2 , questo si comporta da accettore di elettroni con la conseguente formazione dello ione superossido che, dopo alcuni passaggi, evolve velocemente a radicale ossidrile.



I radicali ossidrile sono delle specie altamente reattive in grado di ossidare il materiale organico presente nell'ambiente di reazione.

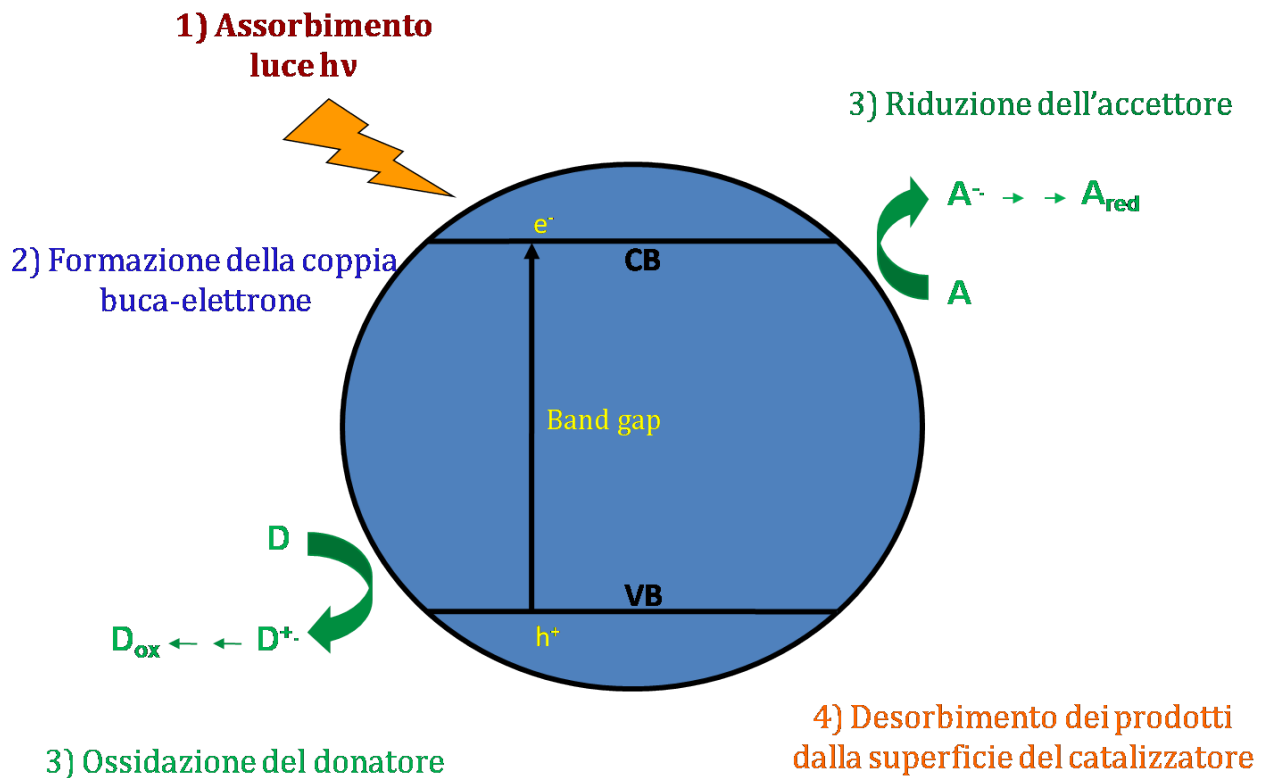


Fig. 3. Rappresentazione schematica dei passaggi chiave di una reazione fotocatalitica in una particella di semiconduttore.

Una caratteristica della fotocatalisi eterogenea è quella di essere un processo poco selettivo e quasi tutte le specie organiche ed inorganiche possono essere sottoposte a completa degradazione.

1.1.4 Fotosensibilizzazione del Biossido di Titanio

Un semiconduttore, idealmente, dovrebbe essere chimicamente e biologicamente inerte, fotocataliticamente stabile, facile da produrre e da utilizzare, economico e privo di rischi per la salute dell'uomo e per l'ambiente. Il Biossido di Titanio presenta molte di queste caratteristiche,

con l'unico difetto di non attivarsi con luce visibile e in questo modo solo circa il 4% dello spettro solare può essere utilizzato. Alla luce di questo, sono state messe a punto delle tecniche con lo scopo di spostare la banda di assorbimento del TiO_2 verso lunghezze d'onda maggiori.

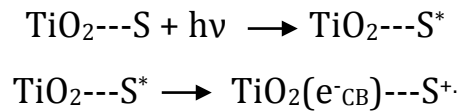
Il meccanismo di fotosensibilizzazione alla luce visibile prevede un trasferimento elettronico foto-indotto, che può essere ottenuto tramite diversi approcci: 1) drogaggio; 2) formazione di coppie di semiconduttori; 3) interazione del semiconduttore con un metallo; 4) modifiche superficiali.

Il drogaggio del semiconduttore [23, 29-31] in pochissimi casi determina un restringimento del band gap. L'esempio più importante è quello del TiO_2 anatasio drogato con Cr ottenuto mediante ion implantation [32].

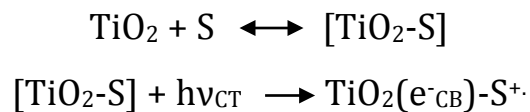
La formazione di coppie di semiconduttori [33-37] avviene quando il TiO_2 interagisce con particelle di semiconduttore con band gap più piccoli e potenziali di band edge diversi come il Solfuro di Cadmio ($E_g = 2.5 \text{ eV}$). L'irradiazione con luce visibile determina una separazione di carica soltanto nel semiconduttore con il band gap più piccolo e successivamente un elettrone può essere trasferito nella CB del TiO_2 mentre si forma la buca nella banda di valenza dell'altro semiconduttore permettendo una ricombinazione di carica.

La tecnica più comune utilizzata per la fotosensibilizzazione del TiO_2 è quella delle modifiche di superficie. Questa pratica prevede la formazione di legami ionici o covalenti tra la superficie di un semiconduttore con molecole cromofore (meccanismo di sensibilizzazione) oppure la formazione di specie cromofore superficiali a seguito di interazione con molecole cromogene (complesso a trasferimento di carica CTC). Nel primo caso possono adsorbire sulla superficie del TiO_2 diversi coloranti organici (eritrosina B, porfirine [38,39] ftalocianine [40,41]) e complessi metallici (con Fe(II) [42], Pt(IV) [43] in grado di assorbire un fotone di luce visibile e

promuovere un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore. Il meccanismo descritto è anche conosciuto come *photoinduced electron transfer* e può essere riassunto con le seguenti equazioni:



Il meccanismo CTC, invece, permette l'attivazione con luce visibile di un sistema in cui nè il catalizzatore nè la molecola adsorbita che lo compongono sono in grado di attivarsi separatamente con luce visibile. La molecola adsorbita non è colorata, ma il complesso che si viene a formare con il TiO_2 è colorato. Questo meccanismo è noto come *optical electron transfer* e può essere sintetizzato nelle seguenti equazioni:



1.2 Sintesi Organiche Selettive in Fotocatalisi

Negli ultimi decenni la fotocatalisi eterogenea è stata ampiamente utilizzata per l'abbattimento di specie inquinanti presenti sia in fase gassosa che in fase liquida mediante processi di demolizione ossidativa [1-5]. Una caratteristica della fotocatalisi eterogenea è quella di essere un processo poco selettivo e quasi tutte le specie organiche ed inorganiche possono essere sottoposte a completa degradazione.

Recentemente è stata posta l'attenzione sulla possibilità di applicare la tecnica della fotocatalisi eterogenea anche in processi di sintesi organica, come ad esempio reazioni di ossidazione parziale, riduzione, isomerizzazione, sostituzione e di polimerizzazione, con l'obiettivo di sintetizzare prodotti di interesse industriale.

Le reazioni di ossidazione selettiva di alcol a composti carbonilici sono tra le più importanti e numerose nell'ambito dell'industria chimica. Composti carbonilici quali i chetoni e le aldeidi sono precursori di diversi farmaci, vitamine e aromi e sono anche importanti intermedi di numerosi processi sintetici. La maggior parte delle reazioni condotte per l'ottenimento dei suddetti composti prevede l'utilizzo di agenti ossidanti tossici, corrosivi e costosi, nonché di condizioni di reazione drastiche, come pressioni e temperature elevate.

Utilizzando la tecnica della fotocatalisi eterogenea è possibile produrre facilmente aldeidi aromatiche in tempi relativamente brevi e in condizioni di reazione blande, lavorando in soluzione acquosa con biossido di titanio senza l'aggiunta di alcun tipo di reagente all'infuori dell'alcol di partenza.

La difficoltà di ottenere prodotti di ossidazione parziale è legata al fatto che le capacità ossidanti di vari campioni di TiO_2 commerciali (ad es. il Degussa P25) sono elevate favorendo, quindi, un'ossidazione completa del substrato di partenza. Bisogna anche notare che la maggior parte dei lavori

rivolti verso la sintesi è stata eseguita in solventi organici spesso inquinanti (ad es. acetonitrile), dove la solubilità delle molecole di partenza risulta elevata, o in miscele di questi solventi con acqua.

Negli ultimi anni i gruppi di ricerca di Palmisano [6-15] e di Zhao [16,17] hanno dimostrato come alcune importanti aldeidi aromatiche (come la benzaldeide e la paranisalaldeide) possano essere ottenute dai corrispondenti alcoli attraverso un processo fotocatalitico nel rispetto di tutti i requisiti della Chimica Verde.

Alcuni ricercatori hanno casualmente scoperto che il trattamento fotocatalitico di reflui acquosi inquinati da lignina e acido ferulico, portava anche alla formazione di piccole quantità di vanillina come composto intermedio del processo di degradazione [44-47].

Alla luce dei dati riportati in letteratura, nel corso di questi tre anni di dottorato sono stati condotti diversi studi inerenti l'impiego della fotocatalisi eterogenea in processi di sintesi organica di composti di interesse industriale.

2. Idrossilazioni

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni sono stati pubblicati diversi lavori inerenti la degradazione fotocatalitica di derivati benzenici quali fenolo [48-54] e acido benzoico [48, 55-58] in presenza di TiO_2 . In uno di questi studi il gruppo di Vione [48] dimostra come le due specie organiche interagiscano in modo notevolmente diverso con la superficie del TiO_2 . Il principale meccanismo di ossidazione del fenolo coinvolge radicali idrossilici adsorbiti sulla superficie del catalizzatore, mentre nel caso dell'acido benzoico la via ossidativa principale prevede l'adsorbimento sulla superficie di TiO_2 del substrato e la degradazione di quest'ultimo avviene attraverso un processo di trasferimento elettronico che coinvolge specie in superficie. Questo comportamento dimostra come l'interazione dell'acido benzoico con la superficie del catalizzatore sia più forte rispetto a quella del fenolo, in quanto il primo si comporta come una specie bidentata. Sostituendo i gruppi idrossilici sulla superficie del TiO_2 con ioni fluoruro, il fenomeno dell'adsorbimento cambia e il processo degradativo avviene in soluzione.

È stata studiata l'ossidazione del fenolo in presenza di TiO_2 anatasio, e i principali intermedi di reazione sono stati l'idrochinone, il catecolo e l'1,2,4-triidrossibenzene [59-61]. Per giustificare la formazione dei soli derivati orto- e para-monoidrossilati (idrochinone e catecolo) il gruppo di Peirò ha proposto che le molecole di fenolo reagiscono con un radicale idrossilico dando luogo ad un addotto che evolve nel radicale fenolico, il quale possiede strutture di risonanza solo quando l'attacco interessa le posizioni orto e para.

adduct that transforms into a phenoxy radical possessing resonant structures only when the attack occurs in *ortho*- and *para*-positions. Queste strutture di risonanza portano ai due diversi derivati mono-idrossilati e ad altri intermedi più complessi provenienti dalla reazione di due radicali fenossilici. L'idrochinone partecipa, successivamente, ad un equilibrio cheto-enolico che porta alla formazione del p-benzochinone.

In generale sono stati effettuati molti studi meccanicistici sulla degradazione dei composti aromatici, ma pochi di questi studi vanno ad indagare sull'influenza che può avere un eventuale sostituente presente sull'anello aromatico nella produzione degli intermedi idrossilati.

Nel gruppo di ricerca di Palmisano è stato visto come la natura elettronica del sostituente dell'anello aromatico sia strettamente legata alla formazione di una o più specie idrossilate [62]. In reazioni in cui è stato utilizzato esclusivamente TiO₂ anatasio commerciale, in presenza di un gruppo elettron-donatore sull'anello aromatico, non si sono mai formati derivati monoidrossilati in posizione meta. In questi anni sono stati condotti nuovi studi al fine di correlare la selettività della formazione dei derivati idrossilati con alcune caratteristiche chimico-fisiche di diversi catalizzatori a base di TiO₂ commerciali e home-prepared (HP).

2.2 Dati Sperimentali

2.2.1 Preparazione dei Catalizzatori

Per la preparazione di alcuni catalizzatori a base di Ti è stato utilizzato come precursore tetracloruro di titanio (Fluka 98%). Il composto è stato aggiunto lentamente ad acqua distillata (rapporto molare Ti/H₂O 1:60, rapporto in volume 1:10) a temperatura ambiente. Dopo due ore circa di agitazione continua a temperatura ambiente è stata ottenuta una soluzione chiara.

HP0.5

La soluzione ottenuta è stata sottoposta a processo di ebollizione per 0.5 h sotto agitazione. A seguito di questo trattamento si è formata una dispersione bianca lattiginosa di TiO₂; il solido è stato poi essiccato sotto vuoto a 323K.

HP298-673

Alla soluzione precedentemente ottenuta da TiCl₄, sono stati aggiunti 360 ml di NaOH 1M per indurre la precipitazione del TiO₂. Il solido ottenuto è stato filtrato e lavato fin quando l'acqua di lavaggio non ha raggiunto un pH neutro. Successivamente il solido è stato calcinato a 673 K per 3h.

1_5BS373

Sono stati aggiunti lentamente 10 mL di TiCl₄ a 50 mL di acqua distillata a temperatura ambiente. Dopo ca. 15 minuti di agitazione continua è stata ottenuta una soluzione chiara trasparente; questa soluzione è stata poi riscaldata dentro un bottiglia a 373 K per 48 h. La bottiglia è stata successivamente lasciata a raffreddare sino a raggiungere

temperatura ambiente, e il solido ottenuto è stato recuperato utilizzando una pompa da vuoto a 323 K.

Brookite

Ad una soluzione contenente 630 mL di acqua demineralizzata e 240 mL di acido cloridrico concentrato, sono stati aggiunti 15 mL di TiCl_4 goccia a goccia. La soluzione ottenuta dopo agitazione continua è stata riscaldata in una bottiglia chiusa a 373 K per 48 h. Il precipitato ottenuto era costituito da una miscela di rutilo e brookite. Le nanoparticelle di brookite pura sono state separate attraverso peptizzazione rimuovendo diverse volte il surnatante e aggiungendo acqua per ripristinare il volume iniziale. Dopo alcuni lavaggi è stata ottenuta una dispersione di particelle di brookite, mentre la fase rutilo è rimasta come precipitato. La dispersione contenente le particelle di brookite è stata raccolta ed essiccata sotto vuoto a 673 K.

S5

Per la preparazione di questo catalizzatore è stato utilizzato SiO_2 commerciale (Cabot) come supporto. Sono stati aggiunti 10g di silice a 110 mL della soluzione preparata da TiCl_4 e la sospensione ottenuta è stata essiccata in un rotavapor.

HP873S

Per questo campione è stato utilizzato come precursore Ossisolfato di Titanio (IV). Sono stati aggiunti 20g di TiOSO_4 a 90 mL di acqua distillata. Dopo ca. 2h di agitazione continua a temperatura ambiente, è stata ottenuta una soluzione chiara, che è stata, poi, riscaldata in una bottiglia chiusa a 373 K per 48h. il precipitato ottenuto è stato lavato prelevando per diverse volte il liquido surnatante e aggiungendo acqua distillata per ripristinare il volume iniziale ed eliminare la maggior parte degli ioni solfato. Il solido

ottenuto è stato recuperato utilizzando una pompa da vuoto a 323 K ed è stato successivamente calcinato a 873 K per 10h.

2.2.2 Strumentazioni

I modelli di diffrazione ai raggi-X (XRD) dei diversi catalizzatori, sono stati registrati utilizzando un diffrattometro Philips (che lavora con un voltaggio di 40 kV ed una corrente di 30 mA) utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ ed una velocità di scansione 2θ di $1.28^\circ/\text{min}$. Le dimensioni cristalline dei campioni sono state determinate utilizzando l'equazione di Scherrer [63]. L'area SSA delle polveri è stata calcolata tramite un FlowSorb 2300 utilizzando il metodo BET. I campioni sono stati degassati per 0.5 h a 523K, prima di effettuare le misure, utilizzando una miscela N_2/He 30/70 v/v.

La cristallinità di tutti i campioni è stata valutata seguendo le procedure riportate dal gruppo di Jensen [63]. Sono stati registrati dei diffrattogrammi XRD per miscele di TiO_2 e CaF_2 (50% w/w) e sono state determinate le aree del 100% dei picchi di anatasio (101), rutilo (110) e CaF_2 (220). La quantità di fase cristallina e amorfa presente nei diversi campioni è stata determinata paragonando il rapporto tra le aree dell'anatasio con il CaF_2 e del rutilo con il CaF_2 , con il rapporto ottenuto utilizzando le fasi pure.

Il punto di zero-carica (ZCP) dei vari catalizzatori è stato calcolato utilizzando il metodo della titolazione di massa [64-66] che consiste nel trovare il valore limite del pH di una miscela acqua/ossido all'aumentare della quantità di ossido. Sono state aggiunte ad acqua quantità crescenti di polvere e dopo 24 h è stato misurato il valore di pH per ciascuna soluzione.

Sono state eseguite contemporaneamente analisi termica gravimetrica (TG/DTG) ed analisi termica differenziale (DTA) per tutti i catalizzatori, utilizzando un PerkinElmer 6000, in un range di temperatura di 30-750°C in un flusso di Azoto pari a 20 mL/min. La variazione della

temperatura avviene in tre passaggi: inizialmente passa da 30 a 120°C aumentando di 10°C/min, poi resta costante a 120°C per 15 min, e infine passa da 120 a 750°C aumentando di 10°C/min.

Per le reazioni è stato utilizzato un fotoreattore batch in vetro Pyrex di forma cilindrica (figura 4), munito superiormente di tre bracci utilizzati per l'entrata e la fuoriuscita dei gas e per il prelievo dei campioni.

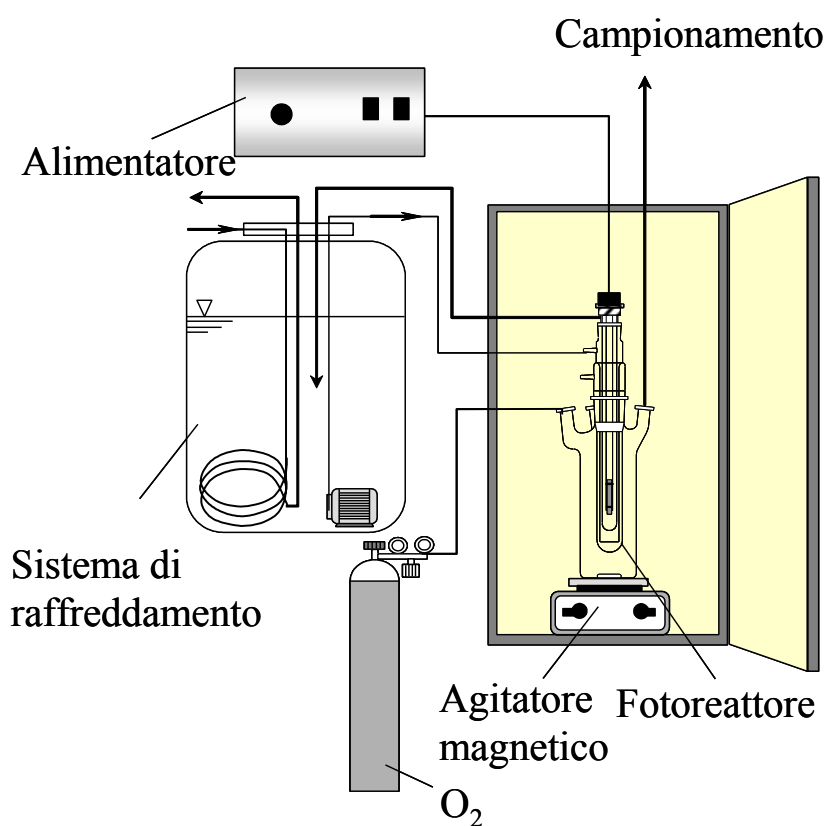


Fig. 4. Fotoreattore batch in vetro Pyrex.

Le miscele di reazione sono state mantenute uniformi attraverso agitazione magnetica. Una lampada di 125 W a pressione media di Hg (Helios Italquartz) è stata immersa assialmente al fotoreattore, e la temperatura della sospensione è stata mantenuta a 300 K ca. utilizzando un sistema di ricircolo continuo di acqua all'interno di una camicia in Pyrex. L'energia

della radiazione incidente è stata misurata utilizzando un radiometro UVX Digital a valori di $\lambda = 360$ nm; l'energia misurata è stata circa 10 mW/cm².

Per le reazioni sono state utilizzate diverse quantità di catalizzatore (da 0.2 a 0.8 g/L); le quantità necessarie per ciascun catalizzatore sono state calcolate in modo che la quantità di flusso di fotoni assorbito dalla polvere fosse uguale per tutti. Queste quantità sono state determinate aggiungendo poco per volta la polvere di catalizzatore in acqua distillata e misurando la trasmittanza con il radiometro; il catalizzatore è stato aggiunto fino a quando la radiazione trasmessa non fosse inferiore al 10% di quella incidente. Le concentrazioni di partenza di PH e BA sono state variate da 0.1 a 5 mM. Il valore iniziale di pH della sospensione è stato ca. 6 per il PH e ca. 3 per il BA; quando necessario, il valore di pH è stato corretto aggiungendo poche gocce di una soluzione di NaOH 1 M. In tutte le reazioni la sospensione iniziale è stata saturata insufflando O₂ per 0.5 h al buio.

I campioni per le analisi sono stati prelevati ad intervalli di tempo fissati; il catalizzatore è stato immediatamente allontanato dalla soluzione acquosa utilizzando dei filtri Millipore da 0.2 μ m. I substrati di partenza e gli intermedi prodotti nel corso della reazione sono stati analizzati qualitativamente e quantitativamente con un HPLC Beckman Coulter (System Gold 126 Solvent Module e 168 Diode Array Detector) utilizzando una colonna Phenomenex Synergi 4 μ Hydro-RP (250 mm di lunghezza x 4.60 mm di diametro interno). La miscela utilizzata per far eluire i campioni è costituita per il 45% v/v da una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico 1 mM e per il 55% v/v da metanolo. Il flusso utilizzato è stato di 0.4 mL/min e l'identificazione dei prodotti è stata fatta per confronto con standards commerciali.

Sono state condotte analisi di carbonio organico totale (TOC) utilizzando un analizzatore TOC Shimadzu 5000A. Queste analisi hanno

permesso di quantificare il carbonio organico mineralizzato a CO_2 nel corso della reazione.

È stata, infine, condotta una determinazione quantitativa degli ioni ossalato, acetato e formiato tramite cromatografo ionico Dionex DX 120, utilizzando una colonna Dionex Ion Pac AS14 (250 mm di lunghezza x 4 mm di diametro interno). Come eluente è stata utilizzata una soluzione acquosa di NaHCO_3 (1mM) e Na_2CO_3 (8mM) con un flusso di 1 mL/min.

2.3 Risultati e Discussione

2.3.1 Caratterizzazione dei Catalizzatori

In figura 5 sono riportati i diffrattogrammi ai raggi X di tutti i campioni di catalizzatore utilizzati. La tabella 1 sintetizza le principali caratteristiche dei catalizzatori con i riferimenti ai metodi di preparazione. Tramite diffrazione ai raggi X sono stati identificati le tre fasi principali del TiO_2 . I catalizzatori HP0.5 e S5 sono i catalizzatori con il minor grado di cristallinità; in entrambi la fase principale è quella anatasio; questi campioni non hanno subito trattamenti termici ad alte temperature, ma solo un riscaldamento a 100 °C per 0.5 o 2 ore. Dalla tabella 1 è possibile notare come l'area specifica superficiale (SSA) dei catalizzatori HP sia maggiore rispetto ai catalizzatori commerciali, mentre risulta essere inferiore la cristallinità. La SSA del Merck, in assoluto, è quella più bassa in quanto le particelle sono fortemente agglomerate.

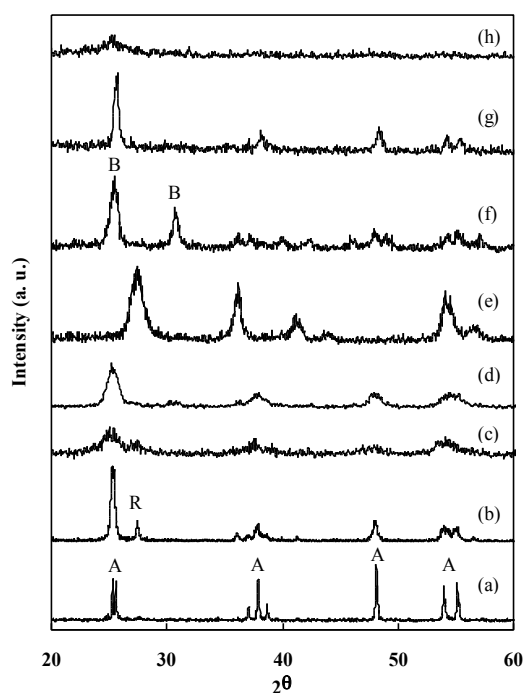


Fig. 5. Diffrattogrammi ai raggi X dei campioni utilizzati: (a) Merck; (b) P25; (c) HP0.5; (d) HP298-673; (e) 1_5BS373; (f) Brookite; (g) HP873S; (h) S5.

<i>Fotocatalizzatore</i>	<i>Fase¹</i>	<i>SSA² (m²g⁻¹)</i>	<i>Cristallinità³ (%)</i>	<i>Dimensioni dei cristalli (nm)</i>	<i>T_{max,p}⁴ (K)</i>	<i>ZCP⁵</i>
Merck	A	10.0	74	60.0 (A)	-	4.5
P25	A, R	50.0	72 (A) 18 (R)	25.0 (A) 33.0 (R)	-	4.0
HP0.5	A, R	235	6.8 (A) - (R)	4.60 (A) 2.10 (R)	373	0.30
HP298-673	A	35.0	26	8.80	673	3.7
1_5BS373	R	87.0	12	3.50	373	0.45
Brookite	B	82.0	-	6.60	373	0.70
S5	A, R, S	177	6 (A) - (R)	12.7 (A) 2.80 (R)	373	0
HP873S	A	44.0	40	23.6	873	1.5

Tab. 1. ¹A: anatasio; R: rutilo; B: brookite; S: silice; ²area specifica superficiale BET; ³percentuale di cristallinità; ⁴Temperatura massima con cui sono stati riscaldati i fotocatalizzatori durante la preparazione; ⁵Punto di zero carica.

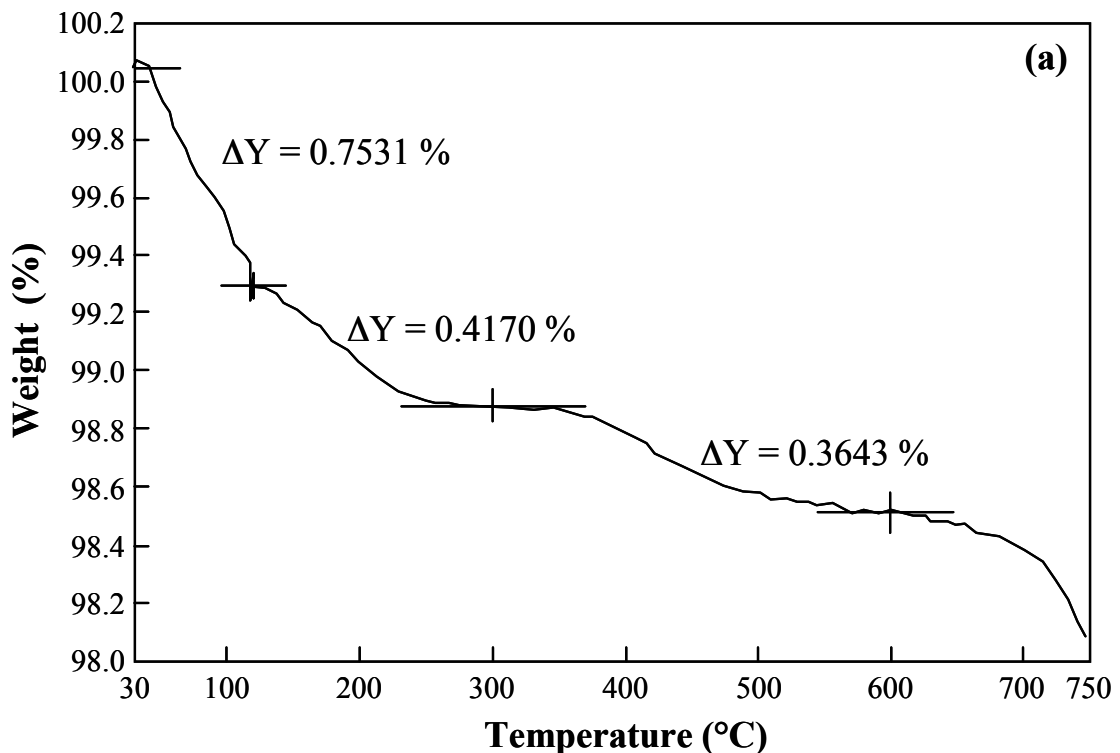
I campioni commerciali presentano una percentuale di fase amorfa pari al 10% nel caso del P25, e del 26% nel caso del Merck.

Per quanto riguarda i catalizzatori HP il maggior grado di cristallinità è stato riscontrato nei catalizzatori HP298-673 e HP873S, dimostrando come la cristallinità aumenti all'aumentare della temperatura del trattamento termico cui vengono sottoposti.

La percentuale di cristallinità del catalizzatore commerciale Brookite non è stata determinata in quanto non ci sono dati riportati in letteratura a riguardo e non è semplice preparare un campione puro di brookite con un elevato grado di cristallinità dal momento che il trattamento di calcinazione trasforma facilmente la Brookite in Rutilo.

Per ciascun catalizzatore sono stati calcolati i punti di zero carica (ZPC), che variano da 0 a 4.5; i valori più alti di ZPC sono quelli dei catalizzatori commerciali. Il valore di ZPC calcolato per il P25 risulta più basso di quello riportato in letteratura [66] e questo, probabilmente, dipende dal fatto che i diversi lotti di P25 presentano rapporti leggermente diversi tra la fase Anatasio e Rutilo.

Sono state condotte delle analisi termiche per i diversi campioni di catalizzatori sia commerciali che HP, e in questo studio il P25 è stato preso come riferimento per gli altri catalizzatori. In accordo con quanto riportato in letteratura [67] la perdita di peso dei campioni di TiO_2 idrossilati, che avviene nel range di temperatura compreso tra 30-120°C, è dovuta all'adsorbimento fisico dell'acqua; si tratta principalmente dell'umidità residua dopo la preparazione delle polveri. La perdita di peso negli intervalli di 120-300°C e 300-600 °C, invece, può essere correlata rispettivamente ai gruppi OH debolmente legati e a quelli più fortemente legati. In figura 6 sono riportati i grafici dell'analisi termica del P25 (a) e dell'HP0.5 (b); nel caso del P25 sono abbastanza evidenti due passaggi della perdita di peso legati ai diversi gruppi OH presenti: il primo è a circa 300°C, mentre il secondo a circa 600°C.



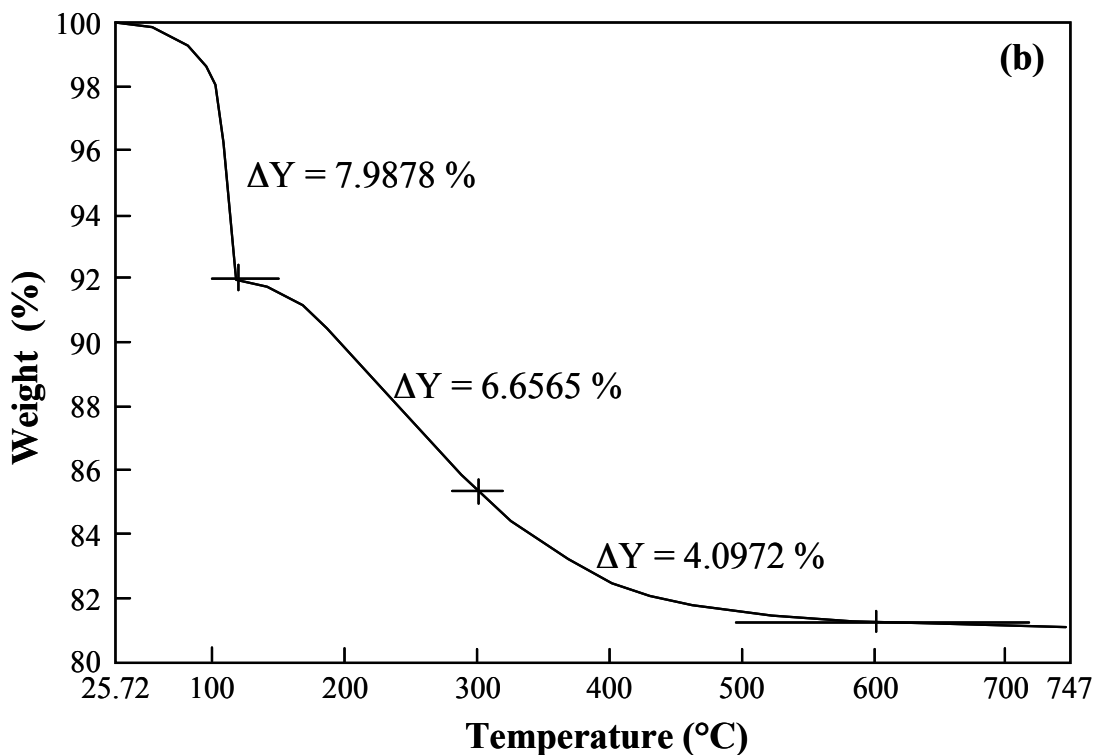


Fig.6. Peso percentuale in funzione della temperatura per i campioni a) P25, b) HP05.

In tabella 2 sono riportati, per ciascun catalizzatore, I valori di umidità presente e di gruppi OH. È possibile notare come i due catalizzatori commerciali siano quelli meno idrossilati, mentre i catalizzatori HP presentano una maggiore idrossilazione con un valore massimo del 10,76% w/w di OH totali per l'HP0.5. Si può osservare, inoltre, che il campione S5 presenta un elevato valore di umidità, probabilmente a causa dell'elevato grado di porosità della silice utilizzata come supporto. I campioni HP calcinati a temperature elevate presentano un basso contenuto di gruppi OH, che diminuisce all'aumentare della temperatura di calcinazione: il catalizzatore HP873S, infatti, presenta un valore molto simile a quello del P25.

Campioni	Umidità	OH_{weak}	OH_{strong}	OH_{total}
Merck	0.3000	0.060	0.0400	0.1000
P25	0.7500	0.420	0.360	0.7800
HP873S	1.300	0.370	0.350	0.7200
HP298-673	3.440	0.890	0.920	1.810
S5	50.45	2.90	0.940	3.840
Brookite	4.720	2.01	2.29	4.300
1_5BS373	5.430	2.40	2.22	4.620
HP0.5	7.990	6.66	4.10	10.76

Tab. 2. Peso percentuale dei gruppi OH [% w/w] determinato attraverso TGA.

2.3.2 Fotoreattività

Prima di avviare le reazioni, è stata misurata l'entità dell'adsorbimento del substrato sul catalizzatore, dopo 0.5 h di agitazione al buio. Nel caso dei catalizzatori commerciali la differenza tra la concentrazione iniziale di substrato e quella misurata al termine dell'adsorbimento è trascurabile, mentre in presenza dei campioni HP873S e HP298-673 l'adsorbimento è trascurabile solo per le reazioni condotte a partire da fenolo (PH). I più alti valori di adsorbimento sono stati raggiunti nelle reazioni con acido benzoico (BA) in presenza di HP0.5 (12%), 1_5BS373 (19%) e HP873S (21%). Questi dati dimostrano come il grado di adsorbimento non sia strettamente correlato con i valori di SSA e di ZCP e neanche con il contenuto di gruppi idrossilici, e che il PH presenta una scarsa affinità con la superficie del catalizzatore. È noto in letteratura che l'effetto elettron-donatore dei gruppi -OH situati nell'anello aromatico non favorisce l'adsorbimento delle molecole sulla superficie del catalizzatore, mentre la presenza del gruppo elettron-donatore -COOH favorisce l'adsorbimento, in quanto riduce la densità elettronica dell'anello aromatico e impartisce alla molecola le proprietà delle specie bidentate.

Tutte le reazioni condotte hanno sempre portato all'ossidazione del PH e del BA, e in tutti i casi la concentrazione dei prodotti di ossidazione aumenta all'aumentare dei tempi di irradiazione. Dall'inizio

dell'irradiazione si avviano due processi di reazione paralleli: il primo porta ad una mineralizzazione diretta del substrato che coinvolge intermedi adsorbiti che non vengono rilasciati in soluzione; il secondo processo, invece, consiste in una serie di ossidazioni continue di specie che desorbono dalla superficie con formazione di molecole aromatiche, alifatiche e specie ioniche.

In tabella 3 sono riportati alcuni dati inerenti la foto reattività delle reazioni condotte a partire da PH e da BA.

Fotocatalizzatore	C_{PH} (mM)¹	$t_{X=15\%}$ (min)²	$Min_{X=15\%}$ (%)³	$Min_{t=90}$ (%)⁴	C_{BA} (mM)¹	$t_{X=15\%}$ (min)²	$Min_{X=15\%}$ (%)³	$Min_{t=90}$ (%)⁴
Merck 0.8 g L ⁻¹	0.10	7.40	1.80	25.0	0.10	9.20	2.00	23.5
	0.25	13.0	1.60	6.60	0.25	17.1	1.20	13.5
	0.50	22.0	trascurabile	trascurabile	0.50	25.3	3.20	9.00
	1.0	38.2	trascurabile	1.00	1.0	64.6	1.00	1.00
	3.0	81.5	1.00	0.500				
	5.0	120	0.500	0.500	5.0	144	2.50	0.200
P25 0.2 g L ⁻¹	0.10	5.00	6.70	92.0	0.10	4.50	8.30	100
	0.25	7.30	6.20	82.0	0.25	5.20	4.80	83.7
	0.50	11.0	6.00	47.6	0.50	10.5	3.70	50.0
	1.0	17.6	2.10	9.60	1.0	15.0	3.30	20.6
	5.0	133	3.80	2.60	5.0	108	7.60	6.50
HP0.5 0.4 g L ⁻¹	0.10	30.0	7.00	14.0	0.10	10.0	8.60	77.4
	0.25	57.5	5.00	13.0	0.25	12.7	6.50	44.5
	0.50	95.0	12.0	11.0	0.50	15.0	4.50	23.0
	1.0	145	10.0	7.00	1.0	70.0	9.80	14.0
	5.0	780	12.5	2.00	5.0	300	8.60	3.10
HP298-673 0.6 g L ⁻¹	0.50	60.0	7.60	31.0	0.50	16.4	4.90	27.0
	1.0	78.3	4.70	24.0				
1_5BS373 0.6 g L ⁻¹	0.50	65.0	8.50	19.0	0.50	9.50	5.90	55.0
Brookite 0.6 g L ⁻¹	0.50	41.7	5.00	13.0	0.50	12.8	4.60	26.0
S5 0.8 g L ⁻¹	0.50	60.0	7.80	8.30	0.50	38.0	12.2	29.0
HP873S 0.6 g L ⁻¹	0.50	15.0	4.50	26.0	0.50	10.5	4.20	37.6

Tab. 3. ¹Concentrazione iniziale del substrato. ²Tempo necessario per raggiungere il 15% di conversione. ³Mineralizzazione al 15% di conversione. ⁴Mineralizzazione a t = 90 min.

Il parametro $t_{x=15\%}$ si riferisce alla velocità di scomparsa del substrato, mentre $\text{Min}_{x=15\%}$ e $\text{Min}_{t=90}$ sono stati calcolati prendendo in considerazione la diminuzione del Carbonio Organico Totale (TOC) in soluzione. Partendo dal presupposto che durante la reazione non si formino composti organici volatili, le misure di TOC permettono di calcolare la quantità di CO_2 che si è formato. L'assenza di composti organici volatili è stata anche confermata da analisi di gas-cromatografia condotte con un rivelatore a ionizzazione di fiamma che ha mostrato l'assenza di qualsiasi tipo di picco.

La velocità di fotodegradazione del PH è stata maggiore di quella del BA in presenza di Merck, mentre si è rivelata minore in presenza di tutti gli altri catalizzatori (lo si può notare osservando la colonna $t_{x=15\%}$ della tabella 3). Questo risultato può essere correlato al fatto che la superficie del Merck sia scarsamente idrossilata [68] e presenti una bassa SSA.

I catalizzatori Merck, Degussa P25 e HP873S sono i più ossidanti, in quanto presentano i più corti tempi necessari per raggiungere il 15% di conversione; questi catalizzatori presentano un'elevata cristallinità, come si può notare in Figura 1, e contengono anatasio come fase principale.

Il più alto valore di mineralizzazione si può osservare in presenza del P25 per il PH, e del 1_5BS373 per il BA (prendendo in considerazione le reazioni condotte a partire da una concentrazione di substrato 0.5 mM). Il Merck, invece, è il catalizzatore con cui si ottiene il più basso valore di mineralizzazione sia nel caso del PH che del BA; tutti gli altri catalizzatori hanno mostrato un potere di mineralizzazione intermedio a quello del P25 e del Merck.

Le specie che si sono formate durante l'ossidazione del fenolo, a parte il CO_2 , sono stati i derivati monoidrossilati, provenienti dall'inserzione di un gruppo $-\text{OH}$ nell'anello aromatico, il p-benzochinone, le specie diidrossilate, l'1,2,4-triidrossibenzene, e tracce di alcune specie policicliche come il 2,2'-bifenolo e il 4,4'-diidrossibifenolo. Durante il processo ossidativo, inoltre,

sono stati individuati dei composti alifatici, come gli acidi ossalico, malonico e mucico, provenienti dalla rottura dell'anello aromatico, sia nelle reazioni condotte a partire da PH che da BA.

2.3.3 Selettività delle reazioni

Sono stati condotti degli studi di selettività con lo scopo di analizzare la regioselettività nella formazione dei derivati orto-, meta- e para- a seguito di ossidazione. Durante l'ossidazione del fenolo, l'idrochinone, ossia il para-monoidrossi derivato, si trasforma in benzochinone a seguito di partecipazione ad un equilibrio cheto-enolico. Sono state condotte delle reazioni a partire da idrochinone e p-benzochinone: in entrambi i casi sono state ritrovate le due specie nell'ambiente di reazione. In questo studio verrà considerato il derivato para-monoidrossilato del fenolo come la somma dell'idrochinone con il p-benzochinone. È possibile notare come quest'ultimo composto è stato ritrovato in quantità elevate nelle reazioni in cui sono stati utilizzati i catalizzatori HP, mentre solo tracce sono state trovate in presenza del Merck e del P25: questo risultato può essere spiegato dalle elevate velocità di degradazione che si raggiungono lavorando con i catalizzatori commerciali. Questa ipotesi è stata confermata effettuando delle reazioni foto catalitiche a partire da p-benzochinone in presenza di P25 e HP0.5: sin dall'inizio dell'irradiazione è cominciata la degradazione di una certa quantità di substrato, mentre la restante parte si è trasformata in idrochinone e 2-idrossi-benzochinone; la degradazione del p-benzochinone in presenza di P25 è stata due volte più veloce di quella in presenza di HP0.5.

In tabella 4 sono riportati i valori di selettività al 15% di conversione del substrato e la distribuzione *o-m-p* dei composti monoidrossilati. I valori di selettività ottenuti sono compresi nel range 1.9-74%. È possibile notare come l'ossidazione del fenolo non abbia dato luogo all'attacco di un radicale

idrossilico in posizione *meta*. Questo comportamento, indipendentemente dal tipo di catalizzatore utilizzato, è stato già riscontrato con tutti gli anelli benzenici sostituiti con un gruppo elettron-donatore, proprio come il fenolo [62,69]. Nel caso in cui sia presente un gruppo elettron-attrattore, invece, si ottengono tutti e tre i regioisomeri, come confermato durante l'ossidazione del BA, a prescindere dal tipo di catalizzatore utilizzato.

Fotocatalizzatore	C_{PH} (mM)¹	$S_{X=15\%}$ (%)²	<i>o-m-p</i>³	C_{BA} (mM)¹	$S_{X=15\%}$ (%)²	<i>o-m-p</i>³
Merck 0.8 g l ⁻¹	0.1	65	55-0-45	0.1	43	41-31-28
	0.25	64	54-0-46	0.25	46	30-36-34
	0.5	74	56-0-44	0.5	39	37-35-28
	1	59.8	55-0-45	1	57	40-34-26
	3	72	56-0-44			
	5	74	50-0-50	5	34	35-36-28
P25 0.2 g l ⁻¹	0.1	50	22-0-78	0.1	21	21-43-36
	0.25	48	27-0-73	0.25	24	14-47-39
	0.5	50	43-0-57	0.5	27.4	22-43-35
	1	39.7	42-0-58	1	27.5	23-45-32
	5	65	42-0-58	5	33.4	23-51-26
HP0.5 0.4 g l ⁻¹	0.1	30	0-0-100	0.1	3.2	0-42-58
	0.25	25	0-0-100	0.25	1.9	0-39-61
	0.5	26.8	0-0-100	0.5	2.32	0-41-59
	1	14.5	6-0-94	1	4.5	0-40-60
	5	12.7	11-0-89	5	8.9	14-33-53
HP298-673 0.6 g l ⁻¹	0.5	27	0-0-100	0.5	22	17-43-40
	1	19.4	5-0-95			
1_5BS373 0.6 g l ⁻¹	0.5	23.2	8-0-92	0.5	3.2	12-60-38
Brookite 0.6 g l ⁻¹	0.5	25.4	6-0-94	0.5	9.1	15-40-45
S5 0.8 g l ⁻¹	0.5	35.6	2-0-98	0.5	9.8	12-42-46
HP873S 0.6 g l ⁻¹	0.5	54	3-0-97	0.5	33.3	19-44-37

Tab. 4. Selettività verso i derivati mono-idrossilati in presenza di PH e BA.

I più alti valori di selettività sono stati ottenuti con i catalizzatori commerciali per entrambi i substrati, in accordo con i risultati di

ossidazione parziale del glicerolo [70]; di contro, nelle ossidazioni parziali degli alcoli aromatici para-sostituiti alle corrispondenti aldeidi [71,72] è stato osservato un comportamento opposto, in quanto si sono raggiunti valori di selettività più alti in presenza dei catalizzatori HP. In quest'ultimo caso le polveri altamente cristalline degradano velocemente i substrati e i loro intermedi a causa dell'elevato potere ossidante. La natura dei substrati e la loro interazione con la superficie del catalizzatore influenzano l'entità dell'adsorbimento e il processo ossidativo e non è, dunque, possibile generalizzare il comportamento dei catalizzatori in relazione alla selettività senza considerare il tipo di foto-reazione e le condizioni sperimentali adottate. Nei grafici riportati in figura 7, è stata correlata la selettività in funzione del grado di cristallinità: all'aumentare di quest'ultima, aumenta anche la selettività. Maggiore è la percentuale di fase amorfa, più grandi sono i difetti presenti sul catalizzatore e di conseguenza la probabilità di intrappolare le coppie buca-elettrone, riducendo così l'attività fotocatalitica.

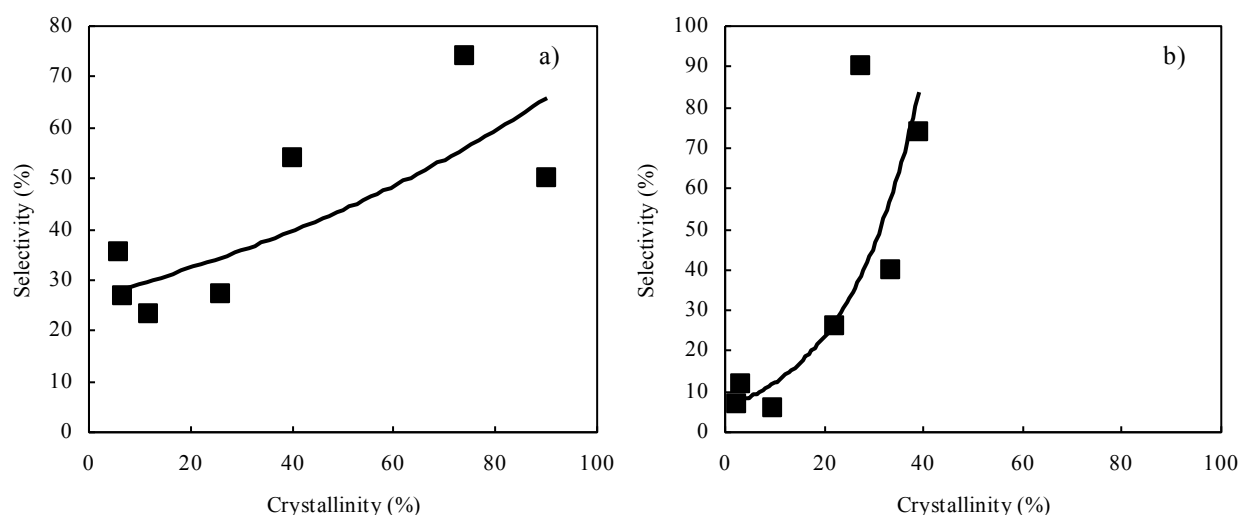


Fig. 7 Selettività verso i derivati mono-idrossilati in funzione della cristallinità dei campioni determinata attraverso TGA per i fotocatalizzatori utilizzati. a) PH 0.5 mM; b) BA 0.5 mM.

Le analisi termogravimetriche (TGA) hanno permesso di correlare la quantità di gruppi -OH totali dei catalizzatori (tabella 2) con la selettività

verso i derivati mono-idrossilati: dal grafico riportato in figura 8 possiamo notare come all'aumentare del grado di idrossilazione totale la selettività diminuisca drasticamente.

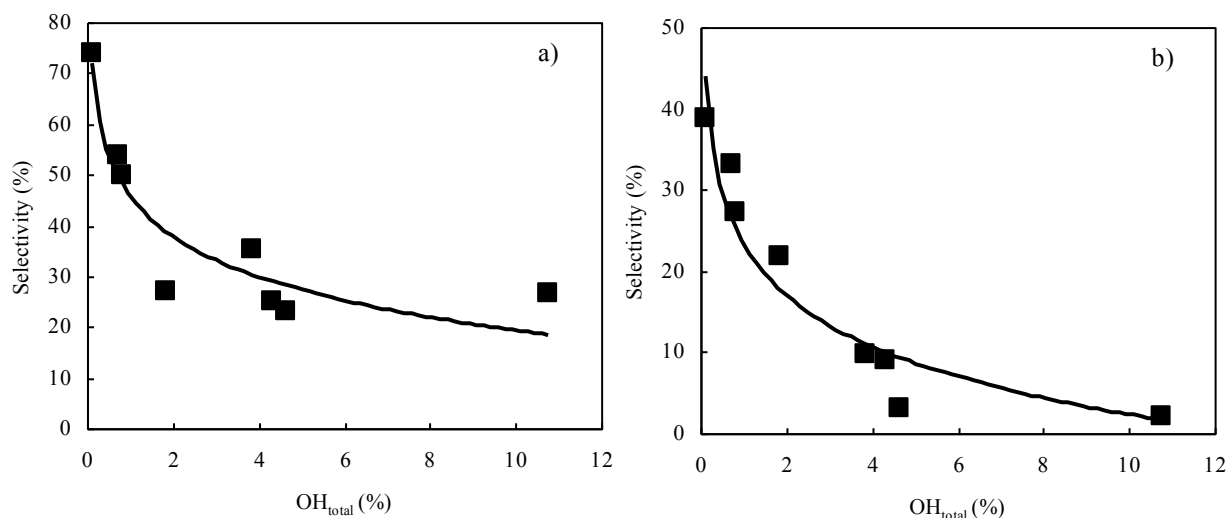


Fig. 8. Selettività verso i derivati mono-idrossilati in funzione dell'idrossilazione globale dei campioni determinata attraverso TGA per i fotocatalizzatori utilizzati. a) PH 0.5 mM; b) BA 0.5 mM.

Alla luce di quanto detto sopra, il Merck, ossia il catalizzatore meno idrossilato, consente di ottenere i più alti valori di selettività, mentre l'HP0.5, il catalizzatore più idrossilato, è il meno selettivo. Questi studi sono confermati da un precedente studio [51] che mostra come un maggior grado di idrossilazione conduca ad una minore ossidazione del PH, a causa della copertura di superficie limitata e del trasferimento della buca sulla molecola organica. Utilizzando il Merck per l'ossidazione del PH, inoltre, sono state prodotte maggiori quantità dell'isomero orto- rispetto al para-; utilizzando il P25, invece, è avvenuto l'esatto contrario. Aumentando la concentrazione iniziale del PH, tuttavia, la differenza di selettività tra i derivati orto- e para-monoidrossilati, soprattutto in presenza del P25, si riduce a piccole unità percentuali. Questo comportamento può essere

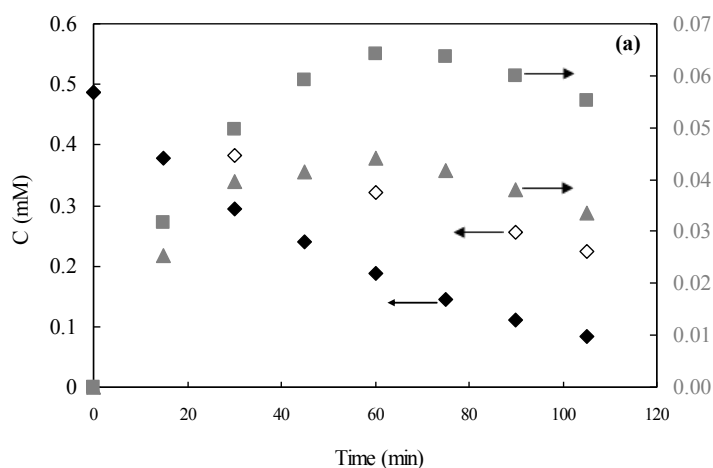
dovuto all'elevata copertura dei siti catalitici della molecola del PH, a causa di una più bassa selettività dell'attacco dei radicali idrossilici.

Lavorando con i catalizzatori HP, l'isomero orto- è stato praticamente assente, o comunque presente in piccolissime quantità, soprattutto quando la concentrazione iniziale di PH è stata inferiore a 1 mM. È stata raggiunta una regio-selettività massima dell'11% in presenza di HP0.5 e con una concentrazione iniziale di substrato 5 mM. Questi valori possono essere spiegati se si considera che le forti interazioni del derivato orto-monoidrossilato del PH, ossia il catecolo, con la superficie del catalizzatore determinano una velocissima degradazione prima del suo desorbimento. Un aumento della concentrazione iniziale del PH favorisce il desorbimento a causa della grande competizione per i siti del catalizzatore. La selezione di un appropriato catalizzatore e di una giusta concentrazione iniziale di substrato, quindi, favoriscono il rilascio del derivato orto-monoidrossilato in soluzione.

Le reazioni di ossidazione del BA con i catalizzatori commerciali, invece, hanno portato alla formazione di tutti e tre gli isomeri orto-, meta- e para- con una distribuzione abbastanza uniforme. Una leggera predominanza dell'isomero orto- è stata osservata in presenza del Merck, mentre il P25 porta, prevalentemente, al derivato meta-. Lavorando con concentrazioni iniziali di substrato 1 mM, o inferiori, il catalizzatore HP0.5 porta alla formazione degli isomeri meta- e para-, con la totale assenza dell'isomero orto; utilizzando una soluzione 5 mM di substrato il 14% degli isomeri mono-idrossilati è stato orto-. Utilizzando tutti gli altri catalizzatori HP, sono state ottenute diverse quantità di isomero orto-, dal 12 al 19%; queste differenze di selettività derivano, probabilmente, dal fatto che le molecole possono adsorbire su diversi siti superficiali del TiO₂ e i catalizzatori utilizzati presentano ciascuno una diversa distribuzione di questi siti.

È interessante notare come l'adsorbimento al buio del catecolo e del 2-idrossi-BA sia significativo per entrambi i composti solo in presenza del catalizzatore HP0.5; sono state condotte delle reazioni utilizzando soluzioni 0.5 mM di substrato e con 0.4 g/L di catalizzatore: nel caso del catecolo è stato calcolato un adsorbimento del 20% sulla superficie del catalizzatore, mentre con il 2-idrossi-BA si è adsorbito il 33,3% di substrato. Questa forte interazione trova spiegazione nella forte affinità dei gruppi -OH e -COOH con l'elevata area superficiale altamente idrossilata dell'HP0.5. Dal momento che i derivati para- e meta- monoidrossilati non hanno mostrato questo comportamento, è probabile che una così forte interazione con la superficie del catalizzatore sia dovuta alla vicinanza dei due gruppi posti sull'anello aromatico.

Le Figure 9 e 10 mostrano dei grafici in cui sono state riportate la variazione del TOC e le concentrazioni di PH, BA e dei loro derivati monoidrossilati durante delle reazioni condotte utilizzando P25 (Fig. 9) e HP873S (Fig. 10); sono state anche riportate le concentrazioni di p-benzochinone quando presente in modo significativo.



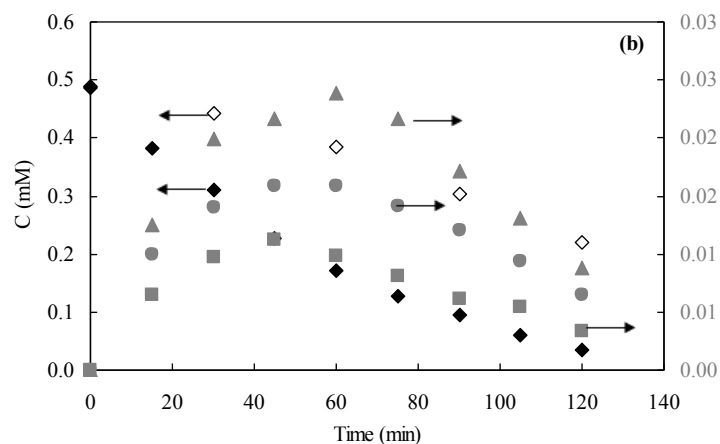
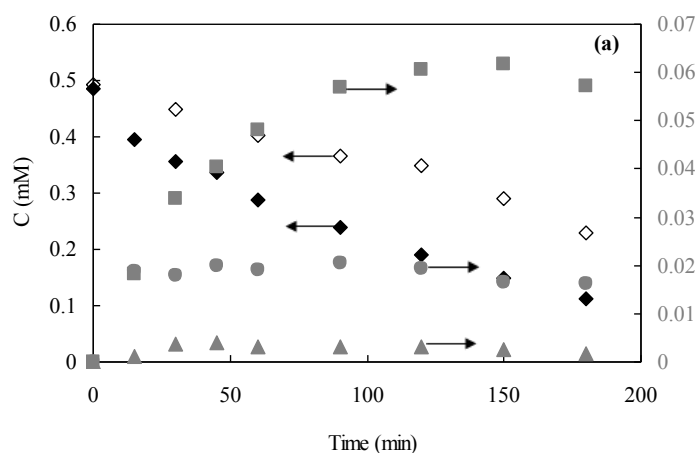


Fig. 9. Reazioni di ossidazione fotocatalitica di PH (a) e BA (b) condotte utilizzando Degussa P25.
 (a): \diamond TOC, \blacklozenge fenolo, \blacksquare idrochinone, \blacktriangle catecolo, \bullet p-benzochinone;
 (b): \diamond TOC, \blacklozenge acido benzoico, \blacksquare acido 2-idrossi benzoico, \blacktriangle acido 3-idrossi benzoico, \bullet acido 4-idrossi benzoico.

I risultati ottenuti mostrano come la produzione dei derivati monoidrossilati a partire dal PH sia stata maggiore rispetto al BA, probabilmente perché la presenza di un gruppo elettron-attrattore o elettron-donatore influenza non solo la regioselettività dei radicali idrossilici, ma anche la quantità totale di derivati monoidrossilati. È possibile notare come il bilancio finale del carbonio non sia completo, ciò è dovuto al fatto che alcuni composti provenienti dall'apertura dell'anello aromatico non sono stati individuati.



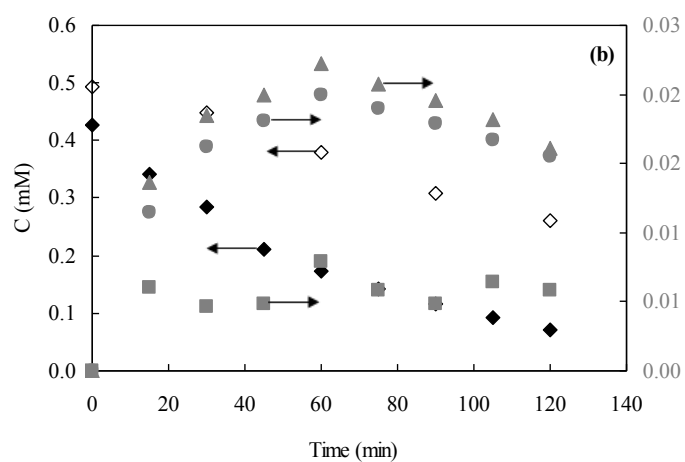


Fig. 10. Reazioni di ossidazione fotocatalitica di PH (a) e BA (b) condotte utilizzando HP873S.

(a): \diamond TOC, \blacklozenge fenolo, \blacksquare idrochinone, \blacktriangle catecolo, \bullet p-benzochinone;
 (b): \diamond TOC, \blacklozenge acido benzoico, \blacksquare acido 2-idrossi benzoico, \blacktriangle acido 3-idrossi benzoico, \bullet acido 4-idrossi benzoico.

3. Produzione Fotocatalitica di Vanillina

3.1 La Vanillina

La vanillina è la molecola che conferisce il caratteristico aroma alle bacche di vaniglia, ed è il composto aromatizzante più ampiamente utilizzato nell'ambito dell'industria alimentare e dolciaria. La vanillina è un'aldeide aromatica, precisamente la 4-idrossi-3-metossibenzaldeide, e può essere ottenuta per estrazione dai baccelli della *vanilla planifolia* (figure 11-12), una pianta tropicale appartenente alla famiglia delle orchidee, proveniente dal Messico, ma coltivata in numerosi altri paesi: ad oggi Madagascar e Indonesia rappresentano i maggiori produttori mondiali.



Fig. 11. Fiore della vanilla planifolia. Immagine presa dal Web (<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/files/2010/12/vanilla-flower.jpg>).

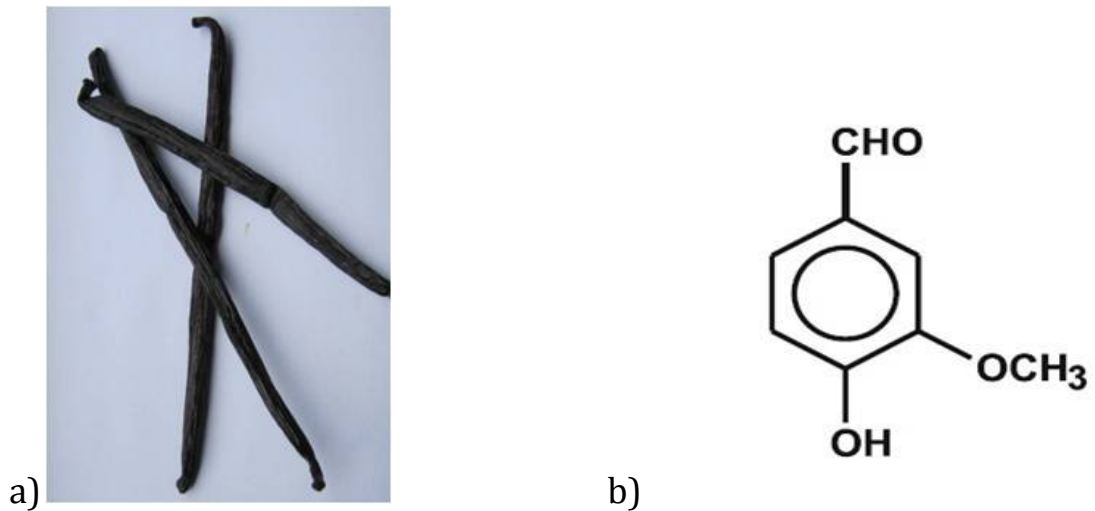


Fig. 12. a) Bacche di vaniglia; b) vanillina (4-idrossi-3-metossibenzaldeide).

A temperatura ambiente la vanillina si presenta come un solido cristallino bianco abbastanza solubile in acqua e nei solventi organici come l'etanolo.

La vanillina trova largo impiego nel settore alimentare, in particolare nei gelati, nelle bevande analcoliche, nel cioccolato, nei prodotti di pasticceria, e nei prodotti da forno, ma anche nella preparazione di prodotti caseari e di liquori e come esaltatore delle qualità organolettiche di caramello o caffè.

Analogamente ad altri composti fenolici a basso peso molecolare, la vanillina possiede proprietà antiossidanti e antimicrobiche: previene lo sviluppo dei batteri che determinano il deterioramento degli alimenti. L'attività antimicrobica della vanillina si esplica principalmente a livello della membrana citoplasmatica, con riduzione del gradiente protonico e inibizione dell'attività respiratoria. La vanillina, inoltre, inibisce la crescita di lieviti quali *Saccharomyces cerevisiae*, *Debaryomyces hansenni*, *Zygosaccharomyces rouxii* e *Zygosaccharomyces bailii*, responsabili del deterioramento degli alimenti.

Il complesso aroma della vaniglia è costituito da una miscela di composti volatili (circa 200). I composti che maggiormente contribuiscono allo sviluppo delle peculiari caratteristiche aromatiche sono: la vanillina, l'acido

vanillico, l'alcool vanillico, la *p*-idrossi-benzaldeide, l'acido *p*-idrossibenzoico e l'alcol *p*-idrossibenzoico (Figura 13).

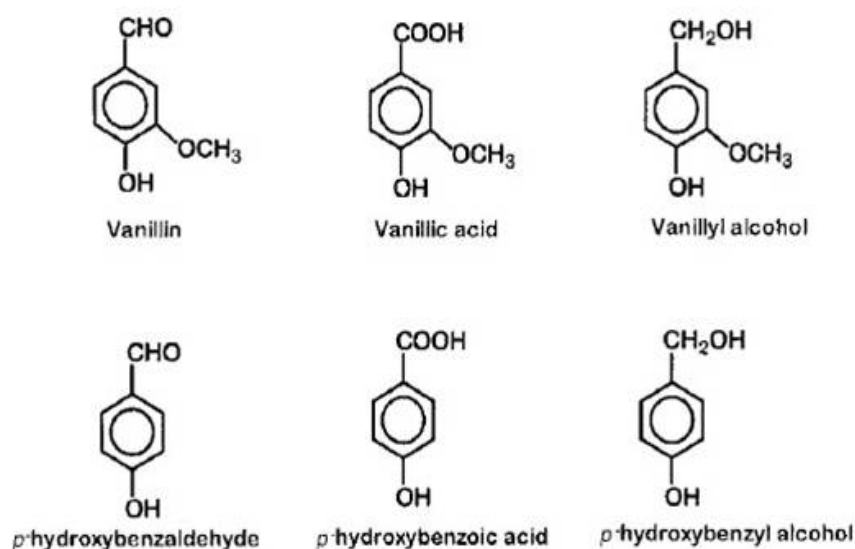


Fig. 13. Principali molecole che costituiscono l'aroma della vaniglia.

Componenti	g/Kg (peso secco)
Aldeide Vanillica	20
Acido Vanillico	1
<i>p</i> -idrossi-benzaldeide	2
<i>p</i> -idrossi-benzilmetiletere	0,2
Zucheri (glucosio, fruttosio)	250
Grassi (acido oleico, acido palmitico)	150
Cellulosa	150-300
Minerali	60
Acqua	350

Tab. 5. Sostanze contenute in un Kg di baccelli di vaniglia.

In tabella 5 vengono riportate le quantità in grammi delle principali sostanze presenti in un Kg di baccelli di vaniglia (peso secco). Dopo un lungo e complicato trattamento i baccelli acquisiscono l'aroma tipico come risultato di reazioni enzimatiche, che avvengono naturalmente all'interno del baccello ad opera di enzimi quali β -glucosidasi, proteasi, perossidasi, polifenolossidasi, cellulasi ed emicellulasi.

È stato stimato che al mondo il consumo di vanillina si aggiri intorno alle 12000 tonnellate l'anno, e, a causa degli elevati costi di estrazione e delle lunghe, complesse e costose procedure di coltivazione della pianta, la vanillina di origine naturale contribuisce a queste richieste di mercato solo per lo 0,2% circa mentre il 99% di tale produzione viene coperto da una più economica sintesi chimica a partire da guaiacolo, lignina, coniferina, alcol coniferilico e da eugenolo.

La coniferina viene ottenuta dalla linfa delle conifere appena abbattute; la vanillina viene ottenuta per ossidazione della coniferina in presenza di bicromato di potassio ed acido solfidrico. Ad oggi questo processo, a causa degli elevati costi, non viene più utilizzato.

Un'altra via sintetica prevede la condensazione del guaiacolo con acido gliossilico con produzione di acido mandelico, dalla cui ossidazione si ottiene il corrispondente acido fenilgliossilico che viene infine decarbossilato a vanillina. Il processo di condensazione tra guaiacolo ed acido gliossilico avviene a temperatura ambiente in un mezzo blandamente alcalino e frequentemente si incorre nella formazione di sottoprodotti indesiderati (prodotti bisostituiti). La vanillina ottenuta prima di essere immessa sul mercato deve essere sottoposta ad un trattamento di distillazione sottovuoto e di cristallizzazione per eliminare le impurezze presenti.

La lignina è un polimero costituito da unità ripetute di fenilpropano e si trova principalmente nella parete cellulare di alcune cellule vegetali.

Essendo una delle più abbondanti fonti naturali di composti aromatici, la lignina presente nei reflui dell'industria della carta trova un ampio impiego nella produzione industriale della vanillina.

Gli scarti solfonici dell'industria della carta contengono acido ligninsolfonico che trattato ad alta temperatura e ad alta pressione con agenti ossidanti e alcalini, si decompone in svariati prodotti, come la vanillina, il guaiacolo, la *p*-idrossibenzaldeide, la deidrodivanillina ed acidi aromatici. Dopo filtrazione su membrana viene recuperato un permeato ricco di sodio vanillato, dal quale la vanillina viene recuperata mediante cromatografia a scambio ionico.

L'eugenolo ($C_{10}H_{12}O_2$) è un composto aromatico idrossilato appartenente alla classe chimica degli allilbenzeni. Si tratta di un liquido oleoso, di colore giallo chiaro, che viene estratto da alcuni olii essenziali, specialmente dall'olio di chiodo di garofano (cui conferisce il caratteristico profumo) e dalla cannella. È poco solubile in acqua e solubile nei solventi organici.

Esistono tre diversi metodi per la sintesi di vanillina a partire da eugenolo. Una prima via sintetica prevede l'isomerizzazione dell'eugenolo ad isoeugenolo con idrossido di potassio in glicole dietilenico; l'isoeugenolo viene convertito ad acetato e poi ossidato a vanillina, utilizzando come catalizzatore perossido di osmio; in seguito ad acidificazione è possibile, infine, recuperare la vanillina. Un'altra via consiste nell'ossidazione dell'isoeugenolo con acqua ossigenata in *terz*-butiletere, utilizzando come catalizzatore pentossido di vanadio. L'ultima possibilità prevede la sintesi della vanillina ossidando eugenolo con nitrobenzene in soluzione basica di dimetilsolfossido (DMSO).

Il prezzo della vanillina ottenuta tramite sintesi chimica si aggira intorno ai 15\$/Kg mentre la vanillina di origine naturale raggiunge prezzi di circa 2400\$/kg.

A causa della tossicità delle sostanze utilizzate, come i forti agenti ossidanti, o i solventi tossici difficilmente eliminabili, la vanillina prodotta viene considerata di qualità peggiore rispetto al prodotto naturale.

Negli ultimi anni sono stati condotti parecchi studi sulla possibilità di produrre vanillina attraverso processi biotecnologici [73-86]. Tali studi prevedono l'utilizzo di catalizzatori biologici quali enzimi o cellule provenienti da svariati ceppi di microrganismi, come E. Coli, Streptomyces, Actinomyces, e di molecole diffuse in natura quali l'eugenolo (4-allil-2-metossifenolo), l'acido ferulico (4-idrossi-3-metossi-cinnamato) e la lignina. I limiti di queste procedure sono costituiti dai costi relativamente alti, dai lunghi tempi di produzione, dalle difficoltà nelle fasi di purificazione, in quanto si lavora con microrganismi potenzialmente pericolosi per l'uomo, e dalla necessità di utilizzare ceppi selezionati di microrganismi.

Un'alternativa valida per una produzione green della vanillina, è l'utilizzo della fotocatalisi eterogenea, una tecnica che non prevede l'uso né la generazione di sostanze pericolose.

3.2 Dati Sperimentali

Come composti di partenza per la sintesi fotocatalitica della vanillina sono stati utilizzati l'acido trans-ferulico, l'isoeugenolo, l'eugenolo e l'alcol vanillico (figura 14).

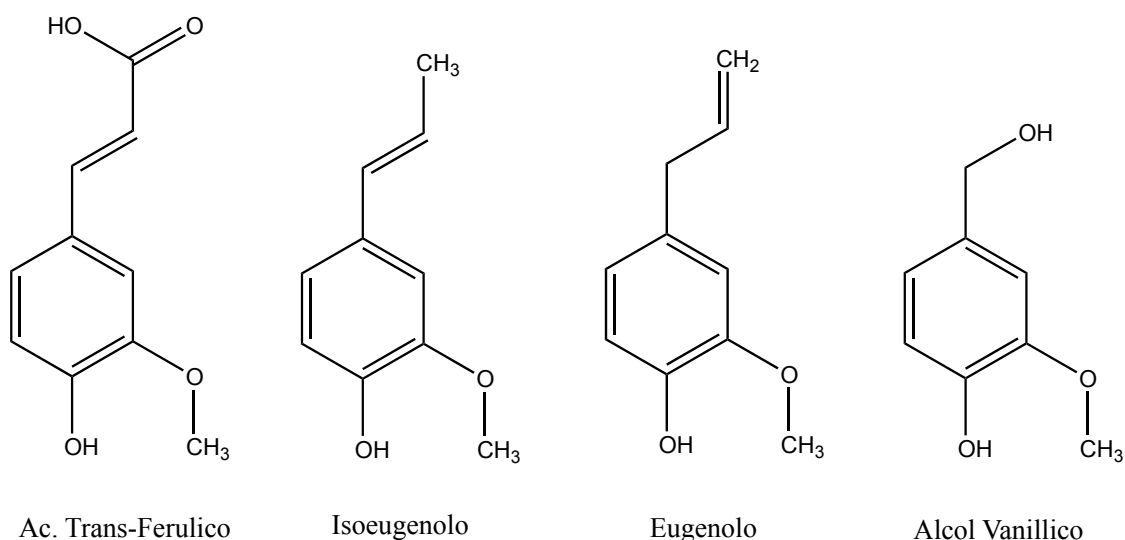


Fig. 14. Composti utilizzati per la sintesi fotocatalitica della vanillina.

Per le reazioni sono stati utilizzati due catalizzatori commerciali, Degussa P25 (costituito per circa il 20% da rutilo e per circa l'80% da anatasio con un'area superficiale SSA pari a $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e Merck (costituito per il 100% da anatasio con un'area superficiale SSA pari a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e due catalizzatori home-prepared entrambi preparati a partire da TiCl_4 attraverso differenti preparative: HP298-673 (costituito per il 100% da anatasio con un'area superficiale SSA pari a $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e HP0.5 (costituito principalmente da TiO_2 amorfo e da una fase cristallina di anatasio per circa il 75% e rutilo per circa il 25% con un'area superficiale SSA pari a $235 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Per ciascun catalizzatore sono state effettuate delle prove di assorbimento della luce in modo tale da trovare la quantità minima che rendesse trascurabile la trasmissione della luce; in tal modo è stato

possibile assumere che tutti i fotoni in entrata venissero assorbiti dalla sospensione. Sono stati quindi utilizzati 0.5 e 0.8 g/L rispettivamente di Degussa P25 e di Merck, mentre sono stati impiegati 0.6 g/L sia di HP298-673 che di HP0.5.

Tutti gli esperimenti sono stati condotti in soluzione acquosa a pH naturale partendo da una concentrazione di substrato 0.5 mM, utilizzando un fotoreattore cilindrico (figura 15), con un diametro interno di 32 mm e alto 188 mm, contenente 150 ml di soluzione. Questo reattore è stato irradiato con 3 lampade esterne a fluorescenza (Actinic BL TL MINI 15W/10 Philips) che emettevano nella regione del vicino UV a 365 nm. La temperatura è stata mantenuta intorno ai 300 K facendo circolare acqua corrente attraverso una camicia di Pyrex posta esternamente al reattore.

Gli esperimenti sono stati condotti insufflando ossigeno o aria e le lampade sono state accese sempre dopo mezz'ora dall'inizio dell'areazione ($t = 0$). La concentrazione del substrato è stata misurata sia prima che dopo l'aggiunta del catalizzatore e dell'inizio dell'irradiazione in modo tale da poter determinare l'entità dell'adsorbimento del substrato sulla superficie del catalizzatore in condizioni di buio. Durante le reazioni sono stati effettuati prelievi a tempi fissi: dopo 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minuti. I campioni sono stati immediatamente filtrati con filtri Millipore da 0.25 o 0.45 μm .

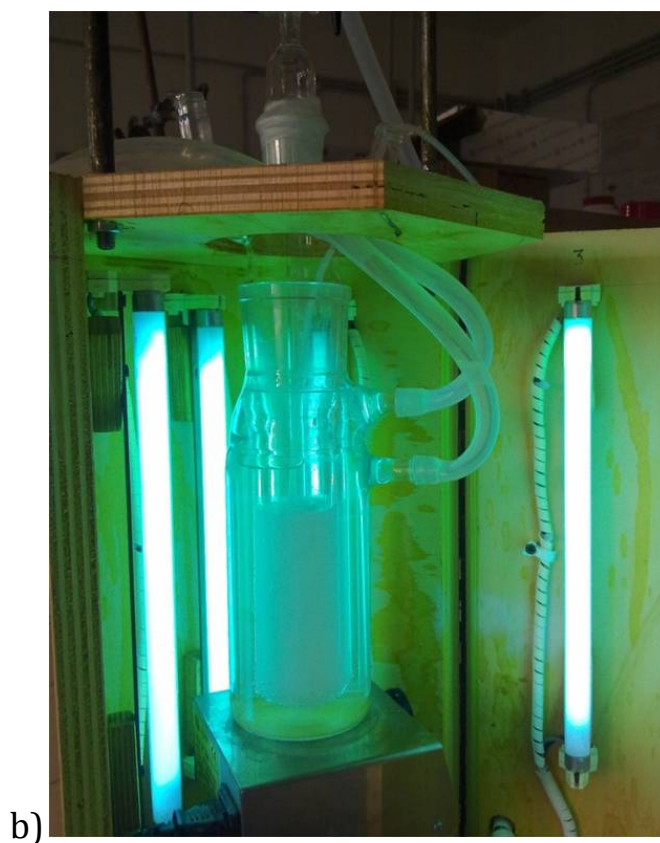
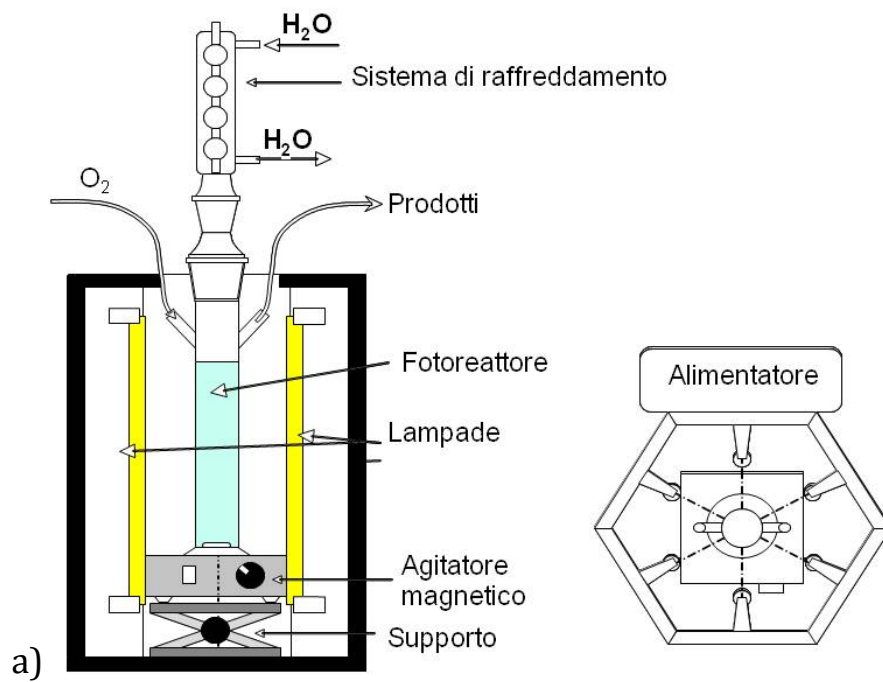


Fig. 15. Schema (a) e immagine (b) del reattore utilizzato per le prove di sintesi fotocatalitica della vanillina.

La determinazione qualitativa e quantitativa dei reagenti e dei loro prodotti di ossidazione, è stata effettuata tramite analisi HPLC utilizzando un Beckman Coulter con una colonna Phenomenex Sinergi 4 μm Hydro-RP 80A a 298K o una Dionex Acclaim PA2 da 3 μm . Come eluente per la prima colonna è stata utilizzata una miscela composta da metanolo e da una soluzione acquosa 1 mM di acido trifluoroacetico in diversi rapporti: 55:45 v/v per acido trans-ferulico e alcol vanillico, 60:40 v/v per eugenolo e isoeugenolo. Lavorando con acido trans-ferulico, isoeugenolo ed eugenolo è stato utilizzato un flusso di 0.6 ml/min, mentre nel caso dell'alcol vanillico 0.4 ml/min.

Per fare eluire i campioni con la seconda colonna, invece, è stata utilizzata una miscela di acqua, acido acetico e acetonitrile 85:10:5 v/v con un flusso di 0.5 ml/min.

Le reazioni con acido trans-ferulico, isoeugenolo e alcol vanillico sono state analizzate da un rivelatore UV ad una lunghezza d'onda pari a 260 nm, mentre nel caso dell'eugenolo la lunghezza d'onda utilizzata è stata 280 nm. I tempi di ritenzione e gli spettri UV sono stati confrontati con quelli degli standards; sono stati, infatti, acquistati campioni da Sigma-Aldrich di vanillina, acido trans-ferulico, eugenolo, isoeugenolo, alcol vanillico e alcuni intermedi di reazione con un grado di purezza superiore al 99%.

L'acido cis-ferulico, l'isomero dell'acido trans-ferulico che si forma velocemente in seguito a radiazione UV, non è disponibile in commercio ed è stato ottenuto irradiando una soluzione di acido trans-ferulico con lampada UV in modo da trasformarlo parzialmente nel corrispondente isomero [87]; sono stati prelevati dei campioni ogni minuto per 3 minuti ed analizzati tramite HPLC. La concentrazione dell'isomero cis è stata calcolata come la differenza tra la concentrazione iniziale e finale dell'acido trans-ferulico.

Allo scopo di identificare alcuni intermedi di reazione incogniti, sono stati condotti degli esperimenti con un HPLC-massa Agilent a elettro-ionizzazione spray (EI) con detector a triplo quadrupolo. Le analisi sono state condotte con i seguenti parametri: voltaggio dell'ago 4.5 kV, temperatura 623 K, flusso di gas 12.5 L·min⁻¹. Il range di massa su carica (m/z) considerato è stato da 100 a 2600 uma. È stata utilizzata una colonna Gemini C18-3µm – 110 Å e una miscela di acqua e acetonitrile in rapporto 70:30 come eluente.

Sono state anche effettuate analisi TOC (Total Organic Carbon) utilizzando come strumento uno Shimadzu 5000 A, per controllare il processo di mineralizzazione in corso di reazione. Sono state, infine, condotte analisi IC (ion chromatography) utilizzando un Dionex DX 120 con una colonna IonPac AS14A (4x250 mm), per determinare la concentrazione degli ioni ossalato, formiato e acetato; per la determinazione dell'ossalato come eluente è stata utilizzata una soluzione Na₂CO₃ 8.0 mM/NaHCO₃ 1.0 mM, mentre nel caso degli ioni acetato e formiato una soluzione Na₂CO₃ 1.0 mM/NaHCO₃ 1.0 mM.

Allo scopo di migliorare le prestazioni del processo, alcune reazioni sono state condotte con un diverso tipo di fotoreattore, illustrato in figura 16; il sistema prevedeva l'utilizzo di un reattore fotocatalitico anulare a ricircolo totale, irradiato da una lampada da 8 W black-light Philips TL/08 che emetteva nella regione del vicino UV a 365 nm.

Una sospensione di 600 mL, con concentrazione iniziale di substrato pari a 0,5 mM, è stata fatta ricircolare continuamente all'interno del suddetto reattore grazie all'utilizzo di una pompa peristaltica con un flusso di 680 mL/min. Per tutte le reazioni è stato utilizzato TiO₂ Merck come catalizzatore, e la sospensione è stata sempre sonicata per 15 minuti prima di essere introdotta nel reattore a ricircolo.

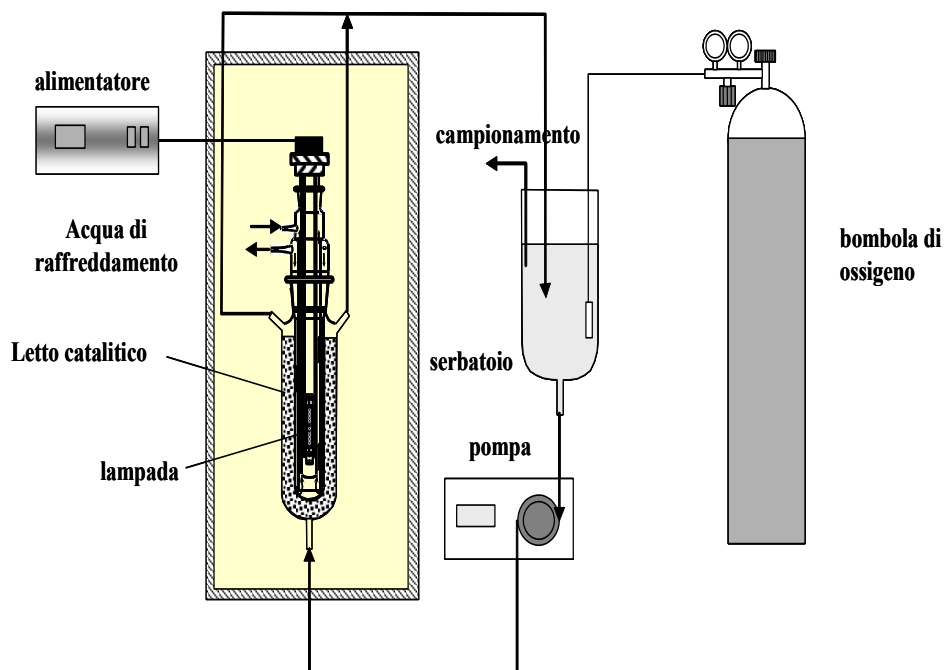


Fig. 16. Reattore fotocatalitico anulare a ricircolo totale.

In alcuni degli esperimenti condotti con il reattore a ricircolo, la soluzione finale è stata trattata in modo da isolare la vanillina dagli effluenti di reazione, utilizzando la tecnica della pervaporazione attraverso una membrana non-porosa PEBAX® 2533. I vapori di vanillina, acqua e tracce di composti organici, sono stati raccolti a valle utilizzando una trappola di azoto liquido. In un ciclo di pervaporazione condotto ad una temperatura di 338 K, con una pressione del permeato pari a 3 mbar e alimentato a monte con una concentrazione di vanillina di circa 6.5, il flusso transmembrana è stato circa $3.31 \text{ g/h} \cdot \text{m}^2$. In figura 17a è stato riportato il cromatogramma di un campione di soluzione analizzato a fine reazione; questa soluzione è stata poi sottoposta ad un ciclo di pervaporazione e analizzata nuovamente attraverso analisi HPLC. In figura 17b è possibile vedere il cromatogramma della suddetta soluzione dopo il ciclo di pervaporazione. È possibile osservare come la quasi totalità dei composti sia stata eliminata, rendendo possibile l'isolamento della vanillina.

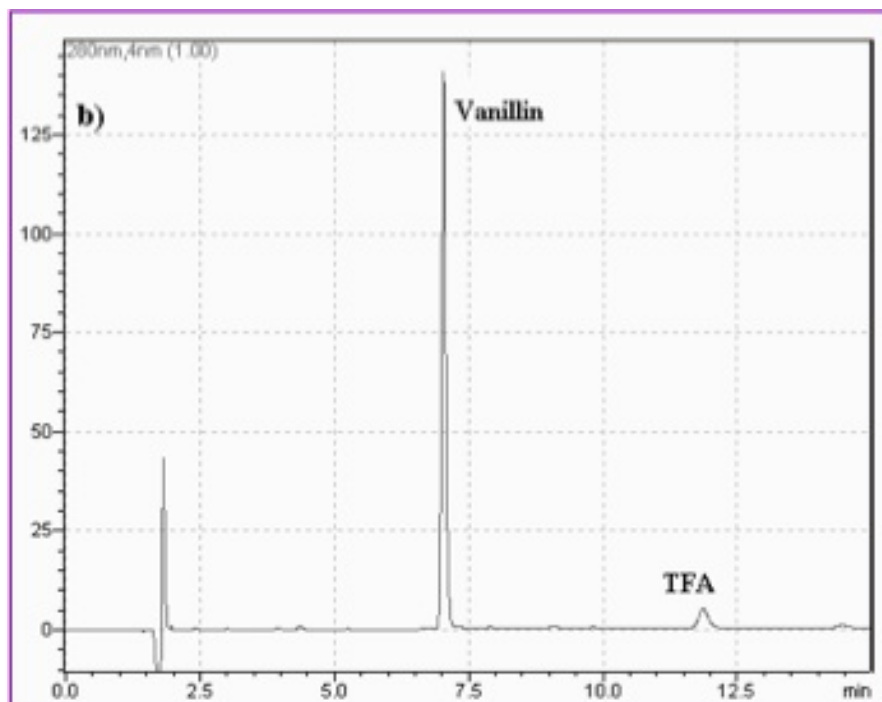
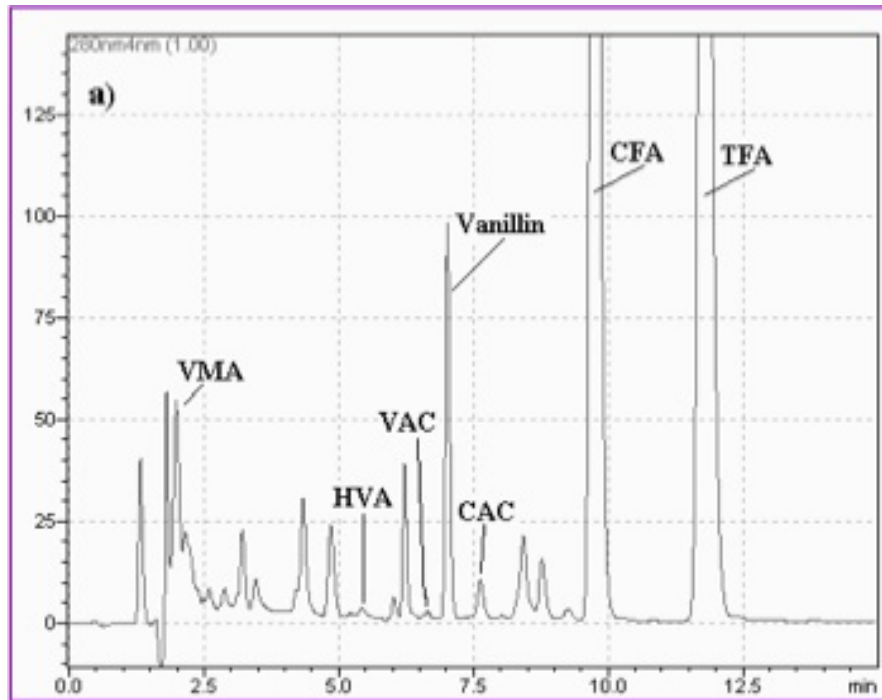


Fig. 17. a) Cromatogramma di un campione a fine reazione; **b)** cromatogramma dello stesso campione sottoposto a pervaporazione.

Come è stato osservato anche da Boddeker [88,89], i vapori permeati di vanillina, a temperatura ambiente, si depositano come cristalli con un elevato grado di purezza (maggiore del 99.8%), purché la pressione parziale di vanillina nel permeato sia maggiore di $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. È stata

utilizzata una fotocamera digitale Canon EOS 30D dotata di un obiettivo Minolta Rokkor Bellows Micro da 12.5 mm per fotografare i cristalli di vanillina con un rapporto di ingrandimento 14X.

3.3 Risultati e Discussione

In figura 18 sono riportate le concentrazioni dei substrati, la conversione e la selettività a vanillina (il rapporto tra la vanillina prodotta e il substrato che ha reagito) in funzione del tempo di irradiazione di una reazione rappresentativa condotta utilizzando una soluzione acquosa 0.5 mM di acido trans-ferulico come substrato di partenza, in presenza di 0.8 g/L di TiO_2 Merck all'aria. È possibile notare come dopo pochi minuti di irradiazione l'acido trans-ferulico si sia parzialmente trasformato nel corrispondente isomero cis, come riportato in letteratura [90]; tutti i valori di selettività e conversione riportati nelle prossime tabelle saranno riferiti alla somma della concentrazione dei due isomeri che saranno riportati insieme con il termine generico di "acido ferulico".

Osservando la figura 1 è possibile notare come la selettività a vanillina diminuisca lentamente (da 12 a 11% ca) dopo una conversione dell'acido ferulico pari all'8% ca, per poi rimanere costante fino a valori di conversione di acido ferulico del 40% ca.

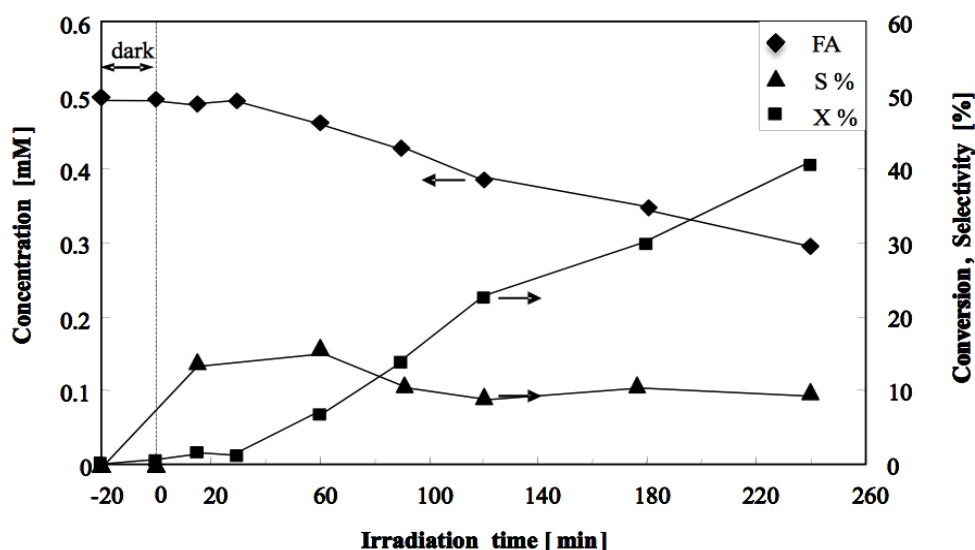


Fig. 18. Concentrazione di acido ferulico (\diamond FA), selettività a vanillina (\blacktriangle S %) e conversione di acido ferulico (\blacksquare X %) in funzione del tempo di irradiazione.

In tabella 6 sono riportati i valori di maggiore selettività a vanillina ottenuti nelle reazioni in cui è stato utilizzato il reattore cilindrico (CPR) a partire da diversi substrati in presenza dei due catalizzatori commerciali e di quelli home-prepared. Le reazioni sono state condotte in presenza di aria o insufflando ossigeno, e sono anche riportati i valori di conversione e i tempi di irradiazione.

		Acido Trans-Ferulico			Isoeugenolo			Eugenolo			Alcol Vanillico		
		t_{irr} [min]	X [%]	S [%]	t_{irr} [min]	X [%]	S [%]	t_{irr} [min]	X [%]	S [%]	t_{irr} [min]	X [%]	S [%]
P25 Degussa	<i>Ossigeno</i>	15	10	3	30	94	6.5	15	41	2.6	30	40	9
	<i>Aria</i>	30	11	3	90	84	9.2	60	43	2.8	30	17	16
Merck	<i>Ossigeno</i>	60	18	8	90	56	9.6	60	37	2.7	30	14	15
	<i>Aria</i>	90	14	12	90	54	12	60	20	5	60	19	14
HPC3	<i>Ossigeno</i>	60	98	1.5	-	-	-	-	-	-	60	16	13
	<i>Aria</i>	90	42	2	15	27	8.3	30	23	3.5	90	15	21
HP05	<i>Ossigeno</i>	60	97	1.6	-	-	-	-	-	.	60	11	20
	<i>Aria</i>	120	96	1.4	15	71	1.5	15	30	1.2	120	13	16

Tab. 6. Tempo di irradiazione, percentuale di conversione del substrato di partenza e selettività a vanillina, per ciascun catalizzatore utilizzato in presenza di aria o insufflando ossigeno.

Come previsto nel caso di reazioni di ossidazione consecutive, i valori più alti di selettività a vanillina si osservano all'inizio delle reazioni per poi diminuire leggermente e mantenersi più o meno costanti per un ampio intervallo di conversione del substrato di partenza e, infine, diminuire drasticamente per elevati valori di conversione del substrato. L'ossigeno è uno dei reagenti essenziali in questo processo ossidativo, ciò nonostante i valori di selettività non sono influenzati quasi per nulla dalla concentrazione dell'ossigeno in fase liquida; i risultati ottenuti nelle reazioni in cui è stato insufflato ossigeno puro, infatti, sono abbastanza simili a quelli ottenuti nelle reazioni condotte in presenza di aria.

Negli esperimenti condotti in presenza di aria, i valori più alti di selettività a vanillina (dal 15 al 21%) sono stati ottenuti nelle reazioni in cui come substrato di partenza è stato utilizzato l'alcol vanillico; lavorando con l'acido ferulico e con l'isoeugenolo sono stati raggiunti valori di selettività pari al 12% per conversioni di substrato fino al 50%, mentre nel caso dell'eugenolo è stato raggiunto un valore massimo di selettività del 5% per conversioni fino al 20%.

La presenza di un doppio legame nella catena laterale dell'acido ferulico, dell'eugenolo e dell'isoeugenolo, ma non dell'alcol vanillico, potrebbe essere responsabile di una forte interazione tra i suddetti composti e la superficie dei catalizzatori home-prepared, favorendo così la successiva ossidazione della vanillina, la rottura dell'anello e la formazione di svariati intermedi sino alla CO₂, come confermato dalle analisi TOC.

Utilizzando alcol vanillico come substrato di partenza, i catalizzatori home-prepared HPC3 e HP0.5, hanno permesso di ottenere una maggiore selettività rispetto ai catalizzatori commerciali, confermando i dati precedentemente pubblicati con l'utilizzo di svariati alcol aromatici [6-15]. È possibile, invece, osservare un comportamento opposto per gli altri tre substrati, che mostrano una maggiore selettività con l'utilizzo dei catalizzatori commerciali.

I fotocatalizzatori HP, a causa delle blande condizioni sperimentali con cui vengono preparati, sono meno cristallini e, probabilmente, con una superficie più imperfetta rispetto ai fotocatalizzatori commerciali. Una prova del fatto che sulla superficie dei fotocatalizzatori HP avvengano delle forti reazioni superficiali acido-base, è il fatto che questi ultimi si colorino di giallo-ocra intenso non appena vengono sospesi in una soluzione acquosa di acido ferulico, di isoeugenolo o di eugenolo; questo effetto cromatico è di scarsa importanza quando si lavora con i fotocatalizzatori commerciali e praticamente inesistente utilizzando l'alcol vanillico.

È stato visto come il carbonio organico cominci a diminuire subito dopo l'inizio della reazione, indicando l'immediata produzione di biossido di carbonio. Il biossido di carbonio può essere ottenuto attraverso due processi paralleli: nel primo caso è prodotto nello step finale di una serie di reazioni consecutive di ossidazione di specie che desorbono dalla superficie del catalizzatore; mentre nel secondo caso, la mineralizzazione coinvolge specie che non desorbono dalla superficie. Questi due processi paralleli mostrano come i substrati interagiscano con la superficie del catalizzatore in due diversi modi, in altre parole la superficie del biossido di titanio possiede due siti diversi: uno per l'ossidazione parziale e uno per la mineralizzazione.

In tabella 7 sono riportati i valori di selettività a vanillina e il bilancio di massa del carbonio per ciascun substrato utilizzato nelle reazioni prese in analisi; il calcolo del bilancio di carbonio è stato effettuato trasformando la concentrazione degli intermedi identificati in concentrazione di atomi di carbonio e dividendo questi valori per la concentrazione iniziale di carbonio del substrato. Nel bilancio totale di carbonio è stata considerata anche la concentrazione di biossido di carbonio formatosi in corso della reazione, calcolata attraverso le misure di carbonio organico totale (TOC).

Substrati	Acido Trans-Ferulico	Isoeugenolo	Eugenolo	Alcol Vanillico	Alcol Vanillico
Fotocatalizzatori	Merck	Merck	Merck	Merck	HPC3
Tempo di irradiazione [min]	180	90	60	60	60
Conversione [%]	30.0	54.0	20.0	30.0	15.0
Selettività a vanillina [%]	11.0	12.0	5.0	15.0	21.0
C % vanillina	8.8	9.6	4.0	15.0	21.0
C % acido formico	3.9	1.3	7.3	7.3	9.8
C % acido acetico	1.3	2.4	28.6	5.8	7.5
C % acido ossalico	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
C % acido trans-caffeico	4.0	-	-	-	-
C % acido vanillil-mandelico	27.5	-	-	-	-
C % acido omovanillico	8.2	-	-	-	-
C % acido vanillico	0.4	0.4	1.5	1.5	3.7
C % CO ₂	25.0	4.2	8.3	18.7	47.9
Bilancio globale C [%]	79.8	20.3	50.7	48.3	89.9

Tab. 7. Bilancio di massa degli atomi di carbonio per le reazioni più rappresentative di ciascun substrato.

Fotocatalizzatori	Adsorbimento per unità di SA [mmol m ⁻²]	X [%] a t _{irr} =15 min	S [%] a t _{irr} =15 min
<i>Acido Ferulico</i>			
HP0.5	0.0020	58	0.46
HPC3	0.0018	43	1.08
P25	0.0015	6	1.61
Merck	0.0012	2	14
<i>Alcol Vanillico</i>			
P25	0.0040	11.5	18
HPC3	0.0010	5.2	20
Merck	0.0010	5.4	29
HP0.5	0.0003	2.0	41.5

Tab. 8. Adsorbimento in condizioni di buio, conversione e selettività dopo 15 minuti di irradiazione per acido ferulico e alcol vanillico.

Prendendo in considerazione le reazioni condotte a partire da acido trans-ferulico e da alcol vanillico, il bilancio finale è abbastanza soddisfacente, rispettivamente l'80% e il 90% ca, dal momento che sono stati individuati la maggior parte degli intermedi di reazione. Il bilancio ottenuto nel caso dell'alcol vanillico è in perfetto accordo con i precedenti lavori condotti utilizzando alcol aromatici simili [6-15].

La tabella 8 riporta i valori di moli adsorbite per unità di area superficiale in condizioni di buio e i valori di conversione e di selettività ottenuti dopo 15 minuti di irradiazione per tutti i catalizzatori, con acido ferulico e alcol vanillico come substrati. L'adsorbimento al buio non può essere considerato rappresentativo delle condizioni di adsorbimento sotto irradiazione, tuttavia è possibile notare come la reattività aumenti all'aumentare delle moli adsorbite mentre la selettività diminuisce.

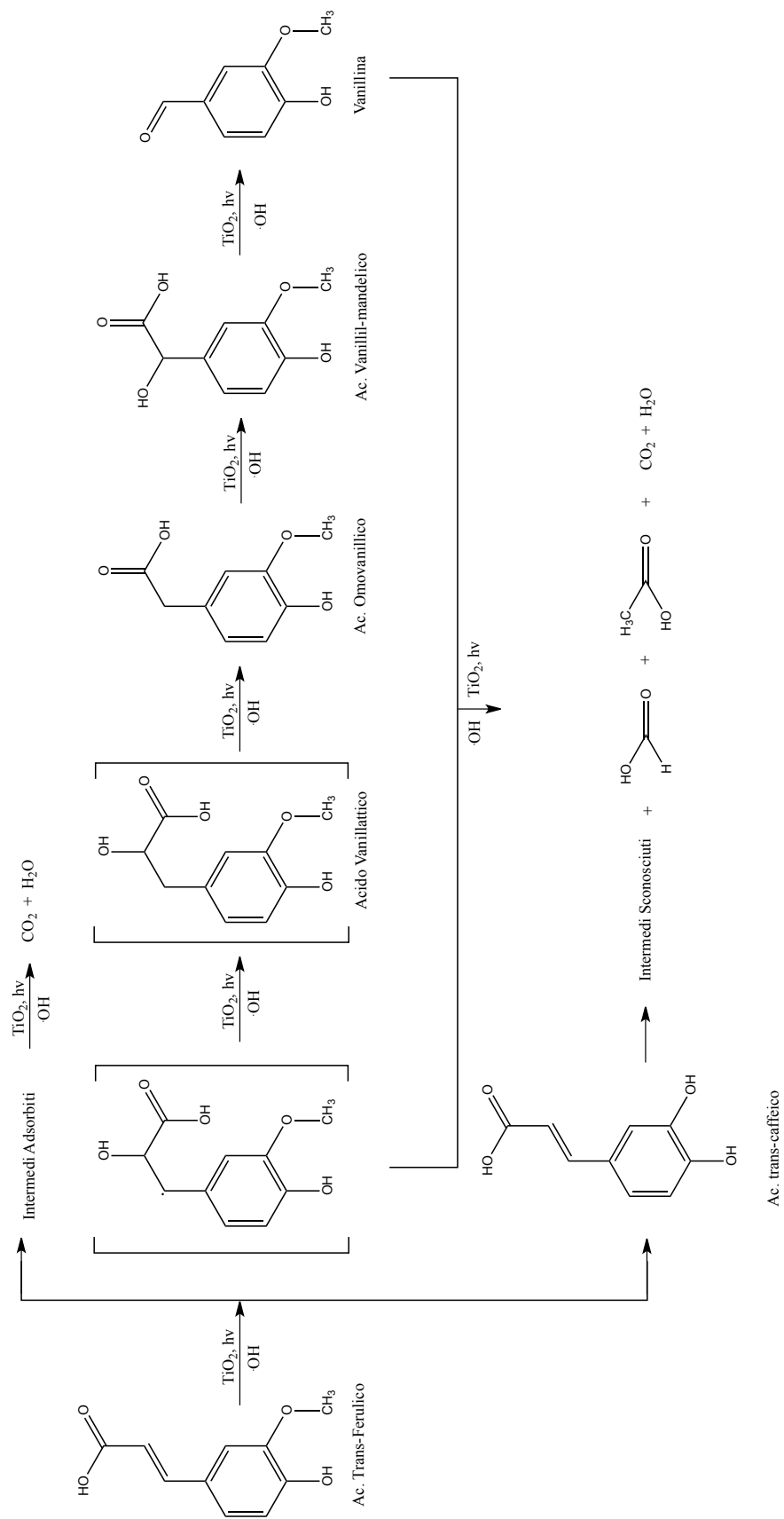
In tabella 9 sono riportati i valori di conversione e selettività ottenuti durante le reazioni condotte con il reattore APR. Nella maggior parte dei casi è stata ottenuta una maggiore selettività rispetto a quella raggiunta utilizzando il reattore cilindrico.

		Acido Trans-Ferulico			Isoeugenolo			Eugenolo			Alcol Vanillico		
		t_{irr} [min]	X [%]	S [%]	t_{irr} [min]	X [%]	S [%]	t_{irr}	X [%]	S [%]	t_{irr}	X [%]	S [%]
Merck	<i>Aria</i>	31	23	15.1	15	19	19.9	14	16	5.3	15	11	13

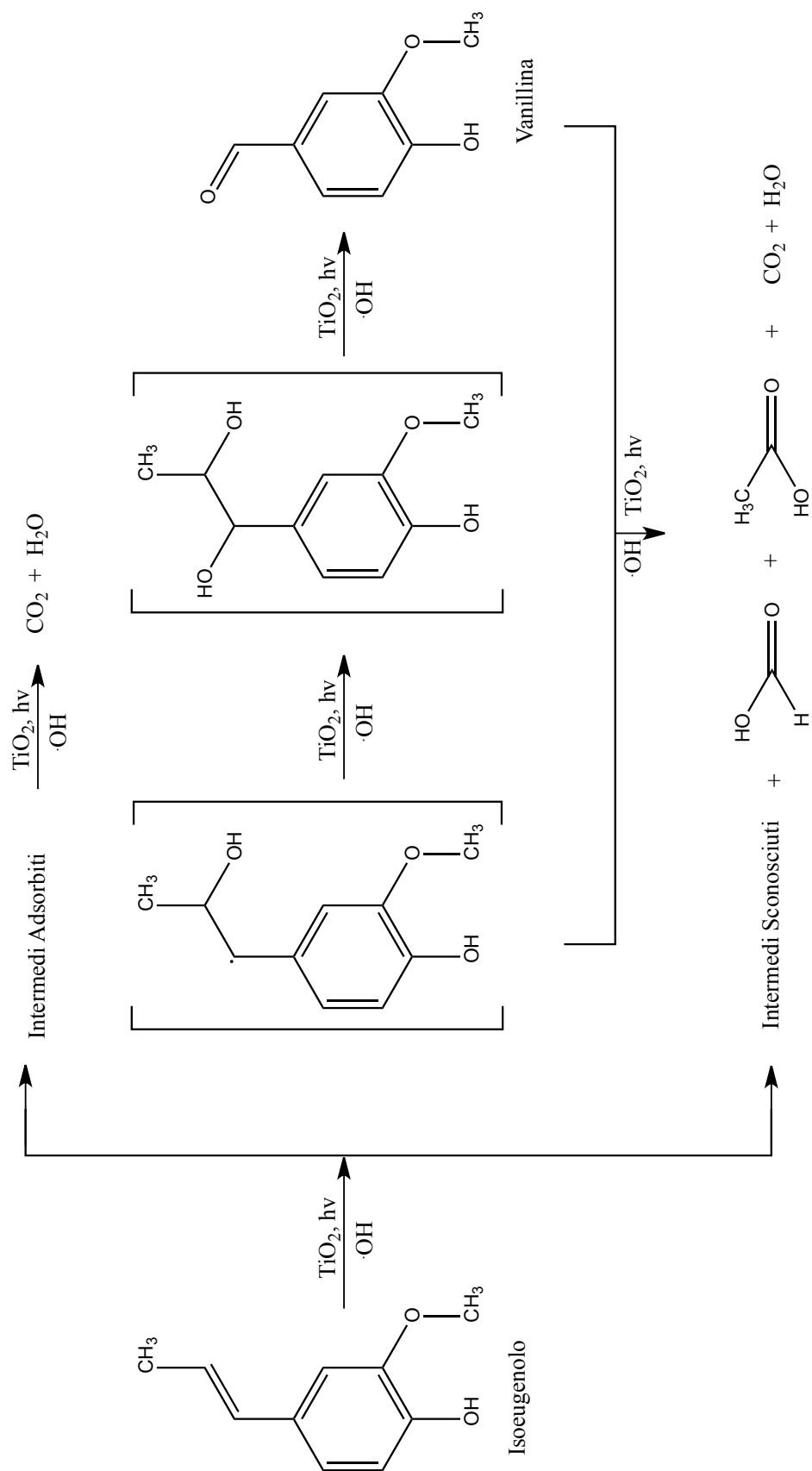
Tab. 9. Conversione e selettività per le reazioni condotte con il reattore APR.

Gli schemi 1-4 mostrano i meccanismi di reazione ipotizzati per l'ottenimento della vanillina partendo dai quattro diversi substrati utilizzati; in parentesi quadre sono riportate le specie instabili o non identificate.

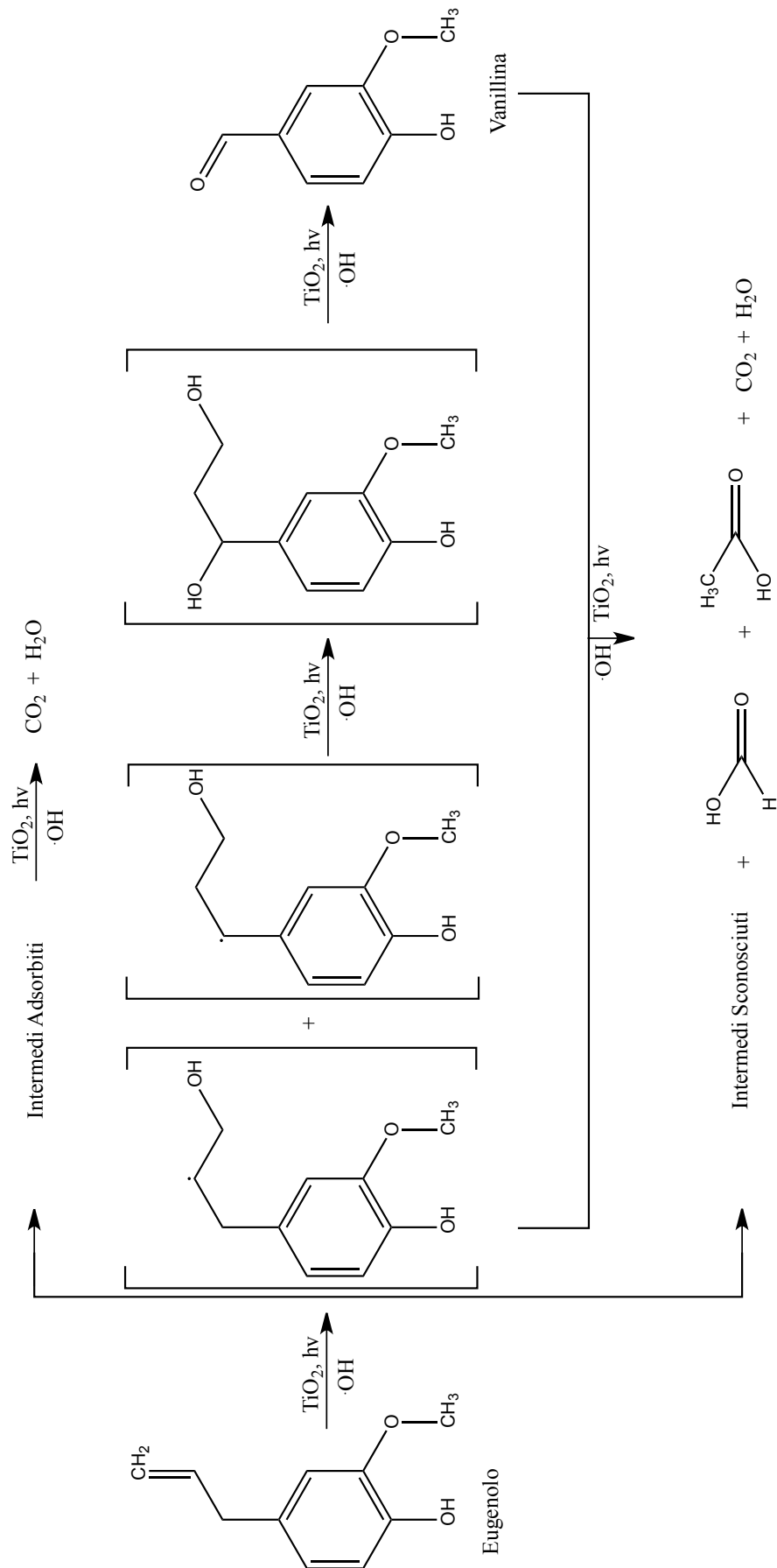
È stato condotto uno studio più approfondito sul meccanismo di reazione dell'acido ferulico, in quanto l'utilizzo di questa molecola presenta, rispetto agli altri tre composti, dei notevoli vantaggi; in primo luogo è una molecola abbastanza solubile in acqua, ma soprattutto può essere facilmente reperita in natura come ad esempio dagli scarti dell'industria agricola.



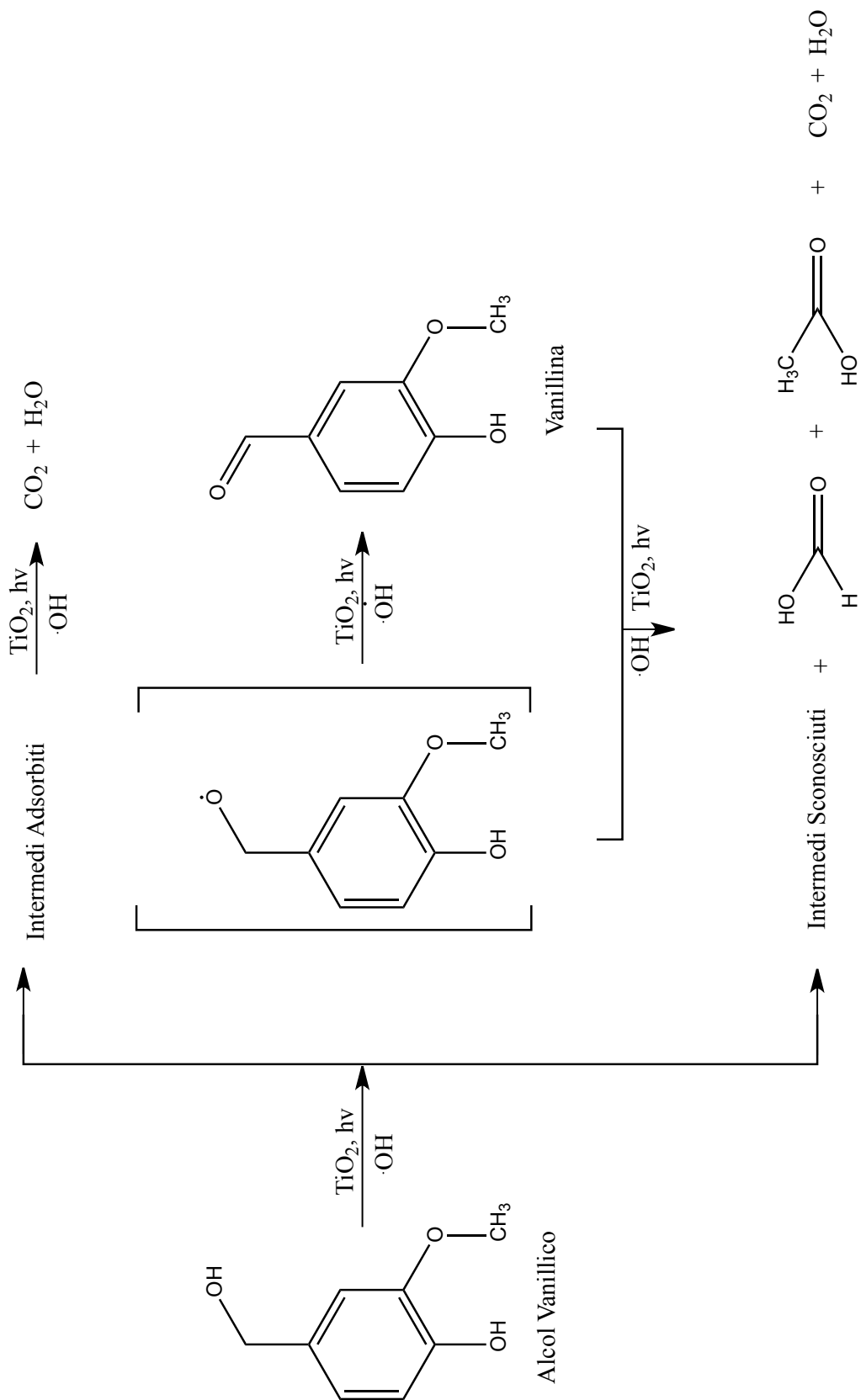
Sch. 1. Meccanismo di reazione ipotizzato per l'acido trans-ferulico.



Sch. 2. Meccanismo di reazione ipotizzato per l'isoeugenolo.



Sch. 3. Meccanismo di reazione ipotizzato per l'eugenolo.



Sch. 4. Meccanismo di reazione ipotizzato per l'alcol vanillico.

Nello schema 1 è stato riportato il meccanismo di azione dell'acido trans-ferulico. La presenza degli intermedi indicati è stata confermata da analisi HPLC, di spettrometria di massa e da analisi di cromatografia ionica. Gli acidi omovanillico, vanillil mandelico, formico, acetico e ossalico e il biossido di carbonio sono stati ritrovati in soluzione, mentre la presenza dell'acido vanillattico è stata soltanto ipotizzata in quanto intermedio chiave per la produzione della vanillina. In soluzione sono stati individuati anche acido vanillico e acido trans-caffeico; l'acido vanillico è stato ottenuto dall'ossidazione della vanillina, mentre l'acido caffeico proviene dalla sostituzione del gruppo $-OCH_3$ dell'acido trans-ferulico con un gruppo $-OH$ in una via di reazione che non porta alla formazione della vanillina.

L'acido vanillil mandelico è noto in letteratura come intermedio per la produzione della vanillina a partire dal guaiacolo; in questo caso la vanillina si ottiene a seguito di una decarbossilazione ossidativa dell'acido vanillil mandelico [63].

Prendendo in considerazione i tempi indicati nella tabella 6, l'acido ossalico è stato individuato soltanto nel caso dell'acido trans-ferulico, mentre è assente quando sono stati utilizzati gli altri tre substrati; questo risultato può essere correlato con il fatto che soltanto nell'acido trans-ferulico è presente un gruppo carbossilico nella catena laterale.

Probabilmente la formazione e la stabilità dei due gruppi carbossilici durante il processo ossidativo è inferiore negli altri tre substrati, almeno per le condizioni sperimentali utilizzate; sono state, tuttavia, individuate tracce di acido ossalico anche con gli altri substrati in reazioni condotte per tempi più lunghi (ca 5 ore), provenienti, probabilmente, dall'apertura degli anelli aromatici.

Per confermare il meccanismo di azione ipotizzato per l'acido ferulico nello schema 1, sono state condotte delle reazioni a partire dall'acido omovanillico (Figura 19) e dall'acido vanillil mandelico (Figura 20).

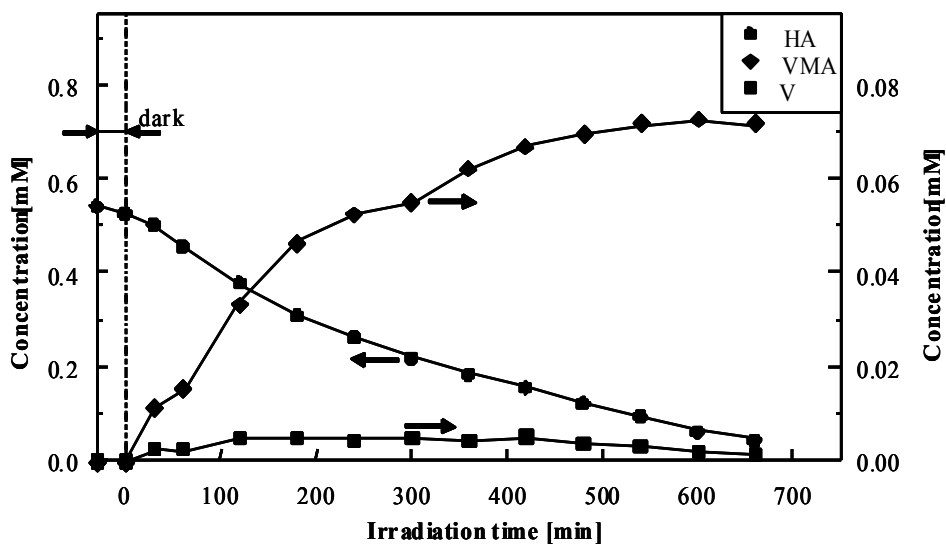


Fig. 19. Concentrazione di acido ovanillico (HA), acido vanillil mandelico e vanillina in funzione del tempo di irradiazione.

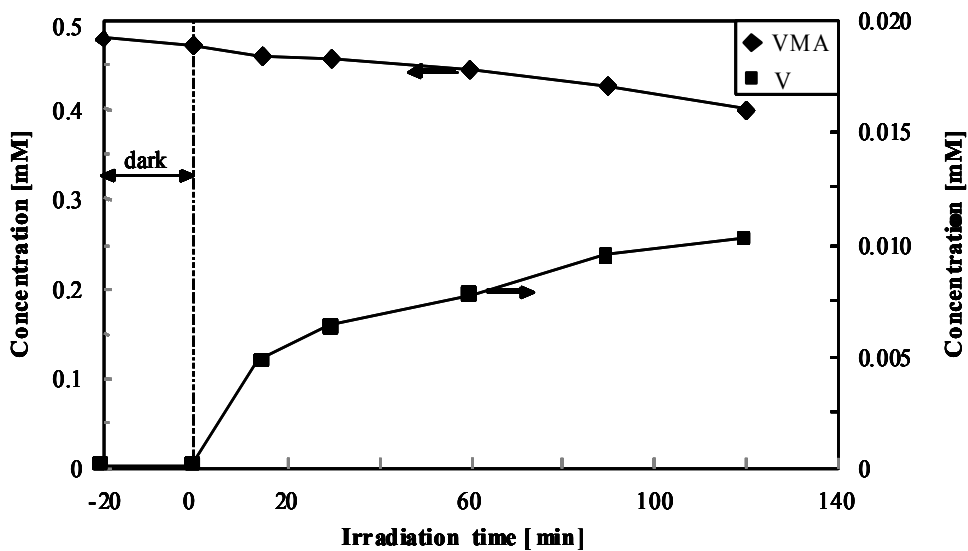


Fig. 20. Concentrazione di acido vanillil mandelico e vanillina in funzione del tempo di irradiazione.

Nel primo caso sono stati ritrovati nell'ambiente di reazione sia l'acido vanillil-mandelico che la vanillina come prodotti principali; nel secondo caso, invece, dall'acido vanillil mandelico è stata ottenuta la vanillina. Le quantità di vanillina prodotte a partire dall'acido vanillil mandelico sono significativamente maggiori rispetto a quelle ottenute dall'acido omovanillico, dimostrando il fatto che la vanillina si sia probabilmente formata successivamente alla formazione dell'acido vanillil mandelico.

La vanillina prodotta a partire dall'acido trans-ferulico è stata recuperata a fine reazione dalla sospensione acquosa tramite pervaporazione attraverso una membrana non-porosa altamente selettiva nei confronti della vanillina e quasi completamente impermeabile verso la maggior parte degli altri composti organici; nel permeato sono state individuate, oltre la vanillina, tracce esclusivamente di acido trans-ferulico. I vapori di vanillina del permeato si sono depositati a temperatura ambiente come cristalli con un elevato grado di purezza (più del 99.8%). Grazie a questo semplice procedimento è possibile ottenere una quasi perfetta purificazione della vanillina da tutti gli altri composti senza ricorrere all'utilizzo di complesse procedure di estrazione e ricristallizzazione. In figura 4 sono rappresentati i cristalli di vanillina ottenuti dopo una reazione rappresentativa.



Fig. 21. Cristalli di vanillina.

I risultati soddisfacenti ottenuti utilizzando il fotoreattore a ricircolo totale e separando tramite membrana non-porosa, fanno riflettere sulla possibilità di combinare le tecniche di fotocatalisi e pervaporazione. In questo sistema la continua separazione della vanillina foto-prodotta dalla sospensione irradiata, impedisce la sua successiva ossidazione, uno dei principali inconvenienti dell'utilizzo del fotoreattore batch.

4. Ossidazione con Luce Visibile dell'Acido trans-Ferulico

4.1 Introduzione

Per rendere il TiO_2 sensibile alla luce visibile, occorre modificarlo attraverso diversi metodi come il drogaggio con altre specie o tramite sensibilizzazione con coloranti (vedi Par. 1.2.3). Il drogaggio con ioni di metalli di transizione come il Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e V, determina uno spostamento della luce assorbita verso la zona del visibile [91-94]. Recentemente sono stati preparati nuovi fotocatalizzatori modificando la superficie del TiO_2 con complessi o nanoparticelle di metalli nobili. In particolare sono stati utilizzati catalizzatori costituiti da nanoparticelle di Au supportate su TiO_2 per l'ossidazione di alcoli e per la riduzione del nitrobenzene sotto radiazione visibile. Il principale inconveniente di questo metodo, tuttavia, è il fatto che i siti drogati possono comportarsi come centri di ricombinazione per le coppie buca-elettrone, e di conseguenza l'attività di questi catalizzatori modificati non migliora.

Il meccanismo del complesso a trasferimento di carica potrebbe essere più efficace per l'utilizzo della luce visibile. Un lavoro recente ha riportato l'attivazione fotocatalitica con luce visibile di un complesso fullerene- TiO_2 [95]; in questo caso la sensibilizzazione avviene in un singolo passaggio in cui un elettrone viene iniettato dal complesso fullerene- TiO_2 al TiO_2 senza coinvolgere lo stato eccitato del fullerene. Questo sistema è in grado di condurre conversioni sia foto-ossidative che foto-riduttive, incluse la degradazione di inquinanti e la produzione di idrogeno.

In questo capitolo analizzeremo l'ossidazione dell'acido trans-ferulico in soluzione acquosa attraverso la formazione di un complesso a trasferimento di carica con diversi tipi di TiO_2 in grado di assorbire luce visibile ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$).

4.2 L'Acido trans-Ferulico

L'acido trans-ferulico (figura 22.) è un fenolo appartenente alla classe degli acidi idrossicinnamici. E' presente ubiquitariamente nella struttura delle pareti cellulari vegetali dove svolge un ruolo strutturale di conservazione dell'integrità della parete. Si può trovare in elevate quantità in carciofi e melanzane (ca. il 90% dei polifenoli totali) e nelle crusche di frumento e di mais dove può rappresentare sino al 4 % del peso secco della matrice vegetale. Gli acidi idrossicinnamici, oltre che nelle forme libere, sono più frequentemente presenti come esteri semplici di strutture polisaccaridiche (arabinoxilani). I gruppi ferulici possono dimerizzare formando legami a ponte fra le diverse catene polisaccaridiche oppure legarsi con la lignina attraverso legami etere-estere formando così una struttura protettiva per l'attacco enzimatico delle catene di xilano. I cambiamenti strutturali della parete cellulare legati all'età o l'attacco microbico alle cellule delle piante possono condurre ad aumenti nel contenuto di acido trans-ferulico.

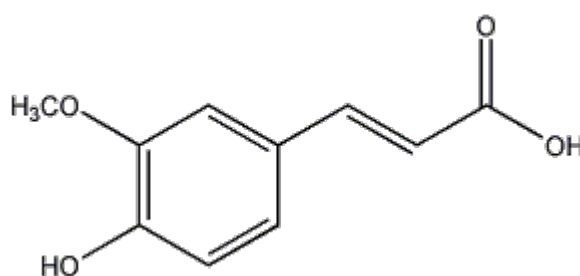


Fig. 22. Acido trans-ferulico

L'acido trans-ferulico è dotato di capacità antiossidanti; studi in vitro, infatti, hanno mostrato come questo composto consenta l'inibizione dell'ossidazione delle lipoproteine (LDL) da parte dei radicali presenti in soluzione. Come altri biofenoli l'acido ferulico ha mostrato attività inibitorie nei confronti di diverse specie microbiche e possiede, inoltre, un'elevata

capacità di assorbire radiazioni ultraviolette grazie all'elevato grado di coniugazione che conferisce alla molecola un'azione protettiva contro i raggi UV.

4.3 Dati Sperimentali

Le reazioni sono state condotte utilizzando due campioni di TiO_2 commerciali, il Degussa P25 (80% anatasio e 20% rutilo, SSA: $50 \text{ m}^2/\text{g}$) e il Merck (100% anatasio, SSA: $10 \text{ m}^2/\text{g}$), e tre campioni home-prepared denominati HP298-673 (SSA: $35 \text{ m}^2/\text{g}$), HP0.5 (SSA: $235 \text{ m}^2/\text{g}$) e HP1/50 (SSA: $118 \text{ m}^2/\text{g}$). È stato, inoltre, modificato un campione di Degussa P25 impregnando la superficie con ioni fosfato. Al_2O_3 e SiO_2 , infine, sono stati utilizzati per delle prove in bianco. La quantità di catalizzatore utilizzata è stata 0.8 g/L nel caso del Merck, 0.6 g/L per HP298-673, HP0.5 e HP1/50; nel caso del P25, invece, sono stati condotti degli studi sulla dipendenza della reattività dalla quantità di catalizzatore utilizzato.

La preparazione dei campioni HP298-673 e HP0.5 è già stata riportata nel paragrafo 2.2.1; per quanto riguarda il catalizzatore HP1/50 la preparazione è avvenuta nel seguente modo: a 1000 mL di acqua distillata sono stati aggiunti 20 mL di TiCl_4 , lentamente e sotto agitazione in modo da evitare il surriscaldamento della soluzione, in quanto l'idrolisi del TiCl_4 è un processo fortemente esotermico. La soluzione ottenuta è stata poi miscelata per due minuti utilizzando un agitatore magnetico e successivamente il contenitore è stato sigillato e conservato a temperatura ambiente per un periodo compreso tra 4 e 9 giorni. Dopo 12h la soluzione è diventata trasparente e, dopo aver aspettato ancora qualche giorno, è cominciato il processo di precipitazione. La dispersione colloidale è stata poi dializzata utilizzando una membrana da dialisi in cellulosa fino a quando la quantità di ioni cloruro fosse trascurabile. Il solido è stato poi separato tramite centrifuga (20 min a 5000rpm) ed essiccato a temperatura ambiente.

Il Degussa P25 è stato modificato con ioni fosfato nel seguente modo: in 50 ml di acqua distillata sono stati sospesi 1 g di P25 e $2,76 \text{ g}$ di NaH_2PO_4 e il tutto è stato miscelato per 12 ore. La polvere è stata poi recuperata attraverso centrifugazione e nuovamente sospesa in 50 mL di acqua; questa

operazione è stata ripetuta diverse volte e la polvere è stata infine essiccata sotto vuoto a temperatura ambiente.

Le reazioni sono state condotte utilizzando un foto reattore cilindrico di vetro Pyrex (diametro interno: 32 mm; altezza: 188 mm; vedi Fig.7), dotato superiormente di bracci per il passaggio dei gas e il prelievo dei campioni. È stata utilizzata una lampada alogena di 100 W posizionata assialmente al fotoreattore. Per mantenere la temperatura ambiente e per tagliare tutte le radiazioni emesse dalla lampada con $\lambda < 400$ nm (presenti comunque in piccolissime quantità) quest'ultima è provvista di una camicia di vetro Pyrex, dove una soluzione 1 M di NaNO_2 viene messa a ricircolo utilizzando una pompa peristaltica. L'energia della radiazione emessa dalla lampada è stata misurata utilizzando un radiometro Delta Ohm 9721, e si aggirava intorno ad un valore di $4 \cdot 10^3$ W/m. 150 mL di sospensione acquosa sono stati posti ad agitare utilizzando un agitatore magnetico, a pressione atmosferica; è stata sempre utilizzata una concentrazione iniziale di acido ferulico (FA) 0.5 mM e un pH iniziale compreso tra 3.2 e 3.9. Per alcune reazioni è stato insufflato azoto e sono stati aggiunti in soluzione ioni bromato come trappola di elettroni. Durante le reazioni sono stati prelevati campioni a tempi precisi e questi sono stati immediatamente filtrati utilizzando filtri Millipore da 0.25 o 0.45 μm per separare le particelle di catalizzatore.

Sono state effettuate delle prove di adsorbimento al buio di FA aggiungendo 1,11 g/L di catalizzatore in soluzioni con diverse concentrazioni di substrato. Dopo 5 h di agitazione è stato aggiunto l'equilibrio ed è stata misurata la concentrazione di FA attraverso analisi HPLC.

La determinazione quantitativa e qualitativa del FA e dei suoi prodotti di ossidazione è stata effettuata tramite analisi HPLC utilizzando un Beckman Coulter HPLC (System Gold 126 Solvent Module e 168 Diode

Array Detector), con una colonna Phenomenex Synergi 4 μm Hydro-RP 80A. Come eluente è stata utilizzata una miscela (55:45 v:v) composta da metanolo e da una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico 1 mM; il flusso utilizzato è stato 0.6 mL/min. L'assorbanza dei composti è stata misurata a 260 nm. Le specie sono state identificate confrontando i loro tempi di ritenzione con quelli degli standard. Per determinare la concentrazione in soluzione degli ioni bromuro e bromato, sono state condotte delle analisi di cromatografia ionica utilizzando un Dionex DX 120 fornito di colonna IonPac AS14A (4 x 250 mm). L'eluente utilizzato è stato una soluzione tampone 8.0 mM Na_2CO_3 /1.0 mM NaHCO_3 . Il grado di mineralizzazione è stato valutato effettuando analisi TOC.

Sono stati utilizzati standard Sigma-Aldrich di FA, acido vanillil-mandelico, acido omovanillico, acido trans-caffeico, acido 3-metossicinnamico, KBrO_3 , KBr , e NaH_2PO_4 .

Per uno studio più approfondito del complesso a trasferimento di carica ottenuto dall'interazione tra FA e la superficie del TiO_2 , 50 mg di catalizzatore sono stati sospesi in 50 mL di soluzione 0.5 mM di FA per 1 ora; successivamente la soluzione è stata essiccata sotto vuoto a 323 K e il campione ottenuto, posizionato su una lastra di BaSO_4 , è stato caratterizzato facendo degli spettri di riflettanza diffusa utilizzando uno spettrofotometro Shimadzu UV-2401PC UV-Vis. I valori di riflettanza ottenuti sono stati convertiti dal software dello strumento in valori proporzionali all'assorbanza, in accordo con la teoria di Kubelka-Munk [96].

Il punto di zero carica (ZCP) dei vari campioni è stato calcolato utilizzando il metodo di titolazione di massa che prevede la determinazione del valore limite di pH di una miscela ossido/acqua all'aumentare della quantità di ossido. Sono state aggiunte diverse quantità di catalizzatore all'acqua e il pH risultante è stato misurato all'equilibrio dopo 24 ore.

Sono state eseguite anche analisi termica gravimetrica (TG/DTG) e analisi termica differenziale dei catalizzatori (par.2.2.2).

4.4 Risultati e Discussione

L'ossidazione di FA in soluzione acquosa sotto irradiazione con luce visibile, avviene utilizzando sia i catalizzatori commerciali che quelli HP. Il principale prodotto di ossidazione è stato il CO₂. La vanillina è stato il più abbondante prodotto organico di ossidazione; sono stati anche rilevati acido trans-caffeico, ottenuto dalla sostituzione del gruppo metossilico del FA con un gruppo OH, acido omovanillico e acido vanillil-mandelico, entrambi intermedi nella produzione di vanillina, e acido vanillico che proviene dall'ossidazione della vanillina. Attraverso analisi IC sono stati individuati gli acidi ossalico, formico e acetico, provenienti dalla rottura dell'anello aromatico.

In figura 23 è mostrato un grafico in cui sono riportati la concentrazione di FA e quella di CO₂ in funzione del tempo di irradiazione, per una reazione rappresentativa condotta a partire da una soluzione 0.5 mM di FA in presenza di 0.6 g/L di HP1/50.

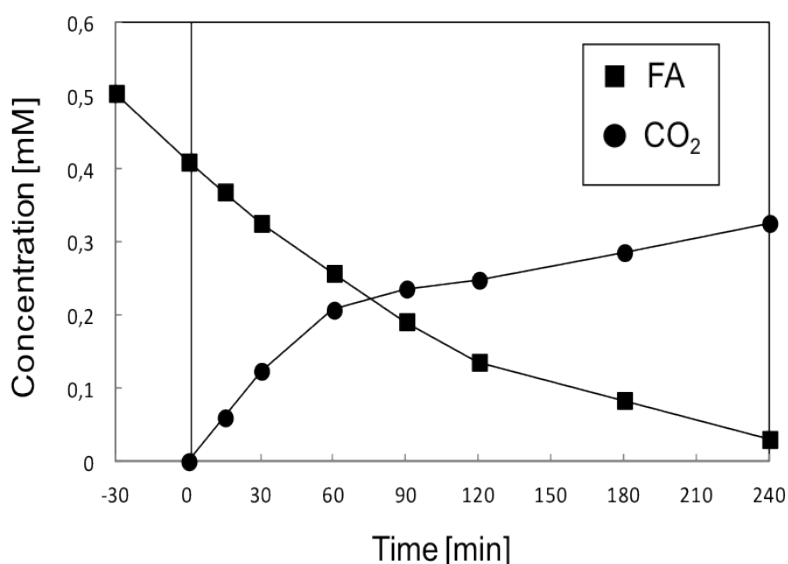


Fig. 23. Concentrazione di FA e di CO₂ normalizzata (diviso per 10) contro il tempo di irradiazione, in presenza di aria. Fotocatalizzatore utilizzato: 0.6 g/L HP1/50. La lampada è stata accesa a t = 0.

Dopo aver cominciato ad irradiare la sospensione con luce visibile, non è avvenuta l'isomerizzazione del FA, mentre irradiando con radiazioni nel vicino UV dopo pochi minuti l'acido trans-ferulico si trasforma nell'isomero cis. Irradiando con luce visibile ($\lambda \geq 400$ nm) una miscela di acido cis- e trans-ferulico (in rapporto molare 40:60), preparata facendo fotoisomerizzare con luce UV il trans-FA per un'ora, è stato possibile notare come il decorso della reazione sia quasi lo stesso per i due isomeri. Sono stati, inoltre, confrontati valori di conversione e selettività a vanillina per reazioni condotte a partire da una soluzione di trans-FA e dalla miscela dei due isomeri.

Dal grafico in figura 23 è possibile notare come il FA reagisca quasi completamente dopo 4 ore di irradiazione con luce visibile. La concentrazione di CO₂ prodotto durante la reazione è stata calcolata misurando la quantità di carbonio organico totale. Si può osservare che la produzione di CO₂ è iniziata non appena è stata accesa la lampada. Questo comportamento dimostra come una parte della superficie del TiO₂ sia in grado di eseguire direttamente la mineralizzazione del substrato organico a seguito di una serie di ossidazioni continue di intermedi adsorbiti sulla superficie che non desorbono durante la reazione. Dal grafico in figura 23 è possibile notare, ancora, che il fenomeno del fotodesorbimento dopo l'accensione della lampada sia trascurabile; la concentrazione di FA, infatti, analizzando i campioni prelevati nei primi 30 minuti di reazione, diminuisce in modo lineare rispetto al tempo di irradiazione. Questo comportamento è stato osservato in presenza di tutti i catalizzatori utilizzati e può essere spiegato considerando che il TiO₂ non viene eccitato direttamente dalla luce visibile.

In Tabella 10 sono state riportate le aree superficiali specifiche di BET, il grado di idrossilazione e i punti di zero-carica dei catalizzatori, insieme ai valori di conversione e mineralizzazione dopo 180 minuti di irradiazione

visibile. Come visto nei capitoli precedenti (paragrafo 2.3.1) la perdita di peso dei campioni di TiO₂ idrossilati nel range 120-300 e 300-600 °C, può essere correlata rispettivamente ai gruppi OH legati debolmente e a quelli fortemente legati. In tabella 10 è riportata la perdita globale di gruppi OH, prendendo il P25 come riferimento per gli altri catalizzatori.

Polveri	SSA [g·m ⁻²]	OH tot %w/w	ZCP pH	Quantità di polveri [g·L ⁻¹]	X [%]	Mineralizzazione [%]
P25	50	0.7813	4.0	0.6	70	18
Merck	10	0.1073	4.5	0.8	0.0	0.0
HP1/50	118	4.6596	3.2	0.6	80	72
HPC3	35	1.8067	3.7	0.6	84	66
HP0.5	235	10.7537	0.3	0.6	100	89
SiO ₂	-	-	-	1.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	-	-	-	1.0	0.0	0.0

Tab. 10. Area specifica superficiale BET (SSA), % w/w di gruppi OH totali in superficie, punto di zero carica (ZCP), conversione (X) e mineralizzazione dopo 180 min di irradiazione.

Dalla tabella è possibile notare come i campioni HP siano quelli più idrossilati con valori del 10.75% w/w per HP0.5, 4.66% per HP1/50 e 1.8 % per HP298-673, mentre quelli commerciali mostrano valori più bassi.

Tutti i catalizzatori HP e il P25 hanno portato ad una conversione del substrato intorno al 70-100%, mentre la reazione non ha avuto luogo con il Merck, il SiO₂ e il Al₂O₃.

In tutte le reazioni il prodotto formatosi in maggior quantità è stato il CO₂, mentre altri composti identificati sono stati l'acido omonovanillico, l'acido vanillil-mandelico, la vanillina, l'acido vanillico, l'acido ossalico, l'acido acetico e l'acido formico. La concentrazione di vanillina ha raggiunto un massimo di 0.01 mM nella prima ora, per poi rimanere virtualmente costante durante tutta la reazione. La concentrazione di acido omonovanillico, acido vanillil-mandelico e acido vanillico ha raggiunto sempre una

concentrazione compresa tra 0.5 e 5 μM ; l'acido formico ha raggiunto una concentrazione compresa tra 7 e 10 μM nelle reazioni condotte con HP1/50, HP0.5 e HP298-673, mentre è arrivata ad un massimo di 2 μM utilizzando P25. L'acido acetico ha raggiunto la concentrazione massima di 0.02 mM in reazioni in cui sono stati utilizzati HP1/50 e HP298-673, mentre in presenza di HP0.5 e P25 è stato raggiunto un massimo di 1 μM . l'acido ossalico, in presenza di tutti i catalizzatori, ha sempre raggiunto una concentrazione compresa tra 0.2 e 2 μM .

Considerando che il TiO_2 da solo non è in grado di attivarsi con la luce visibile e che il FA non reagisce in assenza di TiO_2 (né in un sistema omogeneo, né in presenza di SiO_2 e Al_2O_3), la reattività vista può essere spiegata solo ipotizzando la formazione di un complesso a trasferimento di carica tra il TiO_2 e il FA. Per chiarire la natura dell'assorbimento della luce visibile sono stati registrati degli spettri di diffusa riflettanza. In figura 24A sono riportati gli spettri di assorbanza del FA da solo, HP1/50 da solo e dello stesso catalizzatore impregnato con FA (HP1/50&FA). Lo spettro in figura 24B, invece, è stato ottenuto dalla differenza tra lo spettro HP1/50&FA e la somma di HP1/50 e FA. Osservando l'assorbanza degli spettri in figura 24A, si può notare un ampio assorbimento tra 400 e 600 nm con un massimo compreso tra 400 e 420 nm.

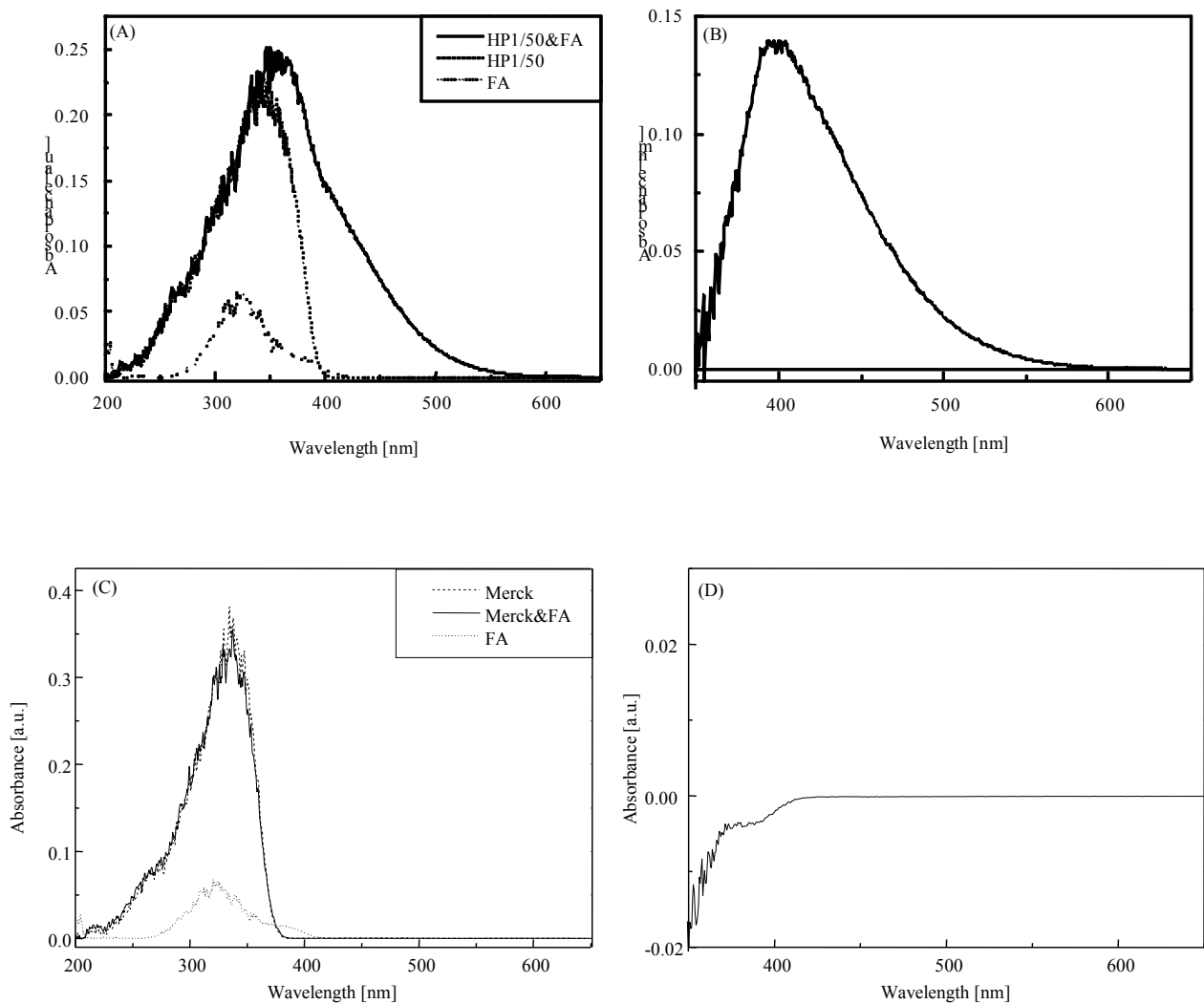


Fig. 24. (A,C) Spettri di assorbimento del *trans*-FA puro (linea punteggiata), del TiO_2 puro (linea tratteggiata) e TiO_2 dopo impregnazione con una soluzione di *trans*-FA (TiO_2 &FA, linea continua); (B) Spettro ottenuto facendo la differenza [HP1/50&FA - (HP1/50+FA)]; (D) Spettro ottenuto facendo la differenza [Merck&FA - (Merck+FA)].

Gli altri catalizzatori HP e il P25 mostrano un comportamento simile, al contrario di SiO_2 , Al_2O_3 e del Merck. Utilizzando il TiO_2 Merck sono stati ottenuti gli spettri della figura 24C e 24D ed è possibile notare come non si ottenga nessun nuovo spettro di assorbimento facendo la differenza tra lo spettro Merck&FA e la somma tra lo spettro del Merck e quello del FA; questo è avvenuto in quanto il Merck non ha portato alla formazione del complesso a trasferimento di carica con una nuova banda di assorbimento e non mostra, pertanto, attività fotocatalitica.

Tutte queste polveri, quando sospese in una soluzione di FA, cambiano il loro colore da bianco a diverse tonalità di giallo a seconda del catalizzatore utilizzato, come si può vedere in figura 25.

L'adsorbimento del FA sul Merck, SiO_2 e Al_2O_3 non ha prodotto alcun cambiamento nello spettro di assorbimento delle polveri, così come non si è manifestata alcuna variazione di colore, dimostrando ancora una volta che non è avvenuta la formazione del complesso a trasferimento di carica. Nonostante il forte adsorbimento al buio del FA sulla superficie del SiO_2 e del Al_2O_3 , questi ossidi non posseggono una banda di conduzione, a differenza del TiO_2 , che sia compatibile con il trasferimento elettronico. L'irradiazione con luce visibile della sospensione con le polveri colorate di P25, HP0.5, HP1/50, e HP298-673, invece, ha portato ad una completa mineralizzazione dopo un tempo massimo di 10 ore, con la conseguente decolorazione della superficie dei catalizzatori.

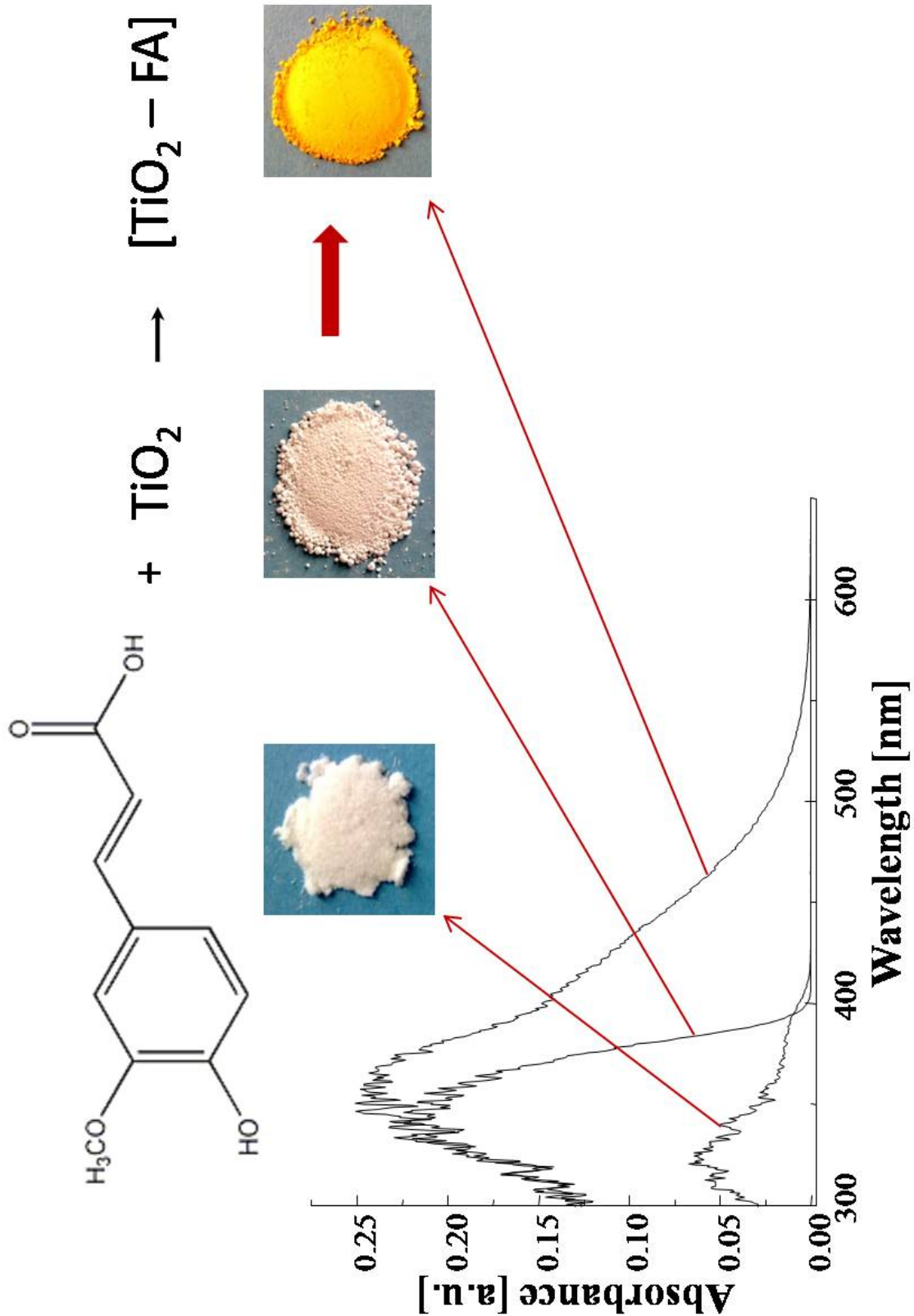


Fig. 25. Cambiamento di colore delle polveri di trans-FA e TiO₂ a seguito di formazione del complesso CTC.

Le reazioni fotocatalitiche sono state condotte utilizzando una quantità limitata di catalizzatore, dal momento che un eccesso avrebbe potuto produrre un effetto schermo. Le particelle di catalizzatore più vicine alla lampada, infatti, assorbirebbero la maggior parte dei fotoni emessi lasciando le particelle più distanti inattive. La costante di velocità di pseudo-primo ordine aumenta linearmente con la quantità di catalizzatore aggiunto come mostrato in figura 26 per il P25.

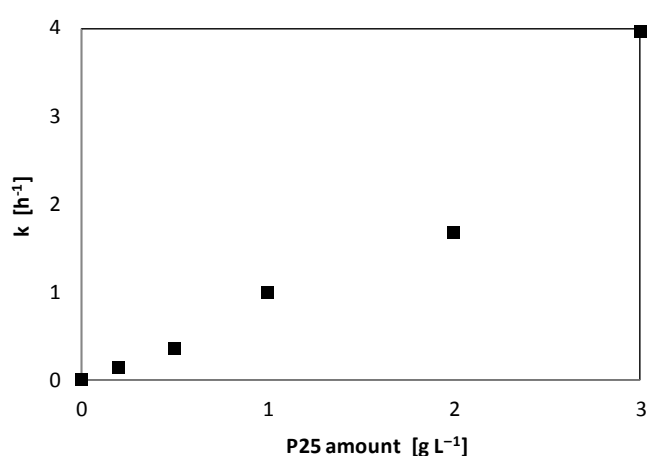


Fig. 26. Costante di velocità di primo ordine in funzione della concentrazione di P25.

Questo comportamento è spiegato dalla completa irradiazione di tutte le particelle di catalizzatore all'interno del reattore. In presenza della più alta quantità di P25 (3g/L), il flusso fotonico misurato all'esterno del reattore corrispondeva al 50% di quello emesso. Come descritto da Camera-Roda [97] la velocità di reazione aumenta linearmente con la concentrazione del fotocatalizzatore indipendentemente dall'intensità dell'irradiazione, dal momento che il valore di spessore ottico è inferiore a 1 sotto queste condizioni sperimentali.

Sono stati condotti degli studi di adsorbimento utilizzando l'isoterma di Langmuir, e la figura 27 mostra come questa si adatti in modo soddisfacente con i valori sperimentali di adsorbimento ottenuti utilizzando i catalizzatori HP0.5, HP298-673, HP1/50 e P25. Il Merck non ha dato

adsorbimento, mentre SiO_2 e Al_2O_3 hanno adsorbito il substrato, ma non hanno mostrato attività fotocatalitica in quanto le loro caratteristiche elettroniche non sono compatibili con il trasferimento elettronico ipotizzato.

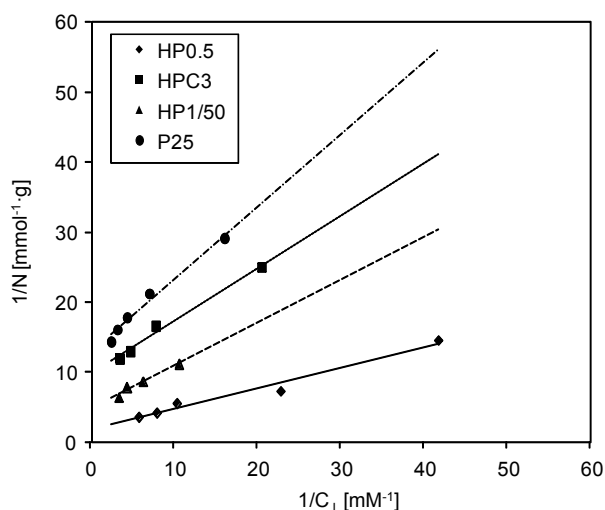
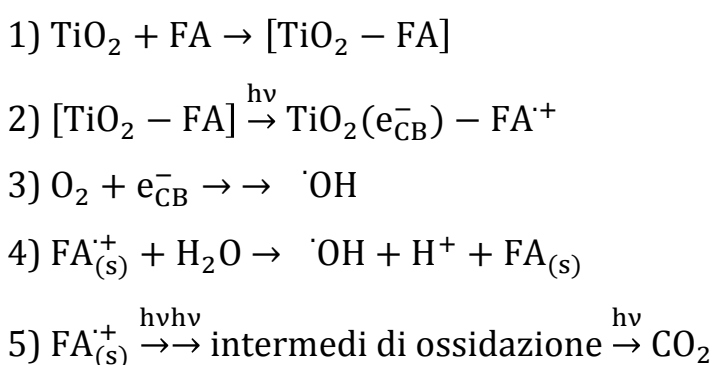


Fig. 27. Isoterme di adsorbimento di FA su HP0.5, HPC3, HP1/50 e P25. Le linee rappresentano il modello teorico di Langmuir, mentre i simboli i valori sperimentalmente ottenuti.

Sono state calcolate le costanti di Langmuir per ciascun catalizzatore: 6207.98, 7709.38, 12903,47 e 12436.32 M^{-1} rispettivamente per HP0.5, HP1/50, HP298-673 e Degussa P25. È stata, inoltre calcolata la quantità massima di FA che può essere adsorbita per grammo di catalizzatore e sono stati ottenuti i valori di 0.55, 0.21, 0.10 e 0.08 mmol/g rispettivamente per HP0.5, HP1/50, HP298-673 e P25. Sono stati condotti anche degli studi sugli effetti della temperatura sull'adsorbimento, ed è stato trovato che la quantità di substrato adsorbita aumenta all'aumentare della temperatura della sospensione a partire dalla temperatura ambiente sino ad a 323 K; questo comportamento può dipendere dal fatto che avviene, prevalentemente, un chemiadsorbimento anziché un fisio-adsorbimento. È possibile osservare che l'adsorbimento di FA è tanto maggiore quanto più è idrossilata la superficie del catalizzatore; d'altra parte il processo di mineralizzazione (riportato in tabella 10) segue l'andamento

dell'adsorbimento di FA, dal momento che più alta è la quantità di substrato adsorbito, maggiore è la mineralizzazione e questo dato è in accordo con la teoria del complesso a trasferimento di carica. Un andamento analogo è stato osservato nei valori di fotoconversione.

Il meccanismo del trasferimento elettronico dal FA alla banda di conduzione del TiO₂, è noto in letteratura per molecole quali il catecolo, enedioli e clorofenoli [98] e si sviluppa attraverso i seguenti passaggi:



Per confermare il meccanismo riportato sopra, sono state condotte delle reazioni di ossidazione di FA in presenza di P25 modificato con ioni fosfato; le prove hanno mostrato una riduzione della velocità di ossidazione pari al 50% ca. È ben noto, infatti, che gli ioni fosfato si adsorbono fortemente sulla superficie del catalizzatore, grazie a delle interazioni elettrostatiche, e reagiscono con i gruppi idrossilici senza modificare le caratteristiche elettroniche del catalizzatore [99]. Questi gruppi fosfato, quindi, sono in grado di bloccare i siti attivi e di competere con le specie organiche durante il processo catalitico, riducendo così la velocità di ossidazione globale dei composti.

In presenza di FA, a pH iniziale (3.2-3.9), il colore del catalizzatore diventa giallo, mentre l'acqua resta incolore. Aumentando il pH iniziale attraverso l'aggiunta di una soluzione di NaOH 1M sino a pH = 12 è stata osservata una riduzione della conversione fino allo 0%, a causa dello scarso

adsorbimento delle specie anioniche sulla superficie del catalizzatore. Il FA è caratterizzato dall'equilibrio riportato in figura 28, fortemente influenzato del pH.

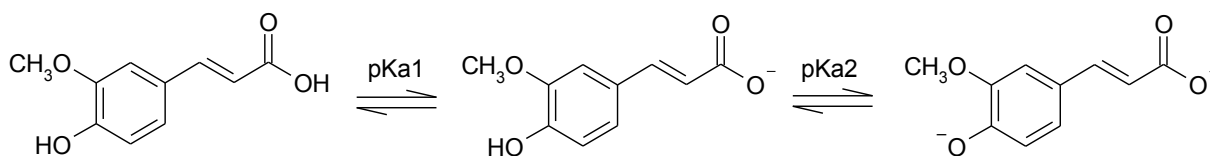


Fig. 28. Equilibrio acido-base dell'acido ferulico.

Il TiO₂ Merck, tuttavia, non ha dato origine né all'adsorbimento né alla conversione del FA a qualsiasi valore iniziale di pH; questo comportamento, probabilmente, dipende dalle caratteristiche della superficie del solido, come ad esempio la scarsa idrossilazione. Il Merck, inoltre, è la polvere con l'area superficiale più bassa e il più elevato punto di zero carica, come mostrato in tabella 10.

Allo scopo di studiare il meccanismo di reazione, sono state condotte delle reazioni in assenza di O₂, insufflando continuamente N₂ nella sospensione; come previsto la reattività del FA è stata completamente inibita. Lavorando, tuttavia, in assenza di O₂ ma in presenza di ioni bromato, la conversione del FA è stata elevata. Gli ioni bromato si comportano da agenti ossidanti e, accettando elettroni dal complesso a trasferimento di carica eccitato, si riducono a ioni bromuro. In accordo con quanto detto, il grafico in figura 29 mostra che dopo la completa conversione del FA, la concentrazione degli ioni bromato non varia più. Lavorando in presenza sia di ioni bromato che di O₂, infine, non è stata riscontrata alcuna differenza rispetto a quanto riportato nel grafico in figura 23.

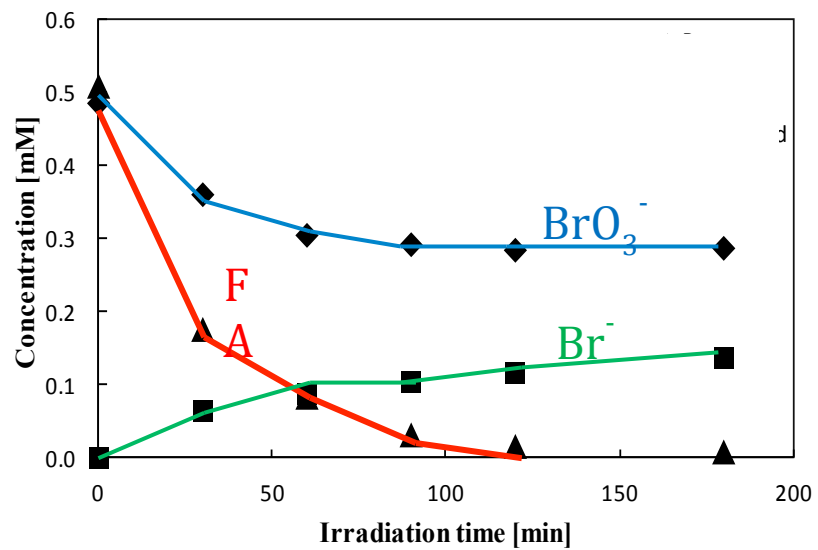


Fig. 29. Schema della reazione condotta in presenza di ioni bromato.

5. Fotoisomerizzazione e ciclizzazione intramolecolare dell'acido Caffeico

5.1 Introduzione

5.1.1 L'acido Caffeico

L'acido caffeico (figura 30) è un acido organico appartenente alla famiglia degli acidi idrossicinnamici, la cui struttura base è l'anello catecolico.

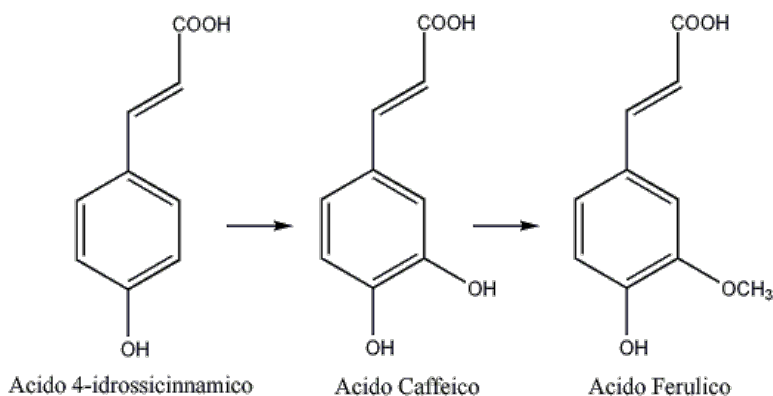


Fig. 30. Acido caffeico.

Si presenta come un solido giallo e può essere ampiamente trovato in natura in quanto costituisce un intermedio chiave nella biosintesi della lignina, una delle principali fonti di biomassa; è così chiamato perché è stato trovato originariamente negli estratti di caffè, ma in realtà è presente in numerose altre specie come la cicoria, il carciofo, i piselli, le fragole, l'arnica, la melissa, la propoli. L'acido caffeico, inoltre, è uno dei principali acidi idrossicinnamici presenti nel vino.

Una delle più interessanti proprietà dell'acido caffeico è la sua attività antiossidante: ha mostrato, infatti, un'azione protettiva nei confronti dell' α -tocoferolo nelle lipoproteine a bassa densità (LDL) [100]. È stato visto come l'acido caffeico e i suoi derivati siano dei buoni substrati degli enzimi polifenolossidasi e come, in particolari condizioni, possano sottoporsi a

ossidazione nei tessuti delle piante o in prodotti di origine vegetale [101-102].

L'acido caffeico è considerato, inoltre, un potenziale agente antitumorale, grazie alle sue proprietà antiproliferative e citotossiche nei confronti di diverse linee di cellule tumorali. Oltre agli effetti antiossidanti e anticancerogeni, l'acido caffeico è dotato anche di una certa attività antinfiammatoria: è in grado, infatti, di inibire le ciclossigenasi 1 e 2 ed altri enzimi chiave coinvolti nel processo infiammatorio.

5.1.2 L'esuletina

L'esuletina (figura 31) appartiene alla famiglia delle cumarine e chimicamente è un lattone, di origine naturale, proveniente dalla ciclizzazione intramolecolare dell'acido cis-caffeico.

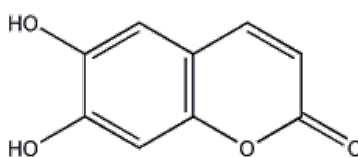


Fig. 31. Esculetina

Questo composto è presente nella corteccia e nelle foglie dell'ippocastano, nella cicoria e in molte altre piante medicinali. L'esuletina svolge un'azione antiedemigena a livello dei capillari in quanto ne diminuisce la permeabilità e ne aumenta la resistenza, migliorando la funzionalità delle vie vascolari; è dotata, inoltre, di proprietà batteriostatiche e antifungine, ed è anche in grado di inibire la sintesi dei prostanoidei rendendosi, così, utile nel trattamento dell'asma e di alcune malattie antinfiammatorie.

5.2 Reazioni di Isomerizzazione

Le reazioni di isomerizzazione sono delle importanti reazioni chimiche che coinvolgono processi intramolecolari in cui, non essendoci problemi di diffusione, anche gli stati eccitati di singoletto, caratterizzati da brevi tempo di vita, possono reagire.

Tutte le isomerizzazioni possono avvenire fotochimicamente e la maggior parte di esse sono reversibili. Possiamo distinguere tre diversi casi [103]:

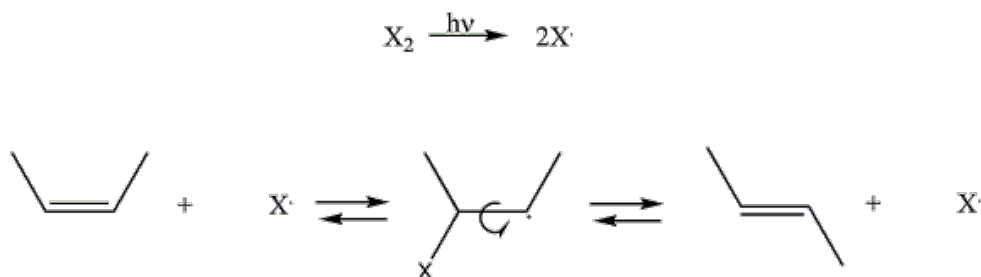
- a) il caso più semplice è quello in cui le barriere di potenziale tra due isomeri A e B sono piccole, quindi il passaggio da A a B e viceversa può avvenire sia fotochimicamente che termicamente;
- b) il secondo caso è quello in cui esiste una alta barriera di potenziale da A a B per cui termicamente è possibile ottenere solo l'isomero A, mentre l'isomero B può essere ottenuto solo per via fotochimica;
- c) il terzo caso è quello in cui esiste un'elevata barriera di potenziale sia nel passaggio da A a B che viceversa, per cui l'isomerizzazione in entrambi i casi può avvenire solo per via fotochimica e non termica.

5.2.1 Fotoisomerizzazioni cis-trans

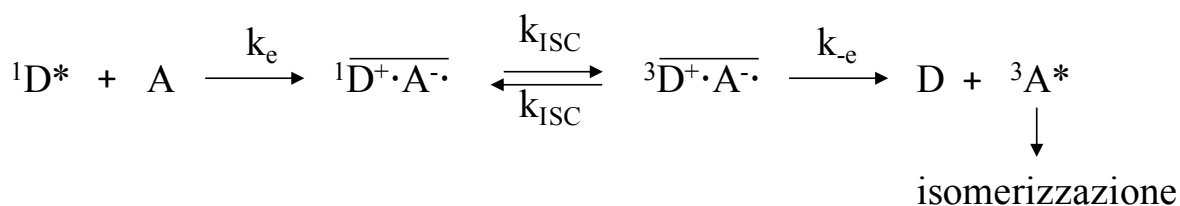
Queste reazioni di isomerizzazione sono note per le olefine, per gli azocomposti e per composti contenenti un gruppo C=N. Esse possono avvenire secondo tre diversi meccanismi: isomerizzazioni fotocatalitiche, fotoisomerizzazioni non sensibilizzate e fotoisomerizzazioni sensibilizzate.

Le isomerizzazioni fotocatalitiche sono state osservate in presenza di piccole quantità di Br₂, di I₂, di complessi di composti carbonilici e di sali di Cu(I) [103]. Irradiando con luce di lunghezza d'onda opportuna in presenza del catalizzatore, nel caso di un alogeno, si ottiene il radicale corrispondente che addizionandosi al legame insaturo permette al legame

sigma C-C, C-N o N-N di ruotare liberamente attorno all'asse congiungente i due nuclei:



L'isomerizzazione cis-trans fotocatalitica può essere spiegata anche attraverso un trasferimento elettronico; quando esiste un potenziale redox sufficiente, eccitando il donatore di elettroni D, nello stato di singoletto o tripletto, questo reagisce direttamente o indirettamente con l'olefina A, la specie accettore di elettroni, formando una coppia di ioni radicali, nello stato di tripletto, all'interno di una gabbia di solvente. Se l'energia del tripletto dell'olefina si trova al di sotto di quella del tripletto della coppia radicalica, avviene un *back electron transfer* e l'olefina passa nello stato eccitato di tripletto $^3A^*$ che successivamente isomerizza:



Le isomerizzazioni non sensibilizzate, al contrario di quelle fotocatalitiche, avvengono irradiando con luce di lunghezza d'onda tale da eccitare il composto insaturo. L'esito della reazione, quindi, dipende dall'assorbimento di entrambi gli isomeri. Generalmente l'isomero cis assorbe a lunghezze d'onda più piccole dell'isomero trans, e presenta anche

un coefficiente di estinzione ϵ più piccolo. Questo effetto è ancora più marcato quando nell'isomero cis sono presenti sostituenti che ostacolano stericamente l'isomerizzazione; in tal caso per eccitare l'isomero cis è necessaria energia più elevata e ciò si traduce in uno spostamento ipsocromico del massimo di assorbimento del cis rispetto al trans.

Le isomerizzazioni non sensibilizzate possono avvenire attraverso tre meccanismi: (i) rotazione, come avviene sempre in presenza del gruppo C=C; (ii) inversione, in presenza di N=N e C=N; (iii) dissociazione-ricombinazione.

Nel caso dell'acido caffeico è stata osservata una isomerizzazione cis-trans di tipo "non sensibilizzata" che avviene attraverso un meccanismo di rotazione come riportato in figura 32 [103].

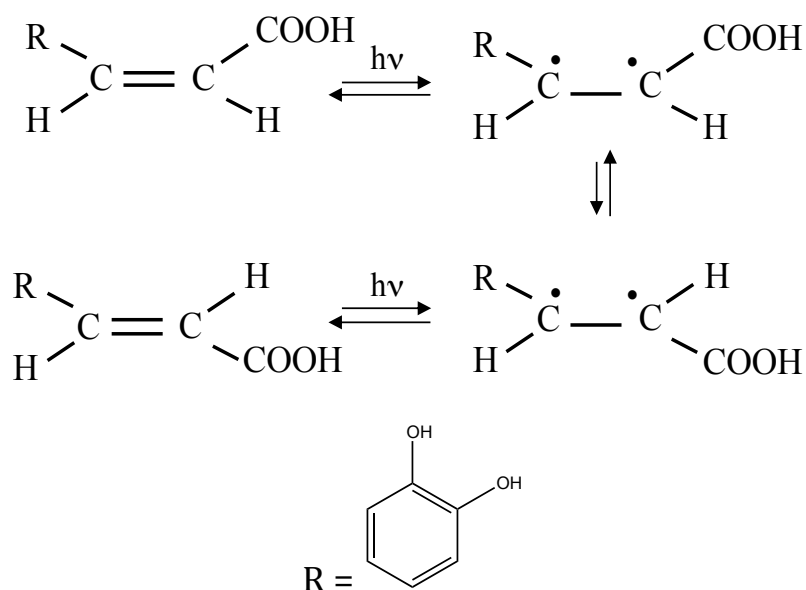


Fig. 32. Isomerizzazione attraverso meccanismo di rotazione.

E' stato dimostrato che per assorbimento di luce di opportuna lunghezza d'onda, si ottiene lo stato eccitato della molecola trans con rottura del legame π e localizzazione dei due elettroni su i due atomi di

carbonio. In tal modo è possibile la rotazione attorno all'asse C-C con formazione dell'isomero cis [103].

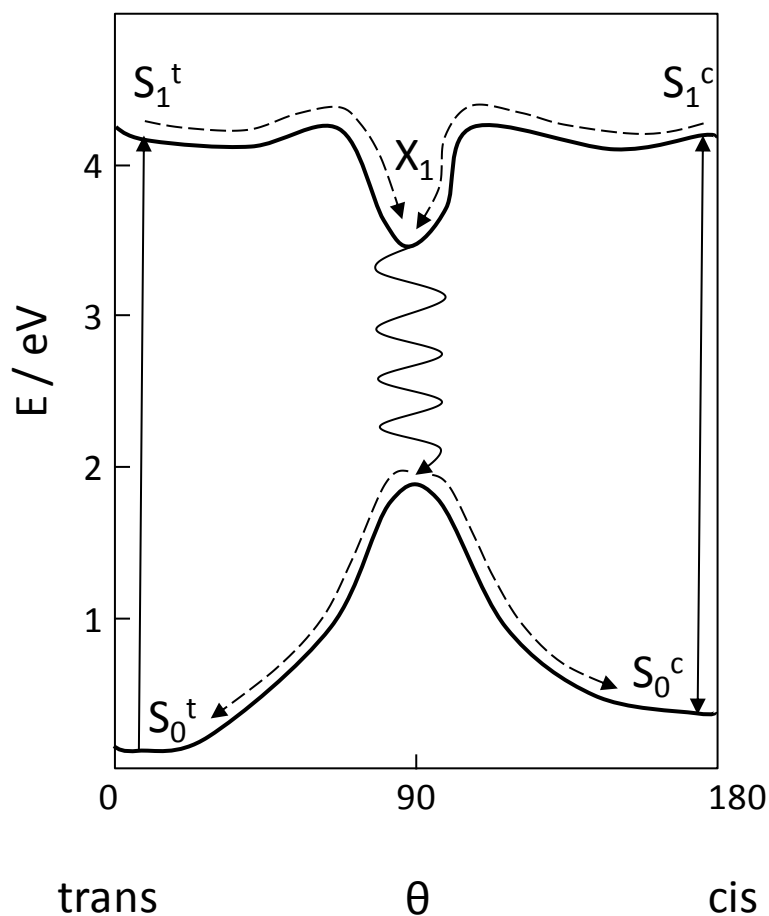


Fig. 33. Curve di potenziale relative all'isomerizzazione cis-trans di olefine.

Il grafico in figura 33 riporta le curve di potenziale degli stati relativi all'isomerizzazione non sensibilizzata di olefine. Tale rappresentazione è valida naturalmente nel caso dell'acido caffeico. L'eccitazione dell'olefina trans produce lo stato di singoletto planare S_1 , che possiede un minimo di energia X_1 corrispondente alla rotazione di 90° del piano dei sostituenti, con conseguente rottura del legame π . X_1 rappresenta un imbuto dal quale si raggiunge facilmente lo stato S_0 che a 90° presenta un massimo di energia. Secondo questo schema il rapporto cis:trans dovrebbe essere 1:1. In realtà, dal momento che la lunghezza d'onda massima di assorbimento per i due isomeri è simile, mentre il coefficiente di estinzione molare ϵ dell'isomero

trans è maggiore rispetto al cis, l'isomero trans si ecciterà maggiormente trasformandosi in cis finchè la concentrazione dell'isomero cis sarà tale da compensare la differenza di ϵ . Da questo punto in poi non si verificano cambiamenti nella concentrazione dei due isomeri a seguito di ulteriore irradiazione in quanto è stato raggiunto l'equilibrio fotostazionario.

La concentrazione dei due isomeri nello stato fotostazionario si può calcolare considerando le velocità di trasformazione da trans a cis (equazione 1) e da cis a trans (equazione 2)

$$r_{C \rightarrow T} = \phi_{C \rightarrow T} \cdot I_{ass} \cdot \frac{\epsilon^C \cdot [C] \cdot d}{A_{\lambda, tot}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$r_{T \rightarrow C} = \phi_{T \rightarrow C} \cdot I_{ass} \cdot \frac{\epsilon^T \cdot [T] \cdot d}{A_{\lambda, tot}} \quad (\text{Eq. 2})$$

in cui $r_{C \rightarrow T}$ e $r_{T \rightarrow C}$ sono rispettivamente le velocità di trasformazione da cis a trans e da trans a cis. $\Phi_{C \rightarrow T}$ e $\Phi_{T \rightarrow C}$ sono rispettivamente le rese quantiche dell'isomerizzazione da cis a trans e da trans a cis. I_{ass} è l'intensità della luce totale assorbita. ϵ_T e ϵ_C sono rispettivamente i coefficienti di estinzione dell'isomero trans e cis. $[C]$ e $[T]$ sono le concentrazioni dell'isomero cis e trans e d è il cammino ottico. $A_{\lambda, tot}$ rappresenta la densità ottica o assorbanza alla lunghezza d'onda λ di massimo assorbimento della molecola.

Nello stato foto stazionario le velocità di isomerizzazione da cis a trans e viceversa sono uguali, cioè

$$r_{T \rightarrow C} = r_{C \rightarrow T} \quad (\text{Eq. 3})$$

Dunque dall'uguaglianza delle equazioni 1 e 2 si ottiene:

$$\frac{[C]}{[T]} = \frac{\phi_{T \rightarrow C} \cdot \varepsilon^T}{\phi_{C \rightarrow T} \cdot \varepsilon^C} \quad (\text{Eq. 4})$$

Poiché normalmente la resa quantica della trasformazione da cis a trans è simile a quella della reazione inversa, l'equazione 4 si può scrivere:

$$\frac{[C]}{[T]} = \frac{\varepsilon^T}{\varepsilon^C} \quad (\text{Eq. 5})$$

Quindi dal rapporto tra i coefficienti di estinzione dei due isomeri si ottiene l'inverso del rapporto tra le loro rispettive concentrazioni per il processo di isomerizzazione non sensibilizzata.

5.2 Dati Sperimentali

Tutte le reazioni sono state condotte utilizzando come substrato di partenza acido trans-caffeico. Per le reazioni sono stati utilizzati due catalizzatori commerciali, Degussa P25 (costituito da rutilo per il 20% e anatasio per l'80% con $SSA = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e Merck (100% anatasio con $SSA = 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e uno home-prepared preparato a partire da TiCl_4 (HP0.5, vedi par.). Per ciascun catalizzatore, attraverso delle prove di assorbimento della luce, è stata scelta la quantità minima che rendesse trascurabile il flusso di fotoni in uscita, in modo da poter assumere che tutti i fotoni in entrata venissero assorbiti dalla sospensione. Sono stati, quindi, utilizzati 0.8 g/L di Merck, 0.5g/L di Degussa P25 e 0.6 g/L di HP0.5.

Gli esperimenti sono stati condotti partendo sempre da una soluzione acquosa 0.35 mM di acido trans-caffeico a diversi valori di pH, variando il pH con una soluzione di NaOH 1 mM. Per le reazioni è stato utilizzato un fotoreattore cilindrico con diametro interno di 32 mm, alto 188 mm, contenente 150 mL di soluzione (vedi figura 15); questo reattore è stato irradiato con 6 lampade esterne a fluorescenza (Actinic BL TL MINI 15W/10 Philips) che emettevano nella regione del vicino UV a 365 nm. Facendo circolare acqua corrente all'interno di una camicia di vetro Pyrex posta esternamente rispetto al reattore, la temperatura della soluzione è stata mantenuta ai 300 K. Gli esperimenti sono stati condotti insufflando ossigeno o azoto: in quest'ultimo caso è stato fatto in modo da rendere l'ambiente di reazione quasi del tutto privo di ossigeno. Prima dell'accensione delle lampade la soluzione acquosa è stata sottoposta ad agitazione al buio per mezz'ora dall'inizio dell'areazione in presenza del catalizzatore. La concentrazione del substrato è stata misurata al buio prima di aggiungere il catalizzatore e dopo la mezz'ora di agitazione subito prima di accendere le lampade, in modo da poter quantificare l'entità dell'adsorbimento sulla superficie del catalizzatore. Durante le reazioni

sono stati effettuati prelievi a tempi fissi: dopo 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minuti. I campioni sono stati immediatamente filtrati con filtri Millipore da 0.25 o 0.45 μm .

La determinazione qualitativa e quantitativa dei reagenti e dei loro prodotti di ossidazione, è stata effettuata tramite analisi HPLC utilizzando un Beckman Coulter con una colonna Phenomenex Sinergi 4 μm Hydro-RP 80A a 298K. Come eluente per la colonna è stata utilizzata una miscela composta da acetonitrile e da una soluzione acquosa 1mM di acido trifluoroacetico in rapporto 15:85, con un flusso di 0.6 ml/min. Le reazioni sono state analizzate da un rivelatore UV ad una lunghezza d'onda pari a 260 nm e i tempi di ritenzione e gli spettri ottenuti sono stati confrontati con quelli degli standards, tutti acquistati da Sigma-Aldrich con un grado di purezza $\geq 99\%$.

L'isomero dell'acido trans-caffeico, l'acido cis-caffeico, non è disponibile in commercio, per cui la calibrazione è stata fatta irradiando una soluzione di acido trans-caffeico, utilizzando il fotoreattore descritto sopra, in modo da trasformarlo parzialmente nel corrispondente isomero; sono stati prelevati 3 campioni a distanza di un minuto uno dall'altro e sono stati analizzati tramite HPLC. La concentrazione dell'isomero cis è stata calcolata come la differenza tra la concentrazione iniziale e finale dell'acido trans-caffeico.

5.4 Risultati e discussione

In tabella 11 sono stati riportati i dati delle reazioni più rappresentative.

			<i>X</i> [%] (90 min)	<i>S</i> [%] (90 min)	<i>Cis:T</i> <i>rans</i> <i>max</i>				<i>X</i> [%] (90 min)	<i>S</i> [%] (90 min)	<i>Cis:T</i> <i>rans</i> <i>max</i>
<i>P25</i>	<i>O</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	33	11	0.07	<i>Merck</i>	<i>O</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	18	2.8	0.07
		<i>pH</i> 6	35	22.4	0.16			<i>pH</i> 6	14	10.2	0.2
		<i>pH</i> 8	50	31.2	0.94			<i>pH</i> 8	28	22.8	1
	<i>N</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	-	-	0.08		<i>N</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	-	-	0.08
		<i>pH</i> 6	-	-	1			<i>pH</i> 6	-	-	0.83
		<i>pH</i> 8	-	-	2			<i>pH</i> 8	-	-	1.6
<i>HP0.5</i>	<i>O</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	60	0.9	0.05	<i>Omog.</i>	<i>O</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	3	4.7	0.1
		<i>pH</i> 6	67	1	0.07			<i>pH</i> 6	27	18.2	1.4
		<i>pH</i> 8	76	20.5	0.63			<i>pH</i> 8	34	49.7	1.4
	<i>N</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	-	-	0.06		<i>N</i> ₂	<i>pH</i> 3.5	-	-	0.08
		<i>pH</i> 6	-	-	1			<i>pH</i> 6	-	-	0.8
		<i>pH</i> 8	-	-	2.2			<i>pH</i> 8	-	-	1.85

Tab. 11. *X* [%]: conversione del substrato di partenza; *S* [%]: selettività ad esculetina rispetto al substrato convertito; *cis:trans* : rapporto massimo tra i due isomeri.

In tabella 11 sono riportati i dati delle reazioni condotte a partire da acido caffeico con i diversi catalizzatori utilizzati e in assenza di catalizzatore, in presenza di ossigeno o di azoto, lavorando a tre diversi valori di pH, corrispondenti ai primi tre *pK_a* dell'acido caffeico. Sono stati presi in considerazione la conversione del substrato di partenza (*X*%), la selettività ad esculetina (*S*%) calcolata in funzione del substrato convertito e il rapporto tra i due isomeri dell'acido caffeico nelle prove condotte in presenza di ossigeno; nel caso degli esperimenti condotti in atmosfera di azoto è stato preso in analisi solo il rapporto tra i due isomeri in quanto in assenza (quasi totale) di ossigeno l'acido caffeico non si trasforma in esculetina ma isomerizza soltanto. Analizzando le reazioni condotte in assenza di ossigeno, si può osservare che in tutti i casi all'aumentare del pH aumenta il rapporto tra gli isomeri *cis* e *trans*, e in particolare il valore più alto è stato ottenuto utilizzando come catalizzatore l'HP0.5. Se il catalizzatore non intervenisse nel processo di isomerizzazione, il rapporto

$[C]/[T]$ dovrebbe essere inferiore a quello ottenuto in fase omogenea visto che il catalizzatore comunque assorbe una parte dei fotoni che arrivano alla soluzione: questo sembra essere il caso del TiO_2 Merck; al contrario in presenza dei catalizzatori P25 e HP05 l'isomerizzazione procede portando a un rapporto $[C]/[T]$ maggiore di quello ottenuto in fase omogenea. Evidentemente questi ultimi fotocatalizzatori intervengono nel processo di isomerizzazione.

E' interessante notare l'analogia con quanto riportato nel Cap. 4.4 in cui il complesso di trasferimento di carica ottenuto dall'interazione dell'acido ferulico con il TiO_2 P25 o HP05 non aveva luogo nel caso del Merck. Evidentemente anche le interazioni con l'acido caffeico di quest'ultimo catalizzatore non sono rilevanti. Ulteriori studi sono necessari per approfondire il motivo del comportamento anomalo del TiO_2 Merck rispetto agli altri fotocatalizzatori.

In presenza di HP05 e P25 si può allora ipotizzare che l'isomerizzazione procede secondo due cammini di reazione paralleli i cui effetti si sommano. Il primo è l'isomerizzazione non sensibilizzata di cui si è ampiamente discusso, mentre il secondo avviene fotocataliticamente tramite TiO_2 . Dalle nostre ricerche in letteratura questo sembra essere il primo esempio di isomerizzazione fotocatalitica tramite TiO_2 .

Ulteriori studi sono necessari per determinare la natura di questo processo, ovvero se esso avviene per trasferimento elettronico, per trasferimento di energia o semplicemente per effetto di un indebolimento del legame C=C esociclico dovuto all'adsorbimento della molecola sulla superficie del catalizzatore.

Distinguere tra un trasferimento di energia e uno elettronico è molto complesso dato che, come mostrato precedentemente, i due processi portano agli stessi prodotti. Tuttavia il trasferimento di energia sembra essere l'ipotesi più plausibile considerando che la reazione avviene in

assenza di ossigeno e quindi in condizioni che dovrebbero favorire la ricombinazione buca-elettrone.

La presenza dell'ossigeno, invece, ha causato l'ossidazione dell'isomero cis fotogenerato ad esculetina. È possibile notare come il valore più alto di selettività sia stato ottenuto in assenza di catalizzatore; tutti i catalizzatori, infatti, ad eccezione del Merck, determinano un aumento della velocità di reazione, come è possibile notare dagli alti valori di conversione raggiunti, e di conseguenza una minore selettività, strettamente dipendente dalla conversione del substrato di partenza.

Come già detto, tutti gli esperimenti sono stati condotti a tre diversi valori di pH, corrispondenti ai primi tre pK_a dell'acido caffeico: pK_{a1} , 3.5; pK_{a2} , 6; pK_{a3} , 8. Per studiare l'influenza del pH sul processo di isomerizzazione sono state prese in considerazione le reazioni condotte in assenza catalizzatore. Al fine di confrontare i risultati ottenuti, tutte le concentrazioni sono state normalizzate al valore più alto (figura 34).

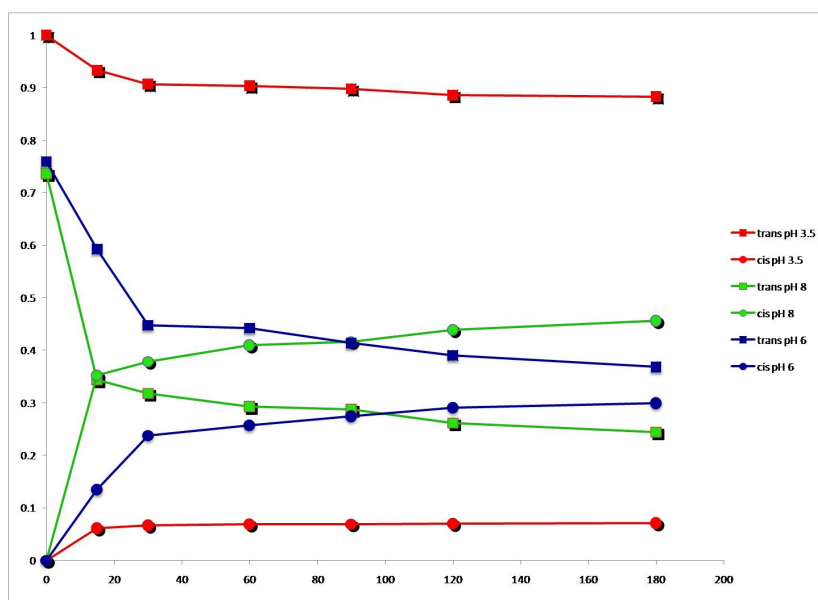


Fig. 34. Concentrazioni normalizzate in funzione del tempo dei due isomeri cis e trans nelle reazioni condotte ai tre diversi valori di pH 3.5, 6 e 8.

Le tre curve ottenute ai pH prefissati sia per l'acido trans-caffeico che per il suo isomero cis permettono di evidenziare una marcata dipendenza dal pH. Infatti, a pH 3.5 l'isomero trans mostra una scarsa conversione al cis. All'aumentare del pH le condizioni di reazione aiutano la sua conversione nel cis. Questo trend è giustificabile se consideriamo il meccanismo di reazione proposto in figura 35. A pH 8, probabilmente, l'aromaticità dell'anello benzenico viene esaltata determinando una maggiore coniugazione con il gruppo olefinico esociclico; come conseguenza di questo aumento della coniugazione, si verifica un abbassamento del $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}$, con conseguente rottura del legame π , che permette la localizzazione dei due elettroni da esso derivanti sui due atomi di carbonio; successivamente avviene la rotazione del legame σ e la conseguente riformazione del doppio legame in conformazione cis.

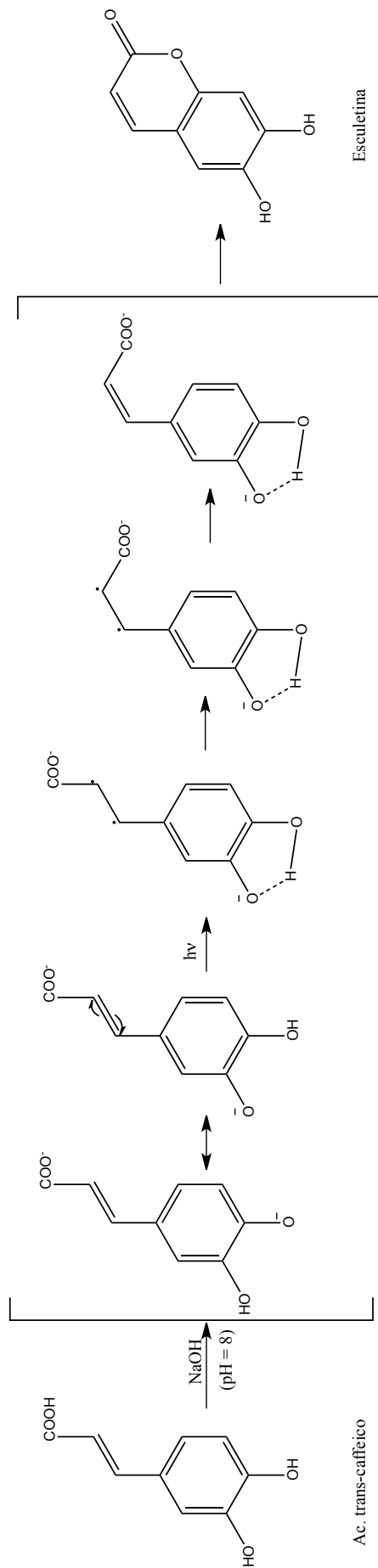


Fig. 35. Meccanismo di isomerizzazione ipotizzato per l'acido trans-caffeico.

Bibliografia

- [1] Processi e metodologie per il trattamento delle acque, a cura di L. Palmisano, Ed. Spiegel, Milano 2000.
- [2] V. Augugliaro, L. Cavallero, G. Marcì, L. Palmisano, E. Pramauro, "New Developments in Selective Oxidation II", V. Cortès, Corberan and S. Vic Bellon (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands 1994, pp. 713-720.
- [3] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, L. Palmisano, *Catal. Today* 118 (2006) 205.
- [4] M.J. Cantavenera, I. Catanzaro, V. Loddo, L. Palmisano, G. Sciandrello, J. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 185 (2007) 277.
- [5] H. Hidaka, E. García-López, L. Palmisano, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environmental* 78 (2008) 139.
- [6] G. Palmisano, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 964-970.
- [7] V. Loddo, S. Yurdakal, G. Palmisano, G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, V. Augugliaro, H. Berber, L. Palmisano, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 5 (2007) Article A57.
- [8] S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, L. Palmisano, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1568-1569.
- [9] V. Augugliaro, T. Caronna, V. Loddo, G. Marcì, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Chem. A European J.* 14 (2008) 4640-4646.
- [10] V. Augugliaro, H. Kisch, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, S. Yurdakal, *Appl. Catal. A: General* 349 (2008) 182-188.
- [11] V. Augugliaro, H. Kisch, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, S. Yurdakal, *Appl. Catal. A: General* 349 (2008) 189-197.

- [12] M. Addamo, V. Augugliaro, M. Bellardita, A. Di Paola, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Catal. Lett.* **126** (2008) 58–62.
- [13] S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, O. Alagöz, V. Augugliaro, L. Palmisano, *Green Chemistry* **11** (2009) 510-516.
- [14] V. Augugliaro, V. Loddo, M. J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Photochem. Photobiol. Sci.* **8** (2009) 663-669.
- [15] S. Yurdakal, V. Loddo, G. Palmisano, V. Augugliaro, H. Berber, L. Palmisano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 6699-6708.
- [16] M. Zhang, Q. Wang, C. Chen, L. Zhang, W. Ma, J. Zhao, *Angew. Chem.* **121** (2009) 6197-6200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6081-6084.
- [17] Q. Wang, M. Zhang, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 7976-7979.
- [18] Rajeshwar, K. *Encyclopedia of Electrochemistry* **2003**, 6, 1. [fra]
- [19] Tan, M. X.; Laibinis, P. E.; Nguyen, S. T.; Kesselman, J. M.; Stanton, C. E.; Lewis, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 21.
- [20] Cox, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, 1987.
- [21] Finklea, H. O.; Editor *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, 55: *Semiconductor Electrodes*, 1988.
- [22] Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, 1971.
- [23] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, 293, 269.
- [24] Butler, M. A.; Ginley, D. S. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 228.
- [25] Morrison, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*; Plenum Press: New York, 1980.
- [26] Paz, Y. *C. R. Chim.* **2006**, 9, 774.
- [27] Sclafani, A.; Herrmann, J. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13655.
- [28] Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 494.

- [29] Lettmann, C.; Hildenbrand, K.; Kisch, H.; Macyk, W.; Maier, W. F. *Appl. Catal., B* **2001**, 32, 215.
- [30] Goto, H.; Hanada, Y.; Ohno, T.; Matsumura, M. *J. Catal.* **2004**, 225, 223.
- [31] Zang, L.; Macyk, W.; Lange, C.; Maier, W. F.; Antonius, C.; Meissner, D.; Kisch, H. *Chem.-Eur. J.* **2000**, 6, 379.
- [32] Anpo, M. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1787.
- [33] Peter, L. M.; Wijayantha, K. G. U.; Riley, D. J.; Waggett, J. P. J. *Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8378.
- [34] Qian, X.; Qin, D.; Bai, Y.; Li, T.; Tang, X.; Wang, E.; Dong, S. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, 5, 562.
- [35] Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3183.
- [36] Ho, W.; Yu, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 247, 268.
- [37] Tristao, J. C.; Magalhaes, F.; Corio, P.; Sansiviero, M. T. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, 181, 152.
- [38] Kroeze, J. E.; Koehorst, R. B. M.; Savenije, T. J. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 992. **153**
- [39] Winnischofer, H.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; Nogueira, A. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 359.
- [40] Ingrosso, C.; Petrella, A.; Curri, M. L.; Striccoli, M.; Cosma, P.; Cozzoli, P. D.; Agostiano, A. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 367.
- [41] Iliev, V. J. *Photochem. Photobiol., A* **2002**, 151, 195.
- [42] Macyk, W.; Stochel, G.; Szacilowski, K. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 5676.
- [43] Burgeth, G.; Kisch, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 41.
- [44] J. Blanco-Galvez, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato-Rodríguez, J. *Sol. Energy Eng.* 129 (2007) 4–15.
- [45] U. I. Gayaa, A. H. Abdullah, J. *Photochem. Photobiol. C* 9 (2008) 1–12.
- [46] V. Augugliaro, V. Loddo, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, in *Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO₂*, RSC Publishing, Cambridge (UK), 2010.

- [47] Y. Shiraishi, T. Hirai, J. Photochem. Photobiol. C 9 (2008) 157–170.
- [48] D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M.E. Carlotti, T. Picatonotto, E. Pelizzetti, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2005) 79-88.
- [49] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Desalination 261 (2010) 3-18.
- [50] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, Mater. Chem. Phys. 86 (2004) 123-131.
- [51] T.R.N. Kutty, S. Ahuja, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 233-241.
- [52] C. Gomes Silva, J.L. Faria, J. Mol. Catal. A: Chem. 305 (2009) 147-154.
- [53] C. Adán, J. Carbajo, A. Bahamonde, A. Martínez-Arias, Catal. Today 143 (2009) 247-252.
- [54] M. Mungmart, U. Kijisrichareonchai, N. Tonanon, S. Prechanont, J. Panpranot, T. Yamamoto, A. Eiadua, N. Sano, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, J. Hazard. Mater. 185 (2011) 606-612.
- [55] T. Velegraki, D. Mantzavinos, Chem. Eng. J. 140 (2008) 15-21.
- [56] Y. Deng, K. Zhang, H. Chen, T. Wu, M. Krzyaniak, A. Wellons, D. Bolla, K. Douglas, Yuegang Zuo, Atmos. Environ. 40 (2006) 3665-3676.
- [57] V.G. Gandhi, M.K. Mishra, M.S. Rao, A. Kumar, P.A. Joshi, D.O. Shah, J. Ind. Eng. Chem. 17 (2011) 331-339.
- [58] A.H.C. Chan, C.K. Chan, J.P. Barford, J.F. Porter, Water Res. 37 (2003) 1125-1135.
- [59] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 2015-2022.
- [60] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, Toxicol. Environ. Chem. 16 (1988) 89-109.
- [61] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 359 -373.

- [62] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, *Catal. Today* 122 (2007) 118-127.
- [63] H. Jensen, K.D. Joensen, J.E. Jørgensen, J.S. Pedersen, E G. Søggaard, J. *Nanoparticles Res.* 6 (2004) 519-526.
- [64] J.S. Noh, J.A. Schwarz, *J. Colloid. Interf. Sci.* 130 (1989) 157-164.
- [65] T. Mahmood, M. Tahir Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S Mustafa, A. Alum, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 10017-10023.
- [66] T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* 79 (2006) 95-106.
- [67] R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, *Langmuir* 19 (2003) 160-165.
- [68] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 15-27.
- [69] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, E. García-López, V. Loddo, L. Palmisano, *Chem. Commun.* 9 (2006) 1012-1014.
- [70] V. Augugliaro, H.A. Hamed El Nazer, V. Loddo, A. Mele, G. Palmisano, L. Palmisano, *Catal. Today* 151 (2010) 21-28.
- [71] G. Palmisano, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 964-970.
- [72] V. Augugliaro, T. Caronna, V. Loddo, G. Marci, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 4640-4646.
- [73] N. J. Walton, M. J. Mayer, A. Narbad, *Phytochem.* 63 (2003) 505-515.
- [74] M. J. W. Dignum, J. Kerler, R. Verpoorte, *Food Reviews Int.* 17 (2001) 199-219.
- [75] S. Ramachandra Rao, G. A. Ravishankar, *J. Sci. Food Agric.* 80 (2000) 289-304.
- [76] S. Serra, C. Fuganti, E. Brenna, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 193-198.

- [77] M. A. Longo, M. A. Sanromán, *Food Technol. Biotechnol.* 44 (2006) 335-353.
- [78] A. Muheim, K. Lerch, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51 (1999) 456-461.
- [79] U. Krings, R. G. Berger, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49 (1998) 1-8.
- [80] Y. Gounaris, *Flavour and Fragrance J.* 25 (2010) 367-386.
- [81] E. J. Vandamme, W. Soetaert, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 1323-1332.
- [82] A. Dausch, G. Pastore, *Quim. Nova* 28 (2005) 642-645.
- [83] R. G. Berger, *Biotechnol. Lett.* 31 (2009) 1651-1659.
- [84] H. Prefert, J. Rabenhorst, A. Steinbüchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (2001) 296-314.
- [85] R. H. H. van den Heuvel Fraaije, M. W. Fraaije, C. Laane, W. J. H. van Berkel, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2954-2958.
- [86] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* 81 (2003) 45-55.
- [87] R. D. Hartley, E. C. Jones, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 213-218.
- [88] K. W. Boddeker, I. L. Gatfield, J. Jahnig, C. Schorm, *J. Membr. Sci.* 137 (1997) 155-158.
- [89] K. W. Boddeker, *J. Memb. Sci.*, 51 (1990) 259-272.
- [90] I. Favier, E. Duñach, *Tetrahedron*, 59 (2003) 1823-1830, and references therein.
- [91] Takahama, K., Nakagawa, N., and Kishimoto, K., JP 09192496 A2, 1997.
- [92] Choi, J., Park, H., and Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem. C* **114**, 783 (2010).
- [93] Kamat, P. V., *Chem. Rev.* **93**, 267 (1993).
- [94] O'Regan, B., and Grätzel, M., *Nature* **353**, 737 (1991).

- [95] Park, Y., Singh, N. J., Kim, K. S., Tachikawa, T., Majima, T., and Choi, W., *Chem. Eur. J.* **15**, 10843 (2009).
- [96] Kortüm, G., "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications", Springer-Verlag: New York, 1969.
- [97] Camera-Roda, G., Santarelli, F., and Panico, M., *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 712 (2009).
- [98] Li, S. C., Chu, L. N., Gong, X. Q., and Diebold, U., *Science* **328**, 882 (2010).
- [99] Abdullah, M., Low, G. K.-C., and Matthews, R. W., *J. Phys. Chem.* **94**, 6820 (1990).
- [100] Laranjinha, J., Vieira, O., Madeira, V., Almeida, L., 1995. *Arch. Biochem. Biophys.* **323**, 373-381.
- [101] Kerry, N., Rice-Evans, C., 1998. *FEBS Lett.* **437**, 167-171.
- [102] Bassil, D., Makris, D.P., Kefalas, P., 2005. *Food Res Int.* **38**, 395-402.
- [103] Einführung in die Photochemie, Herausgegeben von H.G.O. Becker; cap. 11.

Elenco pubblicazioni:

- 1) Bellardita, M., Augugliaro, V., Loddo, V., Megna, B., Palmisano, G., Palmisano, L., Puma, M.A. *Selective oxidation of phenol and benzoic acid in water via home-prepared TiO₂ photocatalysts: Distribution of hydroxylation products.* (2012) *Applied Catalysis A: General*, 441-442, pp. 79-89.
- 2) Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Parrino, F., Puma, M.A. *Synthesis of vanillin in water by TiO₂ photocatalysis.* (2012) *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, pp. 555-561.
- 3) Parrino, F., Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Loddo, V., López-Muñoz, M.J., Márquez-Álvarez, C., Palmisano, G., Palmisano, L., Puma, M.A. *Visible-light-induced oxidation of trans-ferulic acid by TiO₂ photocatalysis.* (2012) *Journal of Catalysis*, 295, pp. 254-260.