

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**



Tesi di Laurea Magistrale

Nano-reattori a micelle inverse per la sintesi e l'ottimizzazione di catalizzatori a base di ceria nano-cristallina: studio della rimozione di ibuprofene in presenza di luce solare

Relatori:

*Prof.ssa Serena Esposito
Dr.ssa Olimpia Tammaro*

Candidato:

Andrea Pipolo

Anno accademico 2022/2023

*A Serena e Olimpia per l'impegno, i consigli e la disponibilità
Ai miei genitori per essere stati sempre al mio fianco
A mia sorella per avermi supportato e sopportato*

Indice

1	Inquinanti emergenti.....	1
1.1	Ibuprofene.....	2
1.1.1	Origine e tossicità dell'ibuprofene	3
1.1.2	Metodi di degradazione dell'ibuprofene	5
2	Fotocatalisi	8
2.1	Storia della fotocatalisi.....	8
2.2	Principi di base della fotocatalisi	10
2.3	Applicazione della fotocatalisi alla degradazione degli inquinanti.....	11
2.4	Parametri che influenzano la fotocatalisi.....	13
2.5	Design del reattore	15
3	Ossido di Cerio (IV)	16
3.1	Struttura e Proprietà	16
3.1.1	Vacanze di ossigeno	17
3.1.2	Band gap.....	18
3.1.3	Dimensione e morfologia delle particelle	18
3.2	Modifica della CeO₂ per migliorare la fotoattività alla luce visibile	19
3.2.1	Deposizione di metalli nobili sul CeO ₂	19
3.2.2	Accoppiamento della CeO ₂ con altri nanomateriali.....	20
3.2.3	Drogaggio del reticolo.....	21
3.3	Metodi di sintesi della CeO₂ – sintesi in micelle inverse	23
3.3.1	Principio della sintesi in micelle inverse.....	24
3.3.2	Fattori che influenzano la sintesi.....	26
4	Tecniche di caratterizzazione	29
4.1	Diffrazione a raggi X (XRD)	29
4.1.1	Produzione dei raggi X.....	29
4.1.2	Principi teorici della diffrazione.....	30
4.1.3	Equazione di Scherrer	31
4.1.4	Diffrattometro.....	32
4.2	Analisi di Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	32
4.2.1	Adsorbimento su una superficie	33
4.2.2	Isoterma di adsorbimento	34
4.2.3	Misure di adsorbimento di N ₂	37
4.3	Spettroscopia UV-Vis	37
4.3.1	Principi base della spettroscopia UV-Vis.....	38
4.3.2	La teoria Kubelka-Munk	38
4.3.3	Spettroscopia a riflettanza diffusa	39
4.3.4	Tauc Plot	40
4.3.5	Spettrofotometro.....	41
4.4	Fotoluminescenza (PL)	41
4.4.1	Transizioni ottiche interbanda e regola delle transizioni verticali	43

4.4.2	Misure di fotoluminescenza	43
4.5	Spettroscopia Raman	44
4.5.1	Principio di funzionamento	44
4.5.2	Strumentazione.....	45
4.6	Spettroscopia ICP-MS	46
4.6.1	Plasma ad accoppiamento induttivo	46
4.6.2	Strumentazione ICP-MS	47
4.7	Dynamic light scattering (DLS)	48
4.7.1	Potenziale zeta.....	48
4.7.2	Principi base delle tecniche DLS	49
4.7.3	Misura delle curve di potenziale zeta.....	50
4.8	Prove di fotocatalisi	50
4.8.1	Sistema di reazione.....	50
4.8.2	Procedura sperimentale	51
5	Procedura sperimentale	52
5.1	Obiettivi e risultati attesi	52
5.2	Lavoro sperimentale	52
5.2.1	Protocollo di sintesi in micelle inverse	52
5.2.2	Protocollo di sintesi con BrijO20	55
5.2.3	Protocollo di sintesi in assenza di micelle.....	55
6	Risultati	56
6.1	Analisi XRD	56
6.1.1	Struttura cristallina dei campioni	57
6.2	Adsorbimento/desorbimento di N₂	57
6.2.1	Isoterma.....	57
6.2.2	Area superficiale e volume totale dei pori	58
6.2.3	Distribuzione granulometrica dei pori.....	58
6.3	Analisi UV-Vis	59
6.3.1	Spettri UV-Vis.....	59
6.3.2	Band gap.....	60
6.4	Spettri di fotoluminescenza	61
6.5	Analisi Raman	62
6.6	Analisi ICP-MS	63
6.7	Curve di potenziale zeta	64
6.8	Studi DFT	65
6.8.1	Caratterizzazione delle superfici della CeO ₂ drogata con Fe.....	65
6.8.2	Adsorbimento dell'ibuprofene sulle superfici.....	65
6.9	Analisi XPS	66
6.10	Prove fotocatalitiche	67
6.10.1	Adsorbimento di ibuprofene.....	67
6.10.2	Attività fotodegradativa.....	70

7	Prospettive future	72
7.1	Sintesi in micelle inverse con BrijO20	72
7.2	Sintesi per precipitazione in ambiente acquoso.....	74
8	Conclusioni.....	77

Lista di figure

<i>Figura 1.1: Effetti degli inquinanti organici emergenti su ambiente e salute umana</i>	1
<i>Figura 1.2: Molecola di ibuprofene</i>	2
<i>Figura 1.3: Sintesi dell'ibuprofene attraverso i processi Boot e Hoechst [4]</i>	3
<i>Figura 1.4: Fonti di inquinamento da ibuprofene [5]</i>	4
<i>Figura 1.5: Differenze strutturali tra ibuprofene (a), CA-IBU (b) e HO-IBU (c) [6]</i>	4
<i>Figura 1.6: Classificazione degli AOP per applicazioni ambientali [10]</i>	6
<i>Figura 2.1: Meccanismo di formazione della coppia elettrone-lacuna in TiO₂ [12]</i>	8
<i>Figura 2.2: Cella fotoelettrochimica di scissione dell'acqua di Honda e Fujishima</i>	9
<i>Figura 2.3: Band gap dei diversi materiali [16]</i>	10
<i>Figura 2.4: Diverse possibilità di reazione: (A) riduzione, (B) ossidazione, (C) reazione redox, (D) nessuna reazione [16]</i>	11
<i>Figura 2.5: Step della fotocatalisi eterogenea [19]</i>	12
<i>Figura 2.6: Meccanismo di degradazione dell'ibuprofene [20]</i>	13
<i>Figura 2.7: Schema del sistema di reazione: 1 Reattore batch, 2 lampada, 3 ultra-termostato, 4 piastre di agitazione, 5 regolatore digitale a flussometro</i>	15
<i>Figura 3.1: Struttura cristallografica dell'ossido di cerio (IV) [27]</i>	17
<i>Figura 3.2: (a) Struttura cristallina ideale della CeO₂ (b) Struttura cristallina della CeO₂ in presenza di un posto vacante di ossigeno [28]</i>	17
<i>Figura 3.3: Band gap della CeO₂ [18]</i>	18
<i>Figura 3.4: Rappresentazioni dei piani reticolari della CeO₂ {100}, {110} e {111} [28]</i>	19
<i>Figura 3.5: Meccanismo fotodegradativo della CeO₂ con deposizione di metalli nobili [18]</i> 20	
<i>Figura 3.6: (a) Etero-giunzione di tipo II; (b) etero-giunzione a schema Z [18]</i>	21
<i>Figura 3.7: Banda elettronica della CeO₂ drogata con un elemento non metallico [18]</i>	22
<i>Figura 3.8: Banda elettronica della CeO₂ drogata con un metallo [18]</i>	23
<i>Figura 3.9: (a) Microemulsione w/o, (b) microemulsione o/w [42]</i>	24
<i>Figura 3.10: Rappresentazione grafica del tensioattivo</i>	25
<i>Figura 3.11: Influenza della concentrazione sulla disposizione dei tensioattivi all'interfaccia acqua/olio (w/o) [43]</i>	25
<i>Figura 3.12: Meccanismo di reazione nelle microemulsioni [38]</i>	26
<i>Figura 3.13: Dimensione media delle micelle inverse in funzione della testa idrofila [41]</i> ...	27
<i>Figura 3.14: Dimensione media delle micelle inverse in funzione della coda idrofobica [41]</i>	27
<i>Figura 4.1: (a) Tubo a raggi X, (b) spettro di produzione dei raggi X del molibdeno [46]</i> ...	29

Figura 4.2: (a) Rallentamento degli elettroni incidenti durante l'interazione con gli atomi all'anodo, (b) riorganizzazione della nuvola elettronica [46]	30
Figura 4.3: Fenomeno della diffrazione dei raggi X [47]	31
Figura 4.4: Schema di un diffrattometro [47]	32
Figura 4.5: Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [49]	33
Figura 4.6: Classificazione delle isoterme di adsorbimento di N ₂ [51]	35
Figura 4.7: Classificazione dei cicli di isteresi [51]	36
Figura 4.8: Sezione trasversale di uno strato di polvere [52]	38
Figura 4.9: Esempio di Tauc plot	40
Figura 4.10: Schema sfera di integrazione [55]	41
Figura 4.11: Differenze tra fluorescenza e fosforescenza [56]	42
Figura 4.12: Tipico set-up sperimentale per le misure di PL [57]	44
Figura 4.13: Tipi di vibrazione in un reticolo cristallino [60]	44
Figura 4.14: Diffusione Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes	45
Figura 4.15: Schema spettrofotometro Raman [60]	46
Figura 4.16: Grado di ionizzazione percentuale degli elementi nel plasma ICP [62]	46
Figura 4.17: Rappresentazione schematica dello strumento ICP-MS [63]	47
Figura 4.18: Doppio layer che circonda le particelle cariche	48
Figura 4.19: Esempio di andamento del potenziale zeta in funzione del pH [64]	49
Figura 4.20: 1. Fonte di eccitazione 2. Cella per la misura in Teflon 3. Elettrodo a piastra 4. Sonda ottica	50
Figura 4.21: Sistema di reazione	51
Figura 5.1: Processo di sintesi in micelle inverse	54
Figura 5.2: Campione di polvere calcinato	55
Figura 5.3: Processo di sintesi senza micelle	55
Figura 6.1: (a) Diffrattogramma XRD dei campioni di ceria pura e drogata, (b) focus sul picco di diffrazione (111)	56
Figura 6.2: Isoterma di adsorbimento/desorbimento di N ₂ dei campioni di ceria pura e drogata	58
Figura 6.3: Distribuzione dei pori dei campioni di ceria pura e drogata	59
Figura 6.4: (a) Spettro UV-Vis, (b) tauc plot dei campioni di ceria pura e drogata	59
Figura 6.5: Andamento del bandgap in funzione della % di Fe	60
Figura 6.6: Spettri di emissione PL dei campioni di ceria pura e drogata ottenuti utilizzando un fascio di eccitazione a 285 nm e con un cut-off a 290 nm	61

Figura 6.7: Rappresentazione schematica della struttura a bande della CeO_2 tenendo conto della lunghezza d'onda dei fasci di eccitazioni utilizzati nelle misure	62
Figura 6.8: Spettri Raman dei campioni di ceria pura e drogata.....	63
Figura 6.9: Curve di potenziale zeta dei campioni di ceria pura e drogata.....	64
Figura 6.10: (a) Struttura ottimizzata di $Fe@Ce$, (b) struttura ottimizzata di Fe_{Int}	65
Figura 6.11: Strutture ottimizzate e relative E_{Ads} di (a) CeO_2 (111), (b) $Fe@Ce$ (111), (c) $CeO_2@VO_1$ (111), (d) $Fe@Ce: VO_1$ (111)	66
Figura 6.12: Composizione atomica relativa dei nanocristalli di CeO_2 pura e drogata in funzione del contenuto di Fe	67
Figura 6.13: (a) Potenziale zeta dei campioni di ceria pura e drogata vs capacità di adsorbimento, (b) Andamento della costante di equilibrio di adsorbimento.....	68
Figura 6.14: Andamento della concentrazione di ibuprofene residua ($C_{IBU}/C_{IBU,0}$) nei diversi campioni di ceria pura e drogata.....	69
Figura 6.15: Andamento della costante di degradazione in funzione della % di Fe	70
Figura 6.16: Andamento della rimozione % di ibuprofene sia in condizioni di buio (Ads) che sotto irradiazione solare (Sol).....	71
Figura 7.1: (a) Diffrattogramma XRD dei campioni di ceria pura sintetizzata con BrijC10 e BrijO20, (b) focus sul picco di diffrazione (111)	72
Figura 7.2: (a) Isoterme di adsorbimento/desorbimento, (b) Dimensione dei pori dei campioni di ceria pura sintetizzati BrijC10 e BrijO20	73
Figura 7.3: (a) Spettri UV-Vis, (b) tauc plot dei campioni di ceria con BrijC10 e BrijO20 ..	73
Figura 7.4: a) Diffrattogramma XRD dei campioni di $Fe_{2.5}$ sintetizzati con e senza micelle, (b) focus sul picco di diffrazione (111)	74
Figura 7.5: (a) Isoterme di adsorbimento/desorbimento, (b) Dimensione dei pori dei campioni di $Fe_{2.5}$ sintetizzati con e senza micelle.....	75
Figura 7.6: (a) Spettri UV-Vis, (b) tauc plot dei campioni di $Fe_{2.5}$ sintetizzati con e senza micelle	75

Elenco delle tabelle

<i>Tabella 5.1: Prodotti chimici usati durante la sintesi</i>	52
<i>Tabella 5.2: Quantità di cloruro di ferro e nitrato di cerio esaidrato usate per la preparazione della soluzione precursore *</i>	53
<i>Tabella 6.1: Dati XRD per i campioni di CeO₂ pura e drogata sintetizzati utilizzando le micelle inverse *</i>	57
<i>Tabella 6.2: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata *</i>	58
<i>Tabella 6.3: Band gap in funzione della % di Fe*</i>	60
<i>Tabella 6.4: Composizione chimica dei campioni calcolata dall'analisi ICP-MS</i>	63
<i>Tabella 6.5: Valori della costante di adsorbimento e di equilibrio</i>	69
<i>Tabella 6.6: Valori della costante di degradazione</i>	70
<i>Tabella 7.1: Dati XRD dei campioni sintetizzati utilizzando diversi surfattanti *</i>	72
<i>Tabella 7.2: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura sintetizzati con BrijC10 e BrijO20</i>	73
<i>Tabella 7.3: Band gap in funzione del surfattante*</i>	74
<i>Tabella 7.4: Dati XRD del campione Fe_{2.5} sintetizzato con e senza micelle *</i>	74
<i>Tabella 7.5: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di Fe_{2.5} sintetizzati con e senza micelle*</i>	75
<i>Tabella 7.6: Band gap in funzione del protocollo di sintesi*</i>	76

Abstract

Attualmente, una delle più critiche problematiche ambientali riguarda gli inquinanti organici emergenti (emerging organic pollutants EOP) presenti sia in acque reflue che in acque superficiali. La crescita della popolazione e il conseguente sviluppo delle attività antropiche hanno, infatti, causato un consistente rilascio di sostanze chimiche artificiali nell'ambiente circostante. L'ibuprofene, un farmaco antiinfiammatorio non steroideo in grado di provocare effetti acuti e cronici sugli organismi non bersaglio, è tra i farmaci maggiormente diffusi in ambiente. Per una completa degradazione dell'ibuprofene, le tecniche convenzionali di depurazione delle acque risultano inadeguate, per cui si è deciso di ricorrere a un processo di ossidazione avanzata che prende il nome di fotocatalisi. La fotocatalisi si basa sull'utilizzo di un materiale semiconduttore che, in presenza di una radiazione luminosa, è in grado di degradare i composti organici tossici, con l'obiettivo finale di una completa mineralizzazione (trasformazione dell'inquinante organico in molecole inorganiche come H_2O e CO_2).

L'obiettivo principale del lavoro proposto è la sintesi e l'ottimizzazione di catalizzatori a base di ossido di cerio per la fotodegradazione di ibuprofene con l'utilizzo di luce solare. A questo scopo, l'attenzione si è concentrata su sistemi nanometrici Fe-CeO₂ in cui il contenuto di ferro è stato variato da 0 a 2.5% (rapporto molare). Per avere un controllo accurato delle proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle, è stato ottimizzato un protocollo di sintesi basato sull'utilizzo delle micelle inverse. In particolare, la procedura utilizzata ci ha consentito di sintetizzare nanocristalli di ceria molto piccoli (4,0 ÷ 4,5 nm) evitando la formazione di fasi separate, cristalline o amorfe, contenenti ferro. La presenza di ferro sostituzionale e la sua distribuzione nel reticolo cristallino sono state valutate con opportune tecniche di caratterizzazione. I risultati ottenuti hanno mostrato che il drogaggio con ferro è responsabile della diminuzione del band gap e dell'aumento di concentrazione dei difetti reticolari come le vacanze di ossigeno e gli ioni Ce³⁺.

Per studiare sia l'adsorbimento che l'attività fotocatalitica dei catalizzatori, sono state condotte prove per la rimozione di ibuprofene al buio e sotto irradiazione di luce solare. Successivamente, si sono messe in relazioni le proprietà ottiche e strutturali dei catalizzatori preparati con la loro attività fotodegradativa, dando rilievo all'effetto benefico del drogaggio con il ferro. Nonostante i calcoli DFT (density functional theory) abbiano indicato come l'adsorbimento di ibuprofene sulle superfici di CeO₂ sia favorito in presenza di ferro e di vacanze di ossigeno, la capacità di adsorbimento non ha mostrato un andamento monotono crescente rispetto al contenuto di drogante. Questa apparente contraddizione è stata spiegata considerando la carica superficiale dei campioni al pH di esercizio. Un importante risultato di questo lavoro di tesi è aver evidenziato come la fotoattività del catalizzatore sia il risultato di un delicato equilibrio tra l'adsorbimento e la fotodegradazione dell'ibuprofene. In questo scenario, il metodo di sintesi proposto si è dimostrato estremamente efficace per la modellazione delle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore. È stato, infine, individuato il campione Fe2.5 come quello potenzialmente più promettente per applicazioni pratiche di fotodegradazione dell'ibuprofene presente nelle acque.

1 Inquinanti emergenti

Negli ultimi anni la costante crescita della popolazione mondiale e l'industrializzazione hanno causato un aumento esponenziale delle sostanze chimiche prodotte e utilizzate in molteplici ambiti, generando un'enorme pressione sull'ambiente circostante. Particolarmente colpite sono le risorse idriche che si sono arricchite in modo pericoloso di diversi inquinanti quali: metalli pesanti, coloranti, pesticidi, erbicidi e residui farmaceutici [1]

Gli studi e le caratterizzazioni condotte sulle acque reflue hanno spinto numerosi scienziati a focalizzare l'attenzione su una serie di composti chimici di origine antropica che vengono indicati come "inquinanti emergenti". Sono detti emergenti in quanto sostanze organiche artificiali prodotte recentemente ed individuate con l'ausilio di nuove tecnologie analitiche avanzate. Tali contaminanti possono essere di origine diversa e, in genere, vengono classificati in base ai rischi legati alla salute umana e all'ambiente. Le tre principali classi di inquinanti organici emergenti comprendono:

- Prodotti farmaceutici (PhAC);
- Composti che alterano il sistema endocrino (EDC);
- Prodotti per l'igiene personale (PCP).

È importante, comunque, ricordare che tali sostanze possono comprendere anche nanomateriali in grado di alterare l'attività metabolica dei microrganismi utilizzati nei bioprocessi di depurazione delle acque reflue, metaboliti secondari, geni ingegnerizzati, droghe illegali, ecc. [2]

Gli effetti collaterali che questi inquinanti artificiali possono avere sulla salute umana non sono stati ancora del tutto sviscerati. È stato riscontrato che i prodotti farmaceutici e per l'igiene personale sono responsabili di effetti acuti e cronici negli organismi non bersaglio anche a basse concentrazioni.

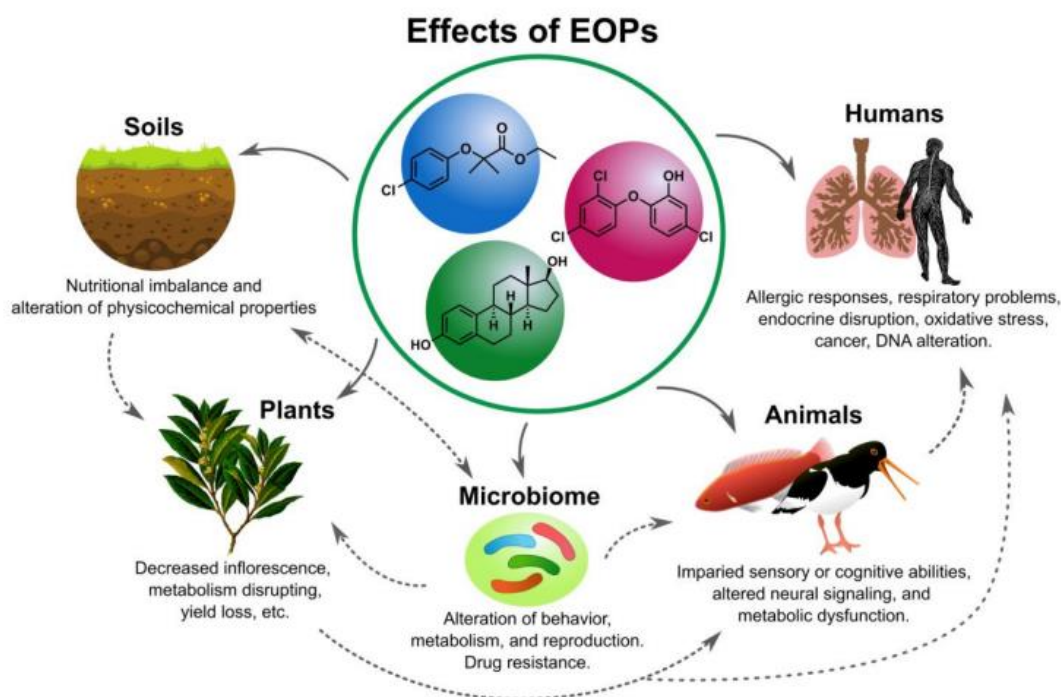


Figura 1.1: Effetti degli inquinanti organici emergenti su ambiente e salute umana

Gli effetti più evidenti dei PhAC comprendono alterazioni delle biomolecole, danni al DNA e all'RNA, stress ossidativi, alterazione della neurotrasmissione e ossidazione dei fosfolipidi di membrana con conseguente necrosi cellulare.

Gli EDC, invece, se introdotte nell'organismo possono interagire con gli ormoni influenzandone il rilascio, il trasporto e l'attività. In generale, quello che li rende potenzialmente molto pericolosi non è tanto la tossicità in sé, poiché tendono ad essere presenti nell'ambiente in concentrazioni basse (dell'ordine dei ng o µg), bensì la loro pseudo-persistenza. I composti, infatti, avendo una natura recalcitrante e una bassa biodegradabilità vengono degradati in quantità inferiori rispetto alle concentrazioni emesse per cui tenderanno a non scomparire mai dall'ambiente.

La pseudo-persistenza degli inquinanti emergenti è, ovviamente, una conseguenza diretta dell'inefficienza dei metodi convenzionali di trattamento delle acque reflue quali: coagulazione, precipitazione, evaporazione, filtrazione, ecc. Tali metodi sono molto efficaci per la rimozione di sostanze di scarto come substrati organici, metalli, solidi colloidali ma, dall'altro lato, non sono in grado di degradare completamente i residui farmaceutici producendo, molto spesso, degli intermedi tossici o degli inquinanti secondari [1].

Dal punto di vista legislativo, attualmente non esistono delle normative specifiche che richiedono il monitoraggio dei limiti massimi di rilascio dei contaminanti emergenti nei reflui e nell'ambiente. Questo va ulteriormente a complicare la gestione e il controllo dello smaltimento delle suddette sostanze.

1.1 Ibuprofene

L'ibuprofene (*(RS)*-acido 2-[4-(2-metilpropil) fenil] propanoico) rappresenta uno degli inquinanti organici emergenti, appartenente alla classe degli PhAC, più diffusi. È considerato il terzo farmaco analgesico-antipiretico-antinfiammatorio più prescritto e venduto al mondo, preceduto soltanto da aspirina e paracetamolo. Appartiene alla classe dei farmaci indicati come FANS e utilizzati per alleviare i sintomi della febbre, le infiammazioni ed i dolori acuti come mal di testa, dolore dentale, ecc.

Nello specifico, l'ibuprofene va ad inibire la produzione dell'enzima ciclo-ossigenasi (CO-X), enzima che catalizza la conversione dell'acido arachidonico (acido grasso poli-insaturo) in endoperossido prostaglandinico. Pertanto, blocca la produzione degli endoperossidi e delle prostaglandine (PGE₂ e PGF_{2a}) responsabili dell'infiammazione e del dolore.

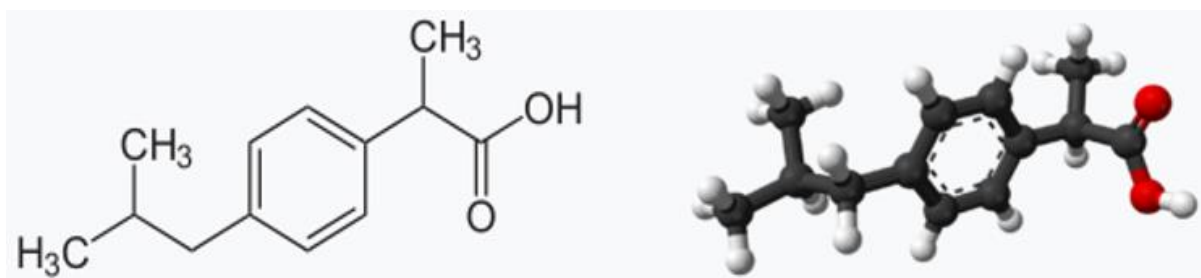


Figura 1.2: Molecola di ibuprofene

L'ibuprofene è stato prodotto per la prima volta da Boots UK nel Regno Unito nel 1969 e si è poi diffuso negli anni '70 in tutto il mondo come farmaco soggetto a prescrizione medica per il trattamento di patologie muscolo-scheletriche, per via della buona efficacia e dei limitati problemi gastrointestinali causati. Inizialmente il farmaco veniva assunto in basse dosi da 400 a 1200 mg al giorno e proprio tali prudenze nell'utilizzo lo hanno reso particolarmente attraente

e affidabile. Nel corso degli anni ha destato parecchie preoccupazioni poiché responsabile di effetti collaterali molto rari ma gravi come, ad esempio, le sindromi di Stevens-Johnson e Lyell o patologie cardiovascolari che hanno portato all'insorgenza di infarti o insufficienze cardio-renali. Nel complesso, però, l'ibuprofene si è dimostrato molto più sicuro rispetto alla maggior parte dei suoi competitors per cui la sua vendita è stata ottimizzata. [3]

Esistono diversi metodi di sintesi dell'ibuprofene, i più utilizzati comprendono: il processo Boot e il processo Hoechst (Figura 1.3). Entrambi utilizzano come composto di partenza l'isobutilbenzene, che viene sottoposto ad un'acilazione di Friedel-Crafts durante il primo stadio della sintesi [4].

Il processo Boot è uno dei primi processi commerciali per la produzione di ibuprofene, è stato sviluppato e brevettato dalla Boot Pure Drug Company. La sintesi avviene in 6 step e ha lo svantaggio di portare alla formazione di molti sottoprodotti.

Il processo Hoechst è uno dei più recenti ed è stato sviluppato dalla Hoechst Company. In questo caso, la sintesi avviene in soli tre step attraverso l'utilizzo di specifici catalizzatori.

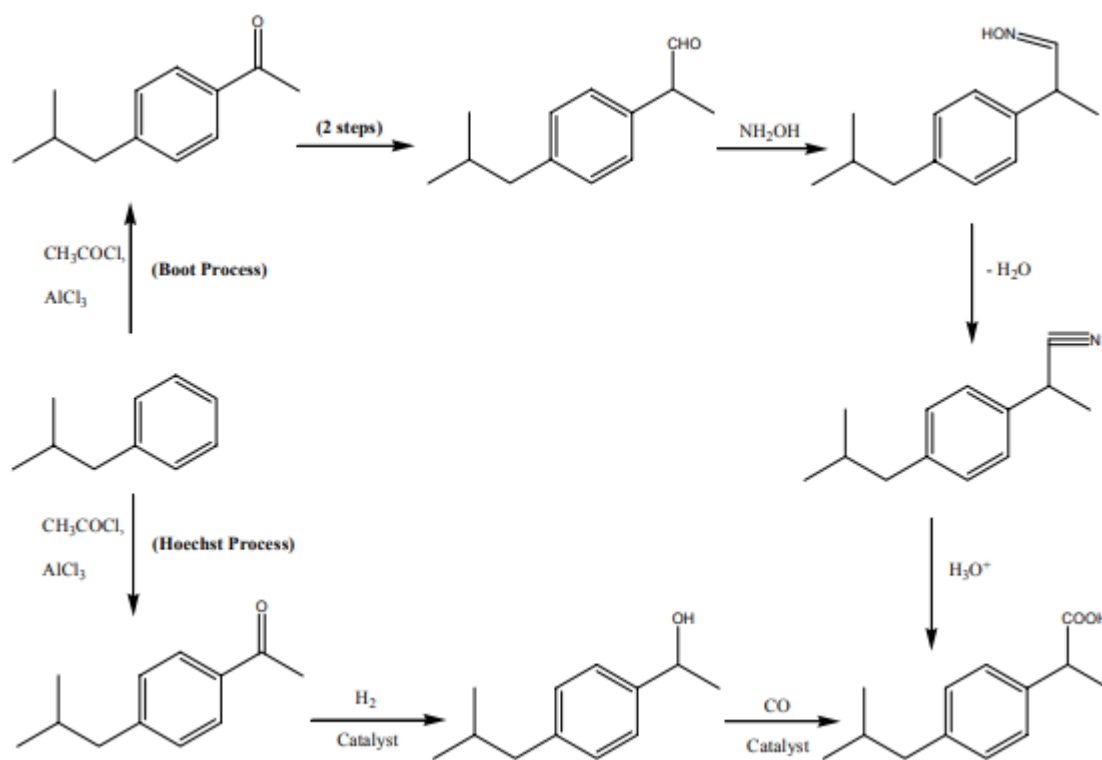


Figura 1.3: Sintesi dell'ibuprofene attraverso i processi Boot e Hoechst [4]

Attualmente, l'ibuprofene viene commercializzato con vari nomi quali: Advil, Brufen, Mortin, Ibalgin o Nurofen.

1.1.1 Origine e tossicità dell'ibuprofene

I motivi principali responsabili dell'accumulo e della contaminazione dell'ambiente da parte dell'ibuprofene sono numerosissimi, comprendono: escrezioni umane ed animali, smaltimento improprio dei residui farmaceutici, inefficienza degli impianti di depurazione e di trattamento delle acque reflue, trattamenti zootecnici, ecc.

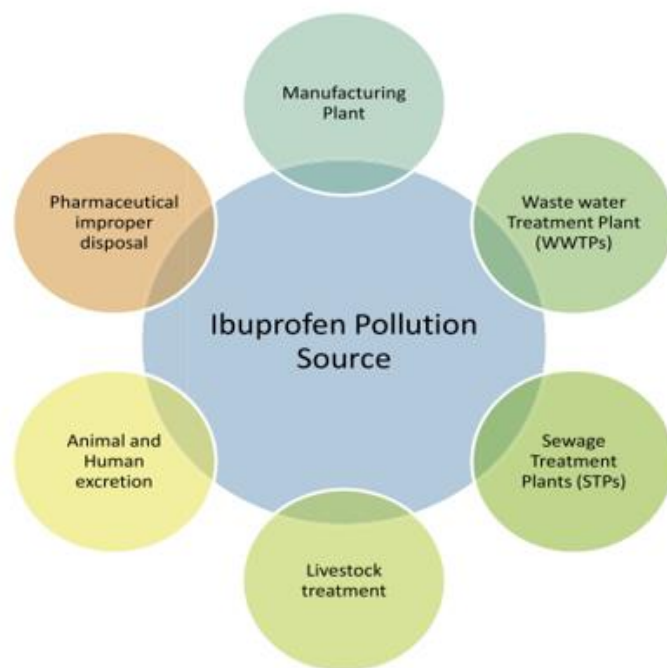


Figura 1.4: Fonti di inquinamento da ibuprofene [5]

Essendo un farmaco che viene assunto, in genere, per via orale l'ibuprofene entra all'interno dell'organismo dove una parte consistente viene metabolizzato da enzimi specifici. Circa il 15% della sostanza organica assunta viene escreta come molecola invariata, i processi di ossidazione e la coniugazione con l'acido glucuronico possono, però, originare due metaboliti secondari più tossici della molecola di partenza: carbossi-ibuprofene (CA-IBU) e idrossi-ibuprofene (HO-IBU). Alcuni studi hanno evidenziato che circa il 43% e il 26% dell'ibuprofene ingerito viene convertito rispettivamente in CA-IBU e HO-IBU. [6]

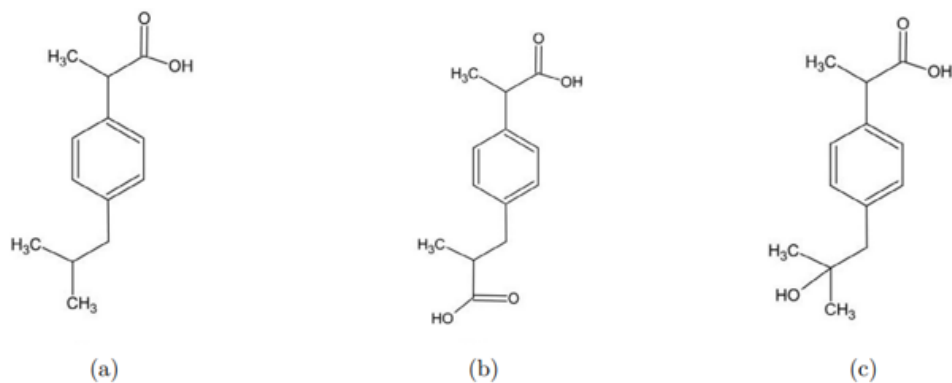


Figura 1.5: Differenze strutturali tra ibuprofene (a), CA-IBU (b) e HO-IBU (c) [6]

Il farmaco di partenza e i suoi metaboliti, dopo l'espulsione, vengono raccolti negli impianti di trattamento delle acque reflue. Anche se circa il 90% del composto viene degradato negli impianti di depurazione convenzionali, una quantità ancora consistente entrerà nel suolo e nelle reti idriche andando a contaminare la rete alimentare e generando una sorta di circolo vizioso. Questo aspetto evidenzia che un utilizzo massiccio di ibuprofene richiede processi di degradazione e smaltimento molto più efficaci.

La tossicità dell'ibuprofene è legata alla sua elevata bioattività. Sono stati documentati effetti tossici sull'ambiente, ad esempio, la presenza di ibuprofene combinata ad altri residui farmaceutici ha causato una consistente denaturazione della biomassa batterica di alcune

comunità di biofilm fluviali. Tale contaminante è stato rilevato nella bile di numerosi pesci selvatici pescati a valle dei sistemi di depurazione, infatti, è il principale responsabile dell'alterazione del metabolismo riproduttivo di alcuni organismi acquatici (crostacei planctonici, il pesce zebra, il pesce riso giapponese) [7]. I pesci contaminati a loro volta rappresentano delle nuove potenziali fonti di contaminazioni per gli esseri umani. Infatti, entrando nella rete alimentare diventano molto pericolosi per la salute dell'uomo.

L'esplosione acuta può provocare problemi al sistema endocrino, allo sviluppo dello scheletro e all'apparato gastrointestinale, malfunzionamento del sistema immunitario; inoltre, se assunto da donne in gravidanza in combinazione con altri farmaci può alterare le cellule embrionali.

Le conseguenze ad un'esposizione cronica hanno trovato meno riscontri in termini di pericolosità; tuttavia, da alcuni studi è emerso come effetto principale lo squilibrio dello stato ossidativo delle cellule, ma anche cambiamenti nel tasso di crescita ed alterazioni a livello biochimico e comportamentale. Kayani e altri studiosi [5] hanno riscontrato anche dei problemi legati alla riproduzione, infatti, una coniugazione dell'ibuprofene con il diacilglicerolo è responsabile dell'inibizione della divisione cellulare e della mancata disgiunzione dei cromosomi.

1.1.2 Metodi di degradazione dell'ibuprofene

I metodi di degradazione dell'ibuprofene sono suddivisi in tre categorie: metodi fisici, biologici e chimici.

- **Degradazione fisica**

I metodi fisici hanno lo scopo di separare gli inquinanti organici dal liquido senza modificarne la struttura chimica.

Tra i processi più utilizzati c'è, sicuramente, la filtrazione che consente di rimuovere i contaminanti sfruttando dei filtri porosi che garantiscono il passaggio della soluzione da trattare ma bloccano le particelle di dimensioni troppo elevate. Per gli EOP i filtri sono costituiti da fili aggrovigliati di metallo o polimeri con pori di dimensioni controllate comprese tra i 60-70 μm [8]. Per le particelle molto fini si ricorre alla coagulazione, ovvero si aggiunge in soluzione un agente coagulante che destabilizza le particelle colloidali, induce la precipitazione e favorisce la separazione. Queste tecniche sono inefficienti per una completa purificazione, infatti, molte volte si ricorre all'adsorbimento su superfici solide. I materiali adsorbenti devono essere altamente porosi in modo da massimizzare l'area superficiale. Essi comprendono: carbonio poroso (carbone attivo, grafene, nanotubi di carbonio, ecc.) e zeoliti. L'adsorbimento garantisce elevate rese di rimozione fino a quando non si raggiunge la saturazione dell'adsorbente.

Altro processo fisico particolarmente interessante è l'estrazione con solvente che viene applicata alle acque reflue con altro contenuto di inquinanti. Questa tecnica consente di separare delle miscele sfruttando la diversa solubilità di un contaminante tra due solventi immiscibili tra di loro. Il limite principale è la presenza di molecole organiche residue nel solvente utilizzato per l'estrazione [5].

- **Degradazione biologica**

I trattamenti biologici, noti anche come tecniche di biorisanamento, sono considerati dei metodi molto efficaci per la rimozione e la degradazione dell'ibuprofene. Utilizzano il metabolismo di particolari microrganismi per la rimozione delle sostanze contaminanti. In presenza di ossigeno (condizioni aerobiche) alcuni batteri sono in grado di utilizzare l'ibuprofene come fonte di carbonio e di energia sfruttando delle reazioni che prevedono l'ossidazione dell'ibuprofene

stesso e la riduzione dell'ossigeno. Ad oggi, le principali specie batteriche utilizzate in questo senso, comprendono: *Bacillus thuringiensis* B1, *Variovorax* Ibu-1, *Sphingomonas* Ibu-2, *Sphingobium* yanoikuyae and *Pseudoxanthomonas* sp. Ogni microrganismo segue un pathway degradativo specifico producendo nel bioprocesso intermedi differenti [7].

Le biodegradazioni essendo dei processi naturali sono molto vantaggiosi dal punto di vista economico. Sono, però, contraddistinti da alcuni svantaggi: le tecnologie di biorisanamento possono avere un impatto negativo sul microambiente nativo; in seguito alla biodegradazione possono essere prodotti dei microbi geneticamente modificati impossibili da rimuovere; alcuni intermedi generati hanno un impatto più tossico sul sistema rispetto alle molecole di partenza [5].

- **Degradazione chimica**

I metodi chimici sono dei processi chimici avanzati che vanno a degradare la struttura chimica degli inquinanti organici scindendoli in composti semplici, non tossici e facili da smaltire. La maggior parte di queste tecniche degradative rientrano nella categoria dei *processi di ossidazione avanzata (AOP)*. Tali processi si basano sulla produzione di specie radicaliche caratterizzate dalla non selettività sulle molecole bersaglio. Il principale agente ossidante prodotto ed utilizzato è il radicale ossidrilico ($\bullet\text{OH}$) che viene usato come agente chimico principale per la decontaminazione e la degradazione degli inquinanti, migliorando la cinetica di ossidazione dei contaminati in CO_2 , H_2O e altri prodotti intermedi meno tossici [9].

I processi di ossidazione avanzata comprendono l'ozonizzazione, le radiolisi a raggi gamma, la sonolisi, i processi di Fenton e la fotocatalisi ognuno dei quali caratterizzato da specifici vantaggi e svantaggi. Possono essere combinati tra di loro in modo da ottenere effetti sinergici e una migliore efficienza [10].

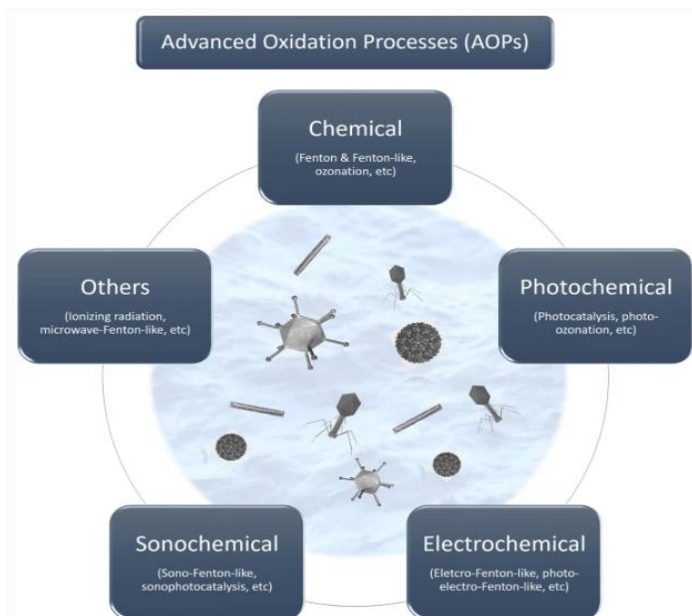


Figura 1.6: Classificazione degli AOP per applicazioni ambientali [10]

L'ozonizzazione è un processo che coinvolge la dissoluzione dell'ozono (O_3) in acqua. I principali meccanismi di reazione sono due: uno diretto, in cui si sfrutta l'elevata selettività dell'ozono verso i composti organici disciolti dando luogo ad una reazione di ossidazione diretta; l'altro indiretto, in cui l'ozono si decompone in acqua generando dei radicali idrossilici liberi che a loro volta reagiscono con i contaminati ossidandoli.

La sonolisi si basa sulla dissociazione delle molecole d'acqua sfruttando le onde ultrasoniche. I processi di Fenton sono delle reazioni tra gli ioni ferrosi acquosi (Fe^{2+} e Fe^{3+}) con il perossido di idrogeno (H_2O_2) per la formazione di radicali ossidrilici. Infine, la fotocatalisi utilizza materiali semiconduttori per la generazione dei radicali.

In linea di massima, gli AOP risultano particolarmente attraenti poiché sono in grado di mineralizzare completamente i composti organici garantendo delle rese di decontaminazione elevatissime.

2 Fotocatalisi

La fotocatalisi è un processo naturale (rientra nei processi di ossidazione avanzata) in cui un materiale semiconduttore, detto fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica sotto l'azione di una radiazione luminosa con un'opportuna lunghezza d'onda. Nel momento in cui i fotocatalizzatori sono esposti alla luce solare e all'aria si sviluppa un'azione combinata che favorisce l'attivazione di una foto-ossidazione. Tale processo chimico può portare alla degradazione dei composti inorganici e organici in sostanze non tossiche come acqua, anidride carbonica e sali [11].

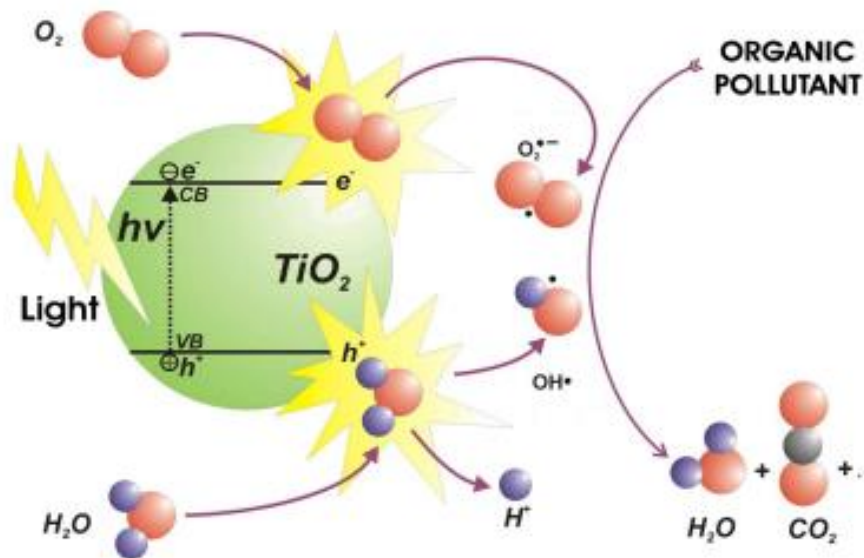


Figura 2.1: Meccanismo di formazione della coppia elettrone-lacuna in TiO_2 [12]

Nel lavoro di tesi proposto viene valutata l'efficienza degradativa della fotocatalisi nei confronti di un particolare tipo di inquinante organico emergente: l'ibuprofene. La scelta della fotocatalisi come processo degradativo è giustificata dall'elevato tasso di degradazione, la ridotta produzione di inquinanti secondari e il basso costo.

2.1 Storia della fotocatalisi

Il primo scienziato a focalizzare l'attenzione sulla capacità della luce di attivare delle reazioni chimiche fu Giacomo Ciamician nel 1901. Egli condusse diversi esperimenti sulla luce blu e la luce rossa, riscontrando un effetto chimico soltanto nel primo caso.

Nel 1911, la parola "fotocatalisi" fu introdotta per la prima volta nella letteratura scientifica. Il termine venne utilizzato per indicare la decolorazione del blu di Prussia da parte dello ZnO sotto illuminazione fotocatalitica. Gli esperimenti successivi sull'utilizzo dello ZnO , come fotocatalizzatore per la riduzione di Ag^+ ad Ag sotto irraggiamento, furono ispirati da tali osservazioni.

In seguito, furono riscontrate delle ottime attività fotocatalitiche da parte del TiO_2 e Nb_2O_5 nella riduzione fotocatalitica di AgNO_3 ad Ag e di AuCl_3 ad Au . Nel 1938, invece, è stato studiato il TiO_2 come fotosensibilizzatore per sbiancare i coloranti in presenza di O_2 .

Tuttavia, l'interesse per la fotocatalisi rimase un hobby fino agli inizi degli anni 70' quando i fotocatalizzatori furono visti con una prospettiva diversa per due motivi. Il primo, la "crisi petrolifera" che spinse gli scienziati a cercare fonti alternative di energia ai combustibili fossili;

il secondo, l'impatto ambientale delle industrie che evidenziò la necessità di fonti energetiche rinnovabili.

Nel 1972 Fujishima e Honda registrarono la scissione dell'acqua sotto irradiazione di luce UV con produzione di H₂ in una cella fotoelettrochimica composta da un elettrodo di TiO₂ e un controelettrodo al platino [13].

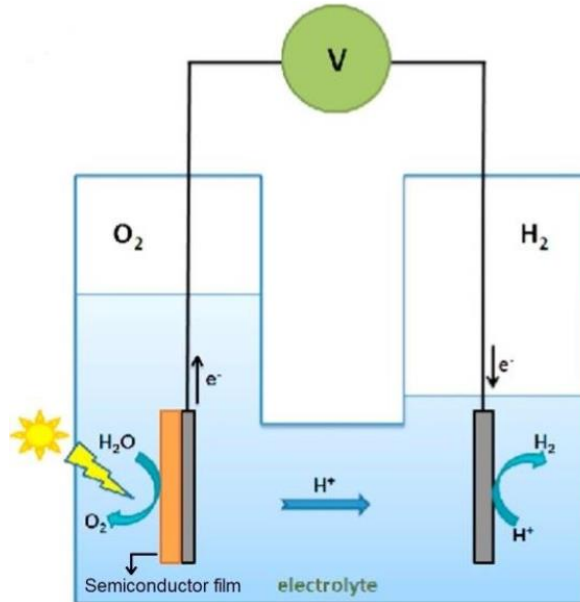


Figura 2.2: Cella fotoelettrochimica di scissione dell'acqua di Honda e Fujishima

La reazione complessiva della scissione dell'acqua è la seguente:



Tale reazione si verifica in due step, in primo luogo vengono generate le coppie di portatori di carica:



Se il potenziale redox è sufficientemente alto, le buche di potenziale sono in grado di ossidare l'acqua, mentre gli elettroni riducono gli ioni idrogeno:



Tali osservazioni misero in risalto le potenzialità derivanti dalla combinazione dell'elettrochimica e la fotocatalisi, ponendo le basi per la generazione della fotoelettrocatalisi (PEC).

All'inizio del XXI secolo la tecnologia della fotoelettrocatalisi è stata largamente approfondita, trovando impiego in numerose applicazioni ambientali come promettente alternativa per la degradazione degli EOP dalle acque reflue.

La PEC consente un processo di degradazione più versatile e automatizzato. Presenta, infatti, numerosi vantaggi quali: la migliore efficienza fotodegradativa sui reflui e una più rapida mineralizzazione dei residui farmaceutici. Tuttavia, essendo una tecnologia relativamente

nuova è stata utilizzata principalmente su delle acque reflue sintetiche in cui devono essere introdotti degli specifici elettroliti. Attualmente la fotocatalisi rimane, quindi, il processo più interessante poiché molto più idoneo al trattamento delle acque reflue reali [14].

2.2 Principi di base della fotocatalisi

I processi di fotocatalisi si basano sull'illuminazione di un fotocatalizzatore da parte di una fonte luminosa. Se i fotoni sono sufficientemente energetici (la loro energia è superiore al band gap del materiale) possono provocare il trasferimento di un elettrone (e^-) dalla banda di valenza a quella di conduzione del materiale, lasciando una buca (h^+) nella banda di valenza. Questo processo porta alla formazione dello stato di fotoeccitazione e alla generazione di una coppia elettrone-lacuna che consente al materiale di reagire con le specie adsorbite degradandole. L'elettrone eccitato viene utilizzato per ridurre un accettore, mentre la buca di potenziale viene utilizzata per ossidare le molecole donatrici (in genere acqua, da cui si produce un radicale ossidrilico che reagisce con la sostanza contaminante per decomporla in CO_2) [15]. Le reazioni redox generali che si verificano nella fotocatalisi sono:



Le reazioni fotocatalitiche possono essere classificate in base allo stato di aggregazione dei reagenti:

- *Fotocatalisi omogenea*: quando il fotocatalizzatore e il reagente si trovano nella stessa fase;
- *Fotocatalisi eterogenea*: quando il fotocatalizzatore e il reagente sono in fasi diverse.

I fotocatalizzatori sono dei materiali semiconduttori in grado di condurre elettricità a temperature basse e in presenza di luce. Il termine fotocatalizzatore è la combinazione di due parole: “foto”, che sta per fotone e “catalizzatore” che indica una sostanza in grado accelerare la cinetica di una reazione chimica modificando il meccanismo di reazione.

Il comportamento e le caratteristiche di un materiale sono influenzati dal band gap (E_g) del materiale stesso, ovvero dalla differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione. A tal proposito si distinguono tre tipi di materiali:

- Conduttori: $E_g < 1,0$ eV
- Semiconduttori: $1,5$ eV $< E_g < 3,0$ eV
- Isolanti: $E_g > 5,0$ eV

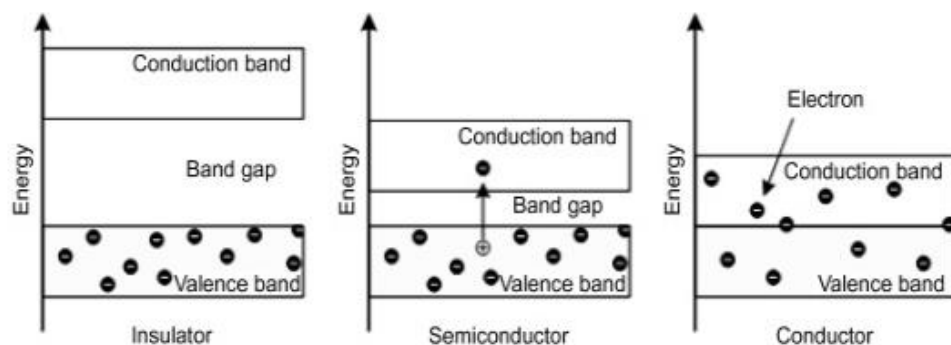


Figura 2.3: Band gap dei diversi materiali [16]

Quando i semiconduttori sono colpiti da una radiazione luminosa si genera la coppia $e^- - h^+$, precedentemente descritta, il cui destino dipende dalle posizioni relative delle bande di conduzione e di valenza del semiconduttore e dai livelli redox del contaminante.

Esistono, infatti, quattro differenti modi di interazione tra semiconduttore e contaminate:

- La riduzione del contaminante, si verifica quando il suo livello redox è inferiore alla banda di conduzione del semiconduttore;
- L'ossidazione del contaminante avviene quando il suo livello redox è superiore alla banda di valenza del semiconduttore;
- Si verificano sia ossidazione che riduzione quando il livello redox del contaminante è contemporaneamente inferiore alla banda di conduzione e superiore alla banda di valenza;
- Non è possibile né l'ossidazione né la riduzione quando il livello redox del contaminante è superiore alla banda di conduzione e inferiore alla banda di valenza.

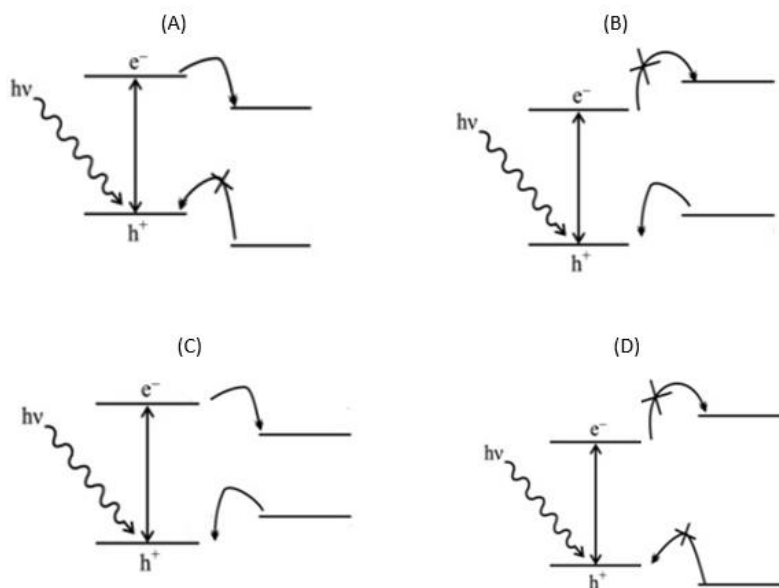


Figura 2.4: Diverse possibilità di reazione: (A) riduzione, (B) ossidazione, (C) reazione redox, (D) nessuna reazione [16]

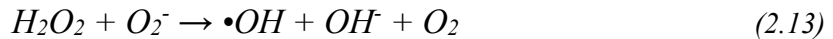
2.3 Applicazione della fotocatalisi alla degradazione degli inquinanti

Attualmente la fotocatalisi può avere diverse applicazioni. Studi recenti si sono soffermati sulla fotodegradazione di inquinanti emergenti. In particolare, grazie alla generazione della coppia elettrone-lacuna si ha la formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) sulla superficie del materiale semiconduttore utilizzato. In ambiente acquoso le reazioni coinvolte nella loro formazione sono:



Per la conservazione della carica nel materiale si verificano anche delle reazioni contrarie che includono gli elettroni:





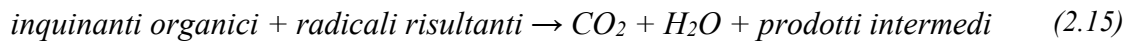
Questi radicali ($\cdot OH$) sono in grado di degradare gli inquinanti organici adsorbiti sulla superficie in seguito a reazioni di ossidoriduzione [17].

Il meccanismo alla base dei processi di ossidazione avanzata è l'attacco dei legami tra gli atomi di carbonio, presenti all'interno del contaminante, da parte dei radicali ossidrilici precedentemente generati:



Gli attacchi ripetuti alle catene carboniose producono un numero sempre maggiore di molecole organiche leggere. La reattività dei ROS diminuisce all'aumentare del peso molecolare della sostanza contaminata. Ciò tende a favorire l'accumulo di composti sempre più piccoli fino ad arrivare alla completa degradazione dei composti iniziali in CO_2 e H_2O .

La reazione complessiva può essere indicata come segue:



La fotodegradazione degli inquinanti attraverso il processo di fotocatalisi viene riassunta nei seguenti step [18]

1. trasferimento dei contaminanti organici dalla fase liquida alla superficie del fotocatalizzatore;
2. adsorbimento sul fotocatalizzatore;
3. reazione della sostanza con le specie reattive generate sulla superficie del catalizzatore in seguito all'esposizione alla luce;
4. desorbimento dei prodotti degradati;
5. rimozione dei prodotti dall'interfaccia.

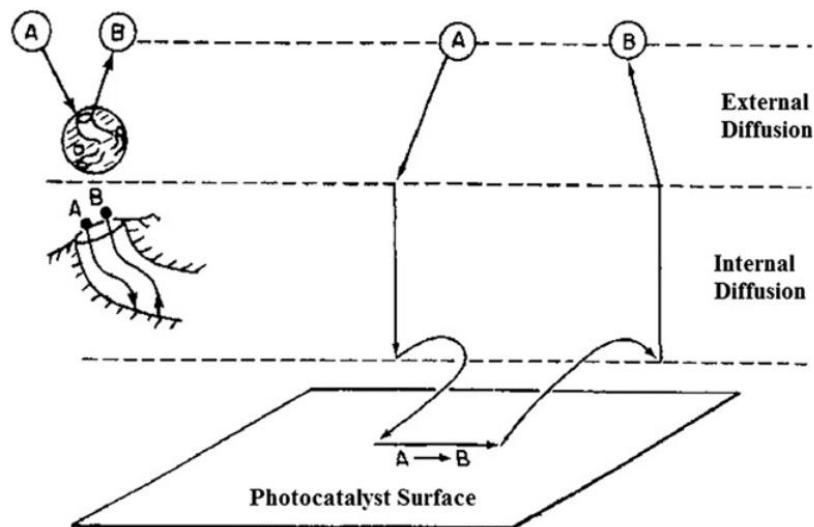


Figura 2.5: Step della fotocatalisi eterogenea [19]

Numerosi studi di fotodegradazione sono stati condotti su una classe particolare di inquinanti, i residui farmaceutici, tra cui l'ibuprofene, al fine di migliorare l'efficienza di purificazione delle acque reflue.

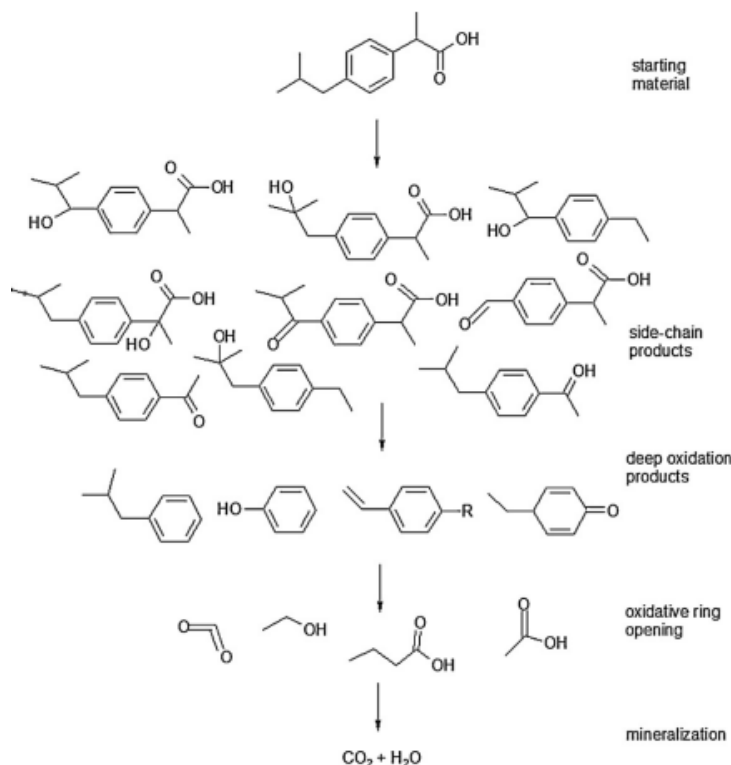


Figura 2.6: Meccanismo di degradazione dell'ibuprofene [20]

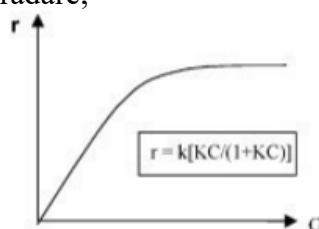
2.4 Parametri che influenzano la fotocatalisi

Il processo di degradazione fotocatalitica dipende da numerosi fattori legati sia alle proprietà intrinseche dei fotocatalizzatori stessi, sia alle condizioni operative in cui viene condotto il processo.

Le proprietà del fotocatalizzatore in grado di influenzare maggiormente l'efficienza fotocatalitica comprendono le proprietà strutturali e cristallografiche, le proprietà ottiche, tra cui un band gap ristretto e la capacità dei portatori liberi di carica di raggiungere la superficie del fotocatalizzatore andando ad innescare i processi di ossidoriduzione.

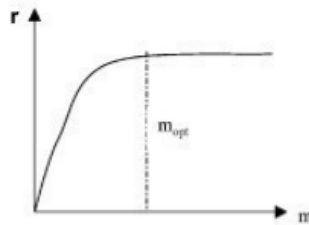
Le condizioni operative più influenti sulla velocità della reazione fotocatalitica includono [11]:

- *la concentrazione iniziale di inquinante*: il tasso di degradazione è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale di inquinante. La velocità fotodegradativa aumenta in funzione della concentrazione fino ad un valore limite che varia a seconda del composto organico da degradare;

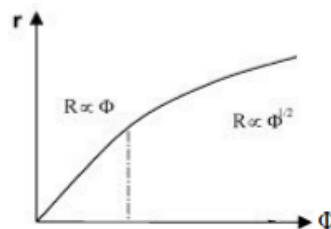


- *la concentrazione del fotocatalizzatore*: il tasso di degradazione aumenta all'aumentare della concentrazione del fotocatalizzatore poiché si hanno a disposizione un maggior

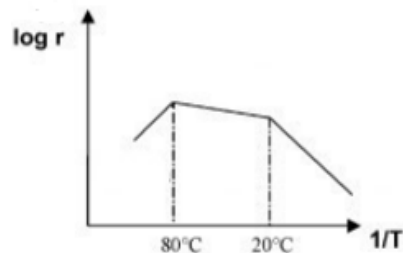
numero di siti attivi utili nella produzione delle specie ossidanti. Quando, però, la concentrazione diventa troppo elevata le particelle possono formare degli agglomerati (caratterizzati da un'area superficiale più bassa) che rendono la soluzione più torbida e limitano la dispersione della radiazione luminosa. Ciò fa sì che il numero di particelle illuminate adeguatamente non vari, per cui la velocità della reazione fotocatalitica rimane costante [21];



- *la velocità del flusso*: influenza il trasferimento di massa e il trasporto degli inquinanti alla superficie del catalizzatore. Aumentando il flusso si favorisce la turbolenza nel reattore migliorando il trasporto. Tuttavia, un flusso troppo elevato è responsabile della saturazione dei siti attivi;



- *pH*: influisce sulla carica superficiale del fotocatalizzatore controllando l'adsorbimento dei composti organici sulla sua superficie [21];
- *Temperatura*: è responsabile di un incremento di solubilità dell'ossigeno in acqua favorendo l'eliminazione degli elettroni e la formazione di gruppi ossidanti.



Altri parametri operativi rilevanti comprendono l'intensità e la lunghezza d'onda delle radiazioni.

La maggior parte degli inquinanti emergenti, degradati attraverso la fotocatalisi, seguono l'equazione cinetica di *Langmuir-Hinshelwood*:

$$\ln \left[\frac{C_0}{C} \right] = k_r k t \quad (2.16)$$

Dove:

- *t*: è la durata del processo di degradazione
- *C₀*: è la concentrazione iniziale di inquinante
- *C*: è la concentrazione finale di inquinante
- *k*: è la costante cinetica di adsorbimento dell'inquinante sulla superficie del catalizzatore
- *k_r*: è la velocità limite della reazione

2.5 Design del reattore

Un altro aspetto molto impattante sull'efficienza del processo è il design del reattore utilizzato. I reattori fotocatalitici per la degradazione degli inquinanti emergenti nelle acque reflue possono avere generalmente due configurazioni principali:

- reattori con particelle di fotocatalizzatore in sospensione (*reattori slurry-batch*);
- reattori continui con fotocatalizzatore immobilizzato su un supporto inerte (*reattori a letto fisso*).

La differenza principale tra queste due configurazioni è che la prima richiede un'ulteriore unità di separazione a valle, per il recupero delle particelle esauste; mentre la seconda consente un funzionamento in continuo.

Oltre ai parametri convenzionali di progettazione dei reattori, nei reattori fotocatalitici è fondamentale avere un'illuminazione efficiente. La distribuzione dei fotoni luminosi può seguire dei percorsi diretti o diffusi all'interno del reattore. Il percorso diretto indica che i fotocatalizzatori vengono attivati direttamente attraverso il contatto con i fotoni. Quando si hanno, invece, dei percorsi diffusi vengono inseriti nei fotoreattori vari deflettori di luce parabolici. I reattori con deflettori parabolici assistiti devono essere progettati in modo specifico per garantire il massimo volume illuminato, una pressione minima e una buona dispersione del catalizzatore, risultando poco vantaggiosi a causa degli elevati costi operativi [22]. Siccome l'efficienza della fotocatalisi dipende dal trasferimento dei contaminanti sulla superficie del fotocatalizzatore, la scelta ottimale ricade sul reattore slurry-batch, in cui i catalizzatori vengono applicati sottoforma di polveri sospese. I vantaggi principali legati al suo utilizzo sono: bassa pressione drop e buon trasferimento di massa degli inquinanti dalla fase liquida ai siti attivi. Il problema principale è il recupero del catalizzatore esausto. Per ottimizzare le prestazioni dei reattori a letto fisso, invece, i fotocatalizzatori vengono integrati in una membrana generando dei sistemi ibridi che prendono il nome di "reattore fotocatalitico a membrana" [22].

In *Figura 2.7* viene mostrata la soluzione impiantistica adottata per l'applicazione di fotodegradazione di ibuprofene trattata nel nostro lavoro.

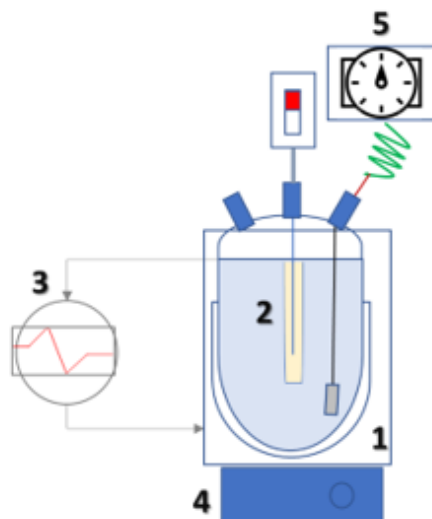


Figura 2.7: Schema del sistema di reazione: 1 Reattore batch, 2 lampada, 3 ultra-termostato, 4 piastre di agitazione, 5 regolatore digitale a flussometro

Il reattore è costituito da un sistema batch in vetro dotato di una lampada coassiale, un distributore d'aria, una termocoppia e un coperchio a tre colli. La descrizione dettagliata delle prove fotocatalitiche svolte e del reattore utilizzato è riportata nel *paragrafo 4.8*.

3 Ossido di Cerio (IV)

Nel capitolo seguente viene fornita una panoramica sui fotocatalizzatori costituiti da ossidi metallici; valutando nel dettaglio le proprietà, i metodi di sintesi e le tecniche di drogaggio dell'ossido di cerio (IV).

Negli ultimi 30 anni, la ricerca e le applicazioni fotocatalitiche si sono focalizzate principalmente sull'ossido di titanio. Tra le caratteristiche principali che hanno permesso alla TiO_2 di distinguersi tra i possibili semiconduttori ci sono: il basso costo, la bassa tossicità e l'elevata stabilità. Tuttavia, il basso assorbimento dello spettro solare e la rapida velocità di ricombinazione delle coppie e^-/h^+ hanno suscitato un crescente interesse verso la definizione di nuove formulazioni catalitiche.

Attualmente la comunità scientifica sta studiando nuovi fotocatalizzatori attivi nella gamma del visibile [23], in grado di soddisfare i seguenti requisiti:

- elevata attività alla luce solare;
- stabilità alla fotocorrosione;
- inerzia chimica e biologica;
- basso costo.

La fotoattività alla luce solare sembra essere una strategia economicamente molto vantaggiosa poiché consente l'utilizzo di reattori solari in cui possono essere evitate le perdite di energia associate alla produzione, il trasporto e l'alimentazione delle lampade UV [24].

Per le applicazioni di fotodegradazione catalitica dell'ibuprofene la maggior parte delle soluzioni proposte in letteratura si basano su dei catalizzatori molto difficili da progettare, utilizzati in condizioni di reazione estreme (ad esempio in presenza di lampade UV molto potenti, in sistemi di reazione altamente concentrati [25]). La sfida è quella di progettare e sintetizzare dei catalizzatori semplici, ad alte prestazioni e poco costosi in grado di ottimizzare la degradazione dell'ibuprofene sotto l'irradiazione della luce visibile. In questo senso, nel nostro lavoro sono stati valutate dei catalizzatori alternativi a base di ceria pura e drogata con ferro.

La scelta dell'ossido di cerio è legata ad un buon compromesso tra reattività, costo, stabilità fotochimica e biocompatibilità delle nanoparticelle di CeO_2 [26].

3.1 Struttura e Proprietà

Il cerio (numero atomico 58) appartiene al gruppo dei lantanidi o elementi terrestri rari, anche se paradossalmente è abbastanza abbondante nella crosta terrestre (circa lo 0,0046% in peso) con livelli che si avvicinano ai metalli industriali come Ni, Cu e Zn. È il primo elemento della tavola periodica a possedere un elettrone allo stato fondamentale in un orbitale 4f, responsabile del suo potente comportamento redox. La sua configurazione elettronica risulta essere $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$. Gli orbitali 4f e 6s sono caratterizzati da livelli energetici molto vicini per cui consentono agli elettroni una loro occupazione variabile, garantendo l'esistenza di due diversi tipi di ossido di cerio: CeO_2 e Ce_2O_3 [27].

Il CeO_2 è un materiale semiconduttore di tipo n. Dal punto di vista della struttura cristallina presenta la struttura cubica a facce centrate (fcc) tipica della fluorite, in cui ogni catione cerio è coordinato dagli otto ioni ossigeno più vicini, mentre ogni catione ossigeno è coordinato da quattro cationi cerio adiacenti. La cella unitaria completa (Ce_4O_8) misura 5,1 Å. La dimensione dei cristalliti varia a seconda dei metodi di sintesi utilizzati per ottenere il catalizzatore. Tale

dimensione viene solitamente determinata mediante l'analisi del diffrattogramma a raggi X e attraverso l'uso dell'equazione di Scherrer (equazione 4.6).

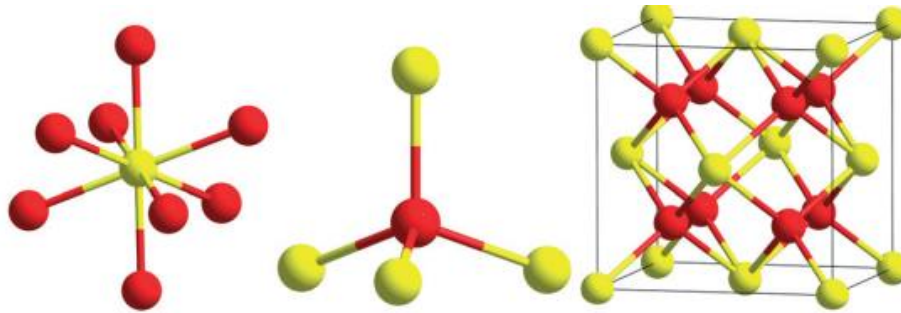
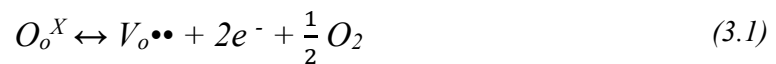


Figura 3.1: Struttura cristallografica dell'ossido di cerio (IV) [27]

3.1.1 Vacanze di ossigeno

Una delle caratteristiche più intriganti dell'ossido di cerio è la possibilità di autodoping con la conseguente generazione delle vacanze di ossigeno. Le vacanze rappresentano dei difetti puntuali dovuti all'assenza nel reticolo cristallino di uno o più atomi di ossigeno.

Il cerio è un materiale che esiste sia allo stato trivalente (Ce^{3+}) sia allo stato tetravalente (Ce^{4+}), il processo di formazione delle vacanze è legato proprio alla conversione reversibile degli ioni Ce^{4+} in Ce^{3+} . La reazione coinvolta nella formazione delle vacanze è la seguente [17]:



Dove:

- O_o^X : indica gli ioni ossido nel reticolo;
- $V_o^{\bullet\bullet}$: rappresenta un posto vacante di ossigeno doppiamente carico;
- e^- : indica un elettrone nella banda di conduzione.

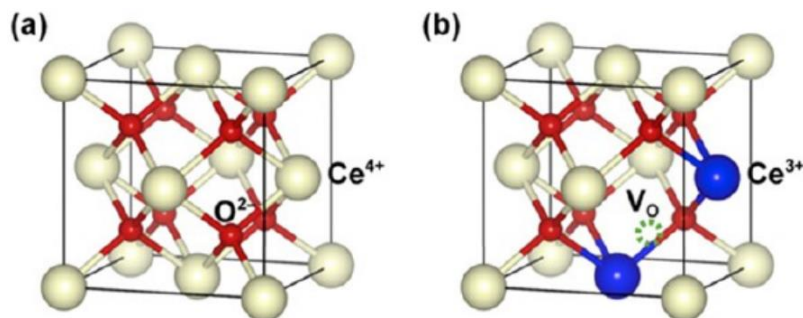


Figura 3.2: (a) Struttura cristallina ideale della CeO_2 (b) Struttura cristallina della CeO_2 in presenza di un posto vacante di ossigeno [28]

Le vacanze di ossigeno sono molto interessanti per incrementare le prestazioni fotocatalitiche non solo perché estendono il bordo di assorbimento del materiale semiconduttore, ma anche perché possono intrappolare gli elettroni nella banda di conduzione ritardando i tassi di ricombinazione elettrone-lacuna e aumentando l'efficienza di separazione dei portatori di carica fotogenerati. Sulla superficie del catalizzatore, tali difetti sono in grado di promuovere l'assorbimento di O_2 atmosferico che viene poi utilizzato per generare i radicali ossidrilici. Rispetto ai normali adsorbenti le vacanze di ossigeno generano dei legami molto più forti con gli inquinanti da degradare, garantendo una maggiore stabilità al materiale e proteggendo le particelle dalla sinterizzazione.

Sebbene da un lato una maggiore concentrazione di ioni Ce^{3+} garantisce la formazione di un maggior numero di vacanze, dall'altro una maggiore concentrazione di Ce^{4+} permette di avere un fotocatalizzatore con un band gap ristretto. Méndez-Salazar e altri ricercatori hanno dimostrato che esiste una concentrazione ottimale di Ce^{3+} oltre il quale l'attività fotocatalitica per la degradazione e la mineralizzazione del fenolo diminuisce [29].

Il rapporto $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ dipende dalle proprietà strutturali e morfologiche delle nanoparticelle di CeO_2 per cui il suo valore può essere regolato attraverso il protocollo di sintesi e attraverso l'aggiunta di atomi droganti nel reticolo.

3.1.2 Band gap

Il band gap (o gap energetico medio) è la differenza di energia tra il punto più basso della banda di conduzione e quello più alto della banda di valenza del materiale. I limiti delle due bande prendono il nome di "bordi di banda".

Nella CeO_2 la parte inferiore della banda di conduzione (CB) è caratterizzata da un potenziale di circa -0,4 eV rispetto al normale elettrodo a idrogeno (NHE), mentre il potenziale della parte superiore della banda di valenza (VB) è di circa +2,5 eV. Quindi, in generale il gap energetico medio è di circa 2,8-3,1 eV e il valore esatto varia a seconda della via di sintesi utilizzata [18]. Tale band gap è abbastanza ampio e non è molto efficiente per la fotoattività alla luce solare. Nonostante ciò, rispetto al TiO_2 lo spettro di assorbimento del CeO_2 è spostato di 80 nm verso la regione del visibile.

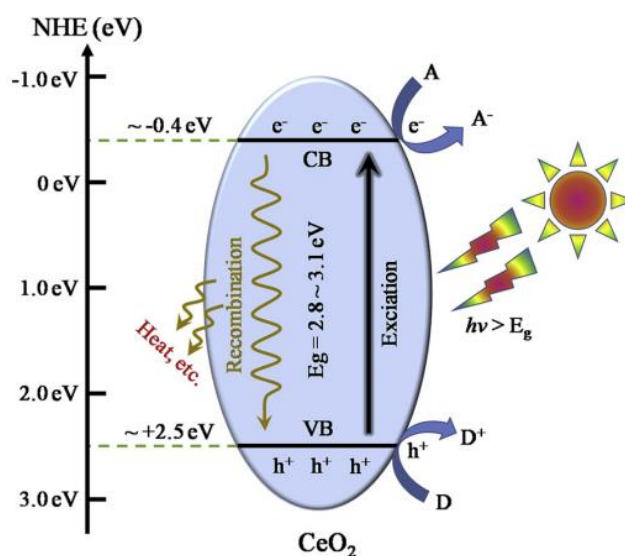


Figura 3.3: Band gap della CeO_2 [18]

Come indicato nella *sezione 2.2*, quando il CeO_2 è colpito da una radiazione luminosa con lunghezza d'onda (λ) maggiore del gap energetico medio, un elettrone si eccita saltando dalla VB alla CB lasciando una buca (h^+) nella banda di valenza e generando lo stato di fotoeccitazione.

3.1.3 Dimensione e morfologia delle particelle

La dimensione è un altro parametro critico nel determinare la reattività e le prestazioni fotocatalitiche delle particelle di CeO_2 . In particolare, al diminuire della dimensione si ha una riduzione del rilascio e del riassorbimento dell'ossigeno favorendo la produzione di radicali. Inoltre, nelle nanostrutture diminuisce l'energia superficiale per cui le nanoparticelle tenderanno ad avere un'elevata stabilità [30]. Un'altra importante peculiarità delle

nanoparticelle è l'elevata mobilità delle vacanze di ossigeno in superficie. Infatti, dalle ricerche condotte da Hailstone e altri studiosi [27] è emerso un sistematico incremento della capacità di accumulo dell'ossigeno (OSC) nel reticolo al diminuire delle dimensioni.

Per i motivi appena elencati sono state utilizzate delle procedure di sintesi che consentono un controllo molto stringente sulla distribuzione granulometrica delle particelle, garantendo l'ottenimento dell'ossido di cerio con dimensioni nell'ordine della nanoscala.

L'attività catalitica della ceria dipende fortemente non solo dalle dimensioni ma anche dalla morfologia. Le diverse forme di CeO_2 sono caratterizzate da diversi piani reticolari esposti. Le nanoparticelle sono spesso presenti in forma ottaedrica tronca e il loro piano reticolare più stabile è $\{111\}$ grazie alla minimizzazione dell'energia superficiale. Le particelle sotto forma di nanoroads hanno come piano reticolare più esposto $\{110\}$ mentre i nanocubi $\{100\}$.

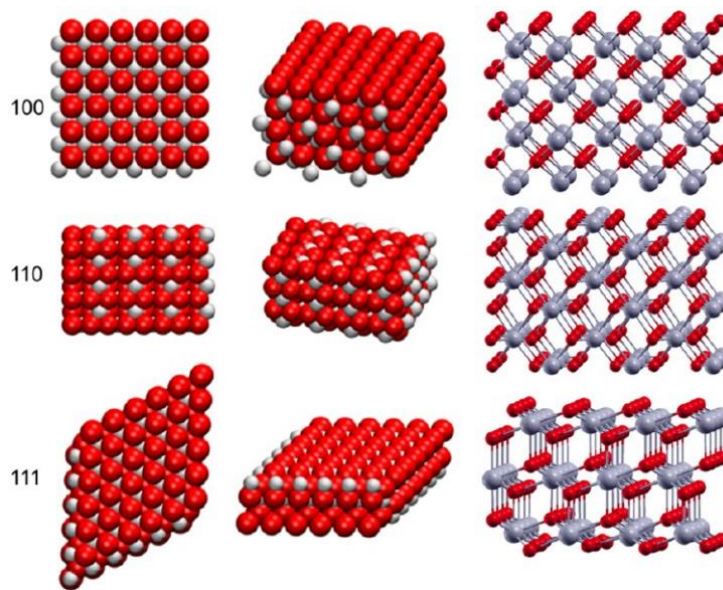


Figura 3.4: Rappresentazioni dei piani reticolari della CeO_2 $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ [28]

La stabilità delle diverse facce è nell'ordine $\{111\} > \{110\} > \{100\}$. Dal punto di vista dell'energia di formazione delle vacanze la faccia $\{111\}$ è contraddistinta da un dispendio energetico più alto.

Questi aspetti evidenziano, quindi, un forte legame tra l'attività catalitica e la forma della ceria. Dalle caratterizzazioni condotte è stata riscontrata una fotoattività massima nei nanorods e minima negli ottaedri [17].

3.2 Modifica della CeO_2 per migliorare la fotoattività alla luce visibile

Esistono diverse strategie in grado di modificare le proprietà strutturali, elettroniche e ottiche dei catalizzatori a base di CeO_2 . Queste tecniche hanno inevitabilmente un impatto irreversibile sul comportamento dell'ossido di cerio nei confronti della fotocatalisi. Di seguito sono riportate e descritte le soluzioni principali.

3.2.1 Deposizione di metalli nobili sul CeO_2

La deposizione di metalli nobili (Au, Ag, ecc.) sulla superficie delle nanoparticelle di CeO_2 rappresenta una soluzione intrigante per l'incremento della fotoattività a causa della risonanza plasmonica di superficie localizzata (LSPR) tipica delle nanoparticelle del metallo nobile [18].

Le radiazioni luminose per via della LSPR mostrano delle forti interazioni con i metalli nobili depositati sul materiale semiconduttore. I fotoni della luce visibile eccitano gli elettroni dei metalli che si trasferiscono immediatamente dalle particelle metalliche al CB del CeO₂. Gli elettroni fotoindotti migrati sono in grado di reagire con l'O₂ disciolto nell'atmosfera generando •O₂⁻ e altri radicali ossidativi. Contemporaneamente, i metalli nobili con carenza di elettroni riescono ad ossidare direttamente gli inquinanti organici, degradandoli. Durante tali tecniche si inibisce la ricombinazione delle coppie e⁻/h⁺ potenziando le proprietà fotocatalitiche.

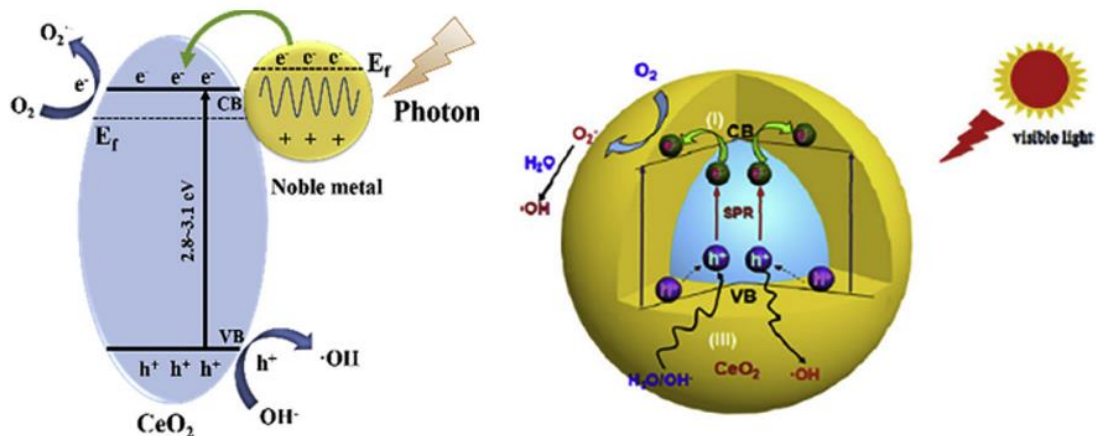


Figura 3.5: Meccanismo fotodegradativo della CeO₂ con deposizione di metalli nobili [18]

Dalle ricerche bibliografiche [77] è emerso che per fornire un maggior numero di siti attivi disponibili ed evitare l'aggregazione delle nanoparticelle dei metalli nobili depositati, queste devono essere sintetizzate sotto forma di sfere 3D rendendo tali tecniche molto complesse.

3.2.2 Accoppiamento della CeO₂ con altri nanomateriali

La formazione di etero-giunzioni utilizzate per incorporare il CeO₂ con due o più nanomateriali è considerata un'altra strategia molto promettente per incrementare la fotoattività. Il CeO₂ è spesso combinato con altri materiali semiconduttori al fine di migliorare le caratteristiche degradative attraverso degli effetti sinergici tra i diversi nanomateriali. Questi effetti producono un'eccellente stabilità, un'efficiente separazione delle cariche e un miglior utilizzo della luce visibile. In generale, si possono distinguere quattro tipi di etero-giunzioni:

1. L'etero-giunzione semiconduttore-semiconduttore;
2. L'etero-giunzione semiconduttore-metallo;
3. L'etero-giunzione semiconduttore-gruppo di carbonio;
4. L'etero-giunzione multicomponente.

L'etero-giunzione più comune viene utilizzata per l'accoppiamento di due o più semiconduttori appropriati in modo da determinare un allineamento delle bande che porta alla migrazione delle cariche e alla creazione di un campo elettrico. Questo aspetto consente un prolungamento della vita di elettroni e buche precedentemente fotogenerati [17].

Il confronto delle posizioni assunte dalla banda di conduzione e la banda di valenza dei semiconduttori appaiati ci consente di ottenere un'ulteriore divisione delle etero-giunzioni semiconduttore-semiconduttore:

- a gap a cavallo (tipo I)
- a gap sfalsato (tipo II)
- a gap interrotto (tipo III)

Le etero-giunzioni che coinvolgono il CeO_2 , in genere, sono quelle di tipo II e comprendono ad esempio gli accoppiamenti $\text{CeO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ e CeO_2/CuO [15]. Come illustrano nella *Figura 3.6 (a)*, gli elettroni fotoindotti vengono trasferiti alla banda di conduzione meno negativa e le buche alla banda di valenza meno positiva riducendo il loro potere redox. Questo porta ad un accumulo delle vacanze di ossigeno che può inibire la fotocatalisi. Oltre agli appaiamenti convenzionali il CeO_2 può formare anche un'etero-giunzione a schema Z formata da due semiconduttori a bande sfalsate (tipo II) e una coppia accettore/donatore di elettroni. Nello schema Z i portatori di carica fotoindotti seguono un pathway diverso (*Figura 3.6 (b)*). Le buche rimangono nella banda di valenza del CeO_2 mentre gli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore appaiato, in questo modo la coppia elettrone-lacuna è in grado di conservare il suo potenziale [17].

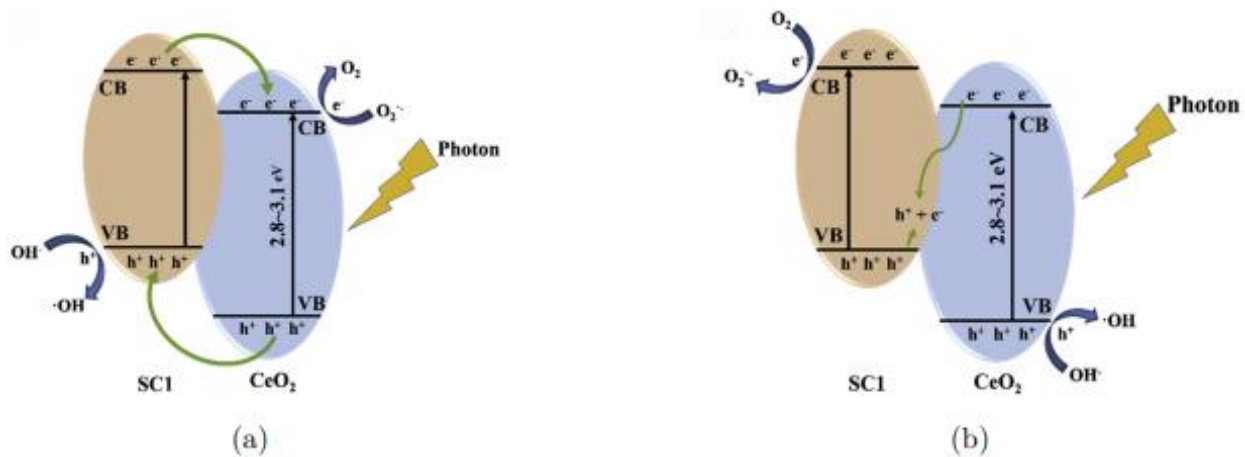


Figura 3.6: (a) Eterogiunzione di tipo II; (b) eterogiunzione a schema Z [18]

L'efficienza fotocatalitica dei materiali compositi dipende da una vasta gamma di parametri difficili da gestire: la concentrazione dei materiali appaiati, il metodo di appaiamento utilizzato, ma soprattutto, l'immobilizzazione del composito. I materiali compositi di CeO_2 , inoltre, anche se sono caratterizzati da una maggiore attività alla luce solare per via della riduzione del bandgap, non sono in grado di mineralizzare completamente gli inquinanti [17]. I motivi appena citati sono gli aspetti principali che limitano l'utilizzo delle eterogiunzioni.

3.2.3 Drogaggio del reticolo

La soluzione principale adottata per migliorare l'attività fotocatalitica dell'ossido di cerio alla luce visibile è rappresentata dal drogaggio del reticolo. Il drogaggio (o dopaggio) si basa sulla sostituzione degli ioni Ce^{4+} con un catione diverso, in modo tale da modificare le proprietà elettriche e aumentare la capacità di fotoassorbimento del fotocatalizzatore [18],[31]. Siccome i fotocatalizzatori sono semiconduttori costituiti da reticoli cristallini il cui numero di coordinazione è 4 (sono formati da atomi con 4 elettroni di valenza), il drogaggio può essere di due tipi:

- **Tipo n:** vengono aggiunti al reticolo eteroatomi con cinque elettroni di valenza. Quattro di essi si inseriscono nel reticolo formando legami covalenti, mentre, un elettrone rimane libero di muoversi. Il semiconduttore possiede, quindi, all'interno del proprio reticolo degli elettroni liberi che hanno una banda di energia discreta che si trova appena al di sotto della CB. In questo caso basta un piccolo quantitativo di energia per far saltare gli elettroni nella banda di conduzione;
- **Tipo p:** vengono aggiunti al reticolo eteroatomi con tre elettroni di valenza. Tutti e tre gli elettroni si inseriscono nel reticolo formando legami covalenti, ma la presenza di un elettrone in meno porta alla formazione di una lacuna elettronica. Per neutralizzare la

carica, la lacuna preleva un elettrone dagli atomi adiacenti. In questo caso il drogaggio genera livelli energetici vuoti nella banda di valenza.

Esistono diverse modalità per ottenere il CeO_2 drogato: l'autodrogaggio, il drogaggio non metallico e il drogaggio metallico [32]. Di seguito viene riportata una breve descrizione per ciascuna modalità.

- **Autodrogaggio**

L'autodrogaggio si basa sull'introduzione di difetti intrinseci associati alla conversione reversibile degli ioni Ce^{4+} in Ce^{3+} con formazione delle vacanze di ossigeno [33]. I livelli energetici dei difetti si trovano al di sotto del valore minimo della banda di conduzione, per cui il bandgap del materiale semiconduttore può essere fortemente ridotto. Di conseguenza l'autodrogaggio appare un metodo efficace per estendere le proprietà di assorbimento e quindi le proprietà fotocatalitiche sotto l'irradiazione della luce visibile [33]. Nonostante questi vantaggi, ci sono delle limitazioni legate all'instabilità delle specie Ce^{3+} a causa dell'alta reattività con l'ossigeno.

- **Drogaggio con elementi non metallici**

Di solito, l'introduzione di elementi non metallici (i più comuni sono F, S, C, P, B, I, Cl, Br, N [34]) nel reticolo cristallino porta alla formazione di una nuova banda di valenza con un livello energetico leggermente più elevato rispetto alla banda originale. Questo effetto è legato alla formazione di stati delocalizzati generati per ibridazione degli orbitali p dell'elemento non metallico con gli orbitali 2p dell'ossigeno.

Il drogaggio con fluoro determina una riduzione delle dimensioni delle particelle e la formazione di nanocubi di CeO_2 con più piani reticolari esposti.

Il drogaggio con zolfo, invece, può migliorare l'adsorbimento di specie tossiche quali l'arancio di metile [35].

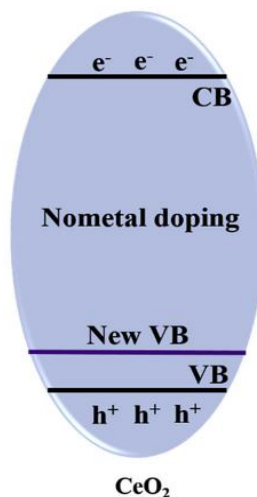


Figura 3.7: Banda elettronica della CeO_2 drogata con un elemento non metallico [18]

- **Drogaggio con elementi metallici**

Nel drogaggio della ceria con metalli, uno ione metallico viene introdotto nella struttura cristallina del semiconduttore, abbassando in maniera significativa il bandgap per la fotoeccitazione e, inoltre, può ridurre simultaneamente il tasso di ricombinazione della coppia

e^-/h^+ . Gli elementi metallici principali per il drogaggio dell'ossido di cerio comprendono Fe, W, Cr, Ru, V, Mo, Nb, Au, Pt, Pd, Ag, Sb, Co, Mn, Ni, Zn e Zr [34]. I metalli di transizione sono particolarmente interessanti perché possono creare dei difetti specifici nel bandgap o introdurre nuovi livelli energetici al suo interno.

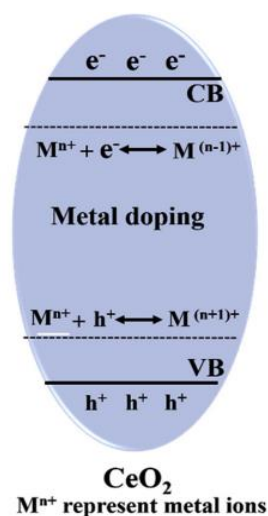


Figura 3.8: Banda elettronica della CeO_2 drogata con un metallo [18]

Per valutare la fattibilità di un drogaggio bisogna valutare la dimensione dei cationi droganti e le geometrie di coordinazione strutturali dell'ossido puro. Nel nostro lavoro di tesi l'elemento scelto per il drogaggio del CeO_2 utilizzato per la fotodegradazione dell'ibuprofene è il ferro. I motivi che ci hanno spinto a fare questa scelta sono la sua compatibilità ambientale, l'abbondanza e il basso costo [36]. Inoltre, l'introduzione di ioni trivalenti come il Fe^{3+} (responsabili di un drogaggio di tipo p) diminuisce l'energia di attivazione del rilascio di ossigeno, garantendo una razionale ingegnerizzazione dei difetti.

È importante sottolineare che l'introduzione di elementi di drogaggio non garantisce, sempre, un miglioramento delle proprietà fotocatalitiche. Affinché ciò si verifichi gli elementi devono essere distribuiti in modo uniforme nel materiale. In alcuni casi i cationi sostitutivi possono formare grandi agglomerati che agiscono come centri di ricombinazione. La struttura della banda elettronica dei catalizzatori drogati deve essere, inoltre, compatibile con la formazione delle specie ossidanti. Se il valore assoluto del potenziale dei livelli di drogaggio è inferiore al potenziale redox delle specie reattive, la loro formazione sarà impossibile. Spesso, gli elementi di drogaggio sono anche responsabili della generazione di difetti reticolari andando a compromettere la struttura cristallina delle particelle [37]. La scelta della via di sintesi utilizzata per l'ottenimento dei catalizzatori a base di ceria pura e drogata diventa, quindi, fondamentale.

3.3 Metodi di sintesi della CeO_2 – sintesi in micelle inverse

Il metodo di sintesi ha un impatto significativo sulle proprietà chimico-fisiche dei nanocatalizzatori. Come riassunto in precedenza, da esso dipende anche l'inclusione nel reticolo della ceria di eteroatomi di ferro e il loro effettivo ruolo nell'attività fotocatalitica.

L'ossido di cerio può essere sintetizzato seguendo numerosi processi che comprendono: metodi idrotermali, metodi di combustione in soluzione, metodi mecanochimici, metodi sol-gel, sintesi elettrochimica, sintesi solvotermale, metodi di precipitazione utilizzando diversi agenti precipitanti, ecc. La maggior parte di tali procedure può essere utilizzata per la fabbricazione non solo di ceria pura ma anche di ceria drogata [38].

Attualmente numerosi studi [39] focalizzano la loro attenzione sulla sintesi di nanoparticelle di CeO_2 con il metodo della precipitazione. Tale tecnica consente di ottenere delle polveri di ossido metallico mediante l'aggiunta di un agente precipitante in una soluzione sovrassatura di ioni metallici. In genere, il cerio viene introdotto in soluzione sciogliendo il nitrato di cerio esaidrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in acqua. La dissoluzione segue la seguente reazione:



La precipitazione avviene spontaneamente quando il pH della soluzione raggiunge un valore prossimo a 10,4. In realtà, attraverso l'aggiunta di un agente precipitante, quale l'ammoniaca, si riesce ad accelerare il processo di precipitazione delle nanoparticelle di CeO_2 .

La precipitazione in un mezzo acquoso è una tecnica comunemente utilizzata per sintetizzare dei materiali solidi da una soluzione, sfruttando una reazione in fase liquida. I precipitati possono essere costituiti sia da particelle cristalline che amorfe. Essendo una procedura molto semplice da realizzare è ampiamente utilizzata dai ricercatori per sintetizzare la nanoceria. Lo svantaggio principale è la difficoltà nel controllare la morfologia e le dimensioni delle particelle a causa della natura discontinua dei precipitati che si formano durante la reazione.

Per fronteggiare tale problema, in questo lavoro è stato sviluppato e ottimizzato un protocollo di sintesi versatile e affidabile, basato sulla precipitazione assistita da micelle inverse [40].

Questa tecnica sfrutta la presenza di un piccolo nucleo acquoso in cui avviene la reazione per ottenere delle particelle di CeO_2 con un'elevata omogeneità. Le dimensioni ridotte dei microreattori micellari, infatti, garantiscono una miscelazione su scala atomica promuovendo un controllo stringente sulla struttura cristallina delle nanoparticelle e l'inclusione del drogante nel reticolo dell'ossido. La dimensione e la forma dei domini micellari, e quindi la nucleazione dei cristalli, viene regolata variando il rapporto tra le fasi liquide (organiche e inorganiche) e scegliendo il tensioattivo adatto si in termini di tipo che di quantità [41].

3.3.1 Principio della sintesi in micelle inverse

Le microemulsioni sono miscele trasparenti, omogenee e termodinamicamente stabili di due liquidi immiscibili, uno polare come l'acqua e l'altro apolare come un olio inorganico, stabilizzati da tensioattivi. Per essere stabili dal punto di vista chimico, molte volte, richiedono anche l'aggiunta di co-surfattanti alcolici. Le microemulsioni possono essere sia dispersioni di acqua in olio (w/o) che di olio in acqua (o/w), dove il secondo componente indica la fase continua della soluzione. Le dimensioni strutturali tipiche delle microemulsioni sono dell'ordine di 2-50 nm, molto più piccole della lunghezza d'onda della luce, il che spiega l'origine della loro trasparenza [42].

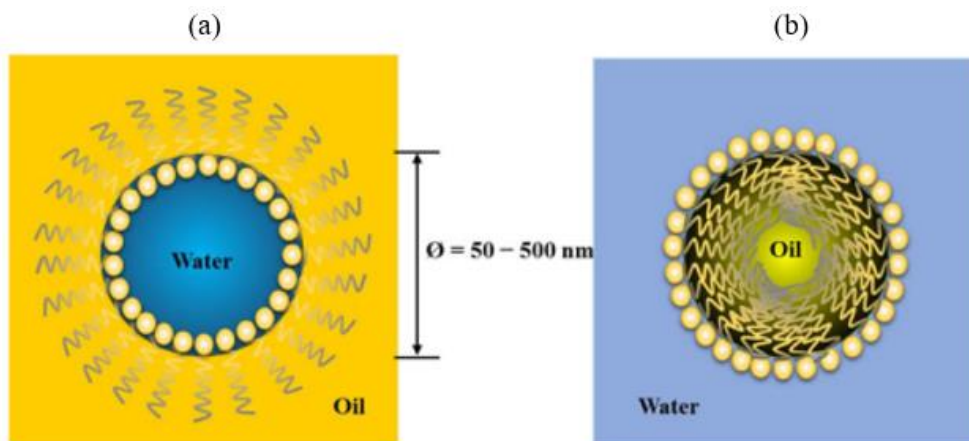


Figura 3.9: (a) Microemulsione w/o, (b) microemulsione o/w [42]

La formazione delle micelle all'interno di una microemulsione si basa sulla particolare capacità del tensioattivo di essere adsorbito spontaneamente all'interfaccia libera tra olio e acqua. Tale proprietà è associata alla sua struttura anfifilica: i tensioattivi sono delle sostanze caratterizzate da una struttura molecolare composta da una testa idrofila e da una coda idrofoba. Essi svolgono un ruolo fondamentale nei processi di sintesi, in quanto vanno a generare una gabbia che blocca la crescita dei cristalliti controllando le dimensioni, la polidispersità, la morfologia, l'area superficiale e le proprietà chimico-fisiche delle particelle.

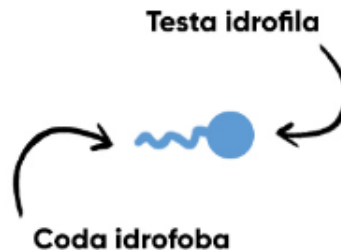


Figura 3.10: Rappresentazione grafica del tensioattivo

Oltre ad una certa concentrazione, detta "concentrazione critica micellare", la testa idrofila delle molecole di tensioattivo si orienta nella fase polare della microemulsione, mentre la coda idrofoba nella fase apolare formando, appunto, delle strutture che prendono il nome di micelle

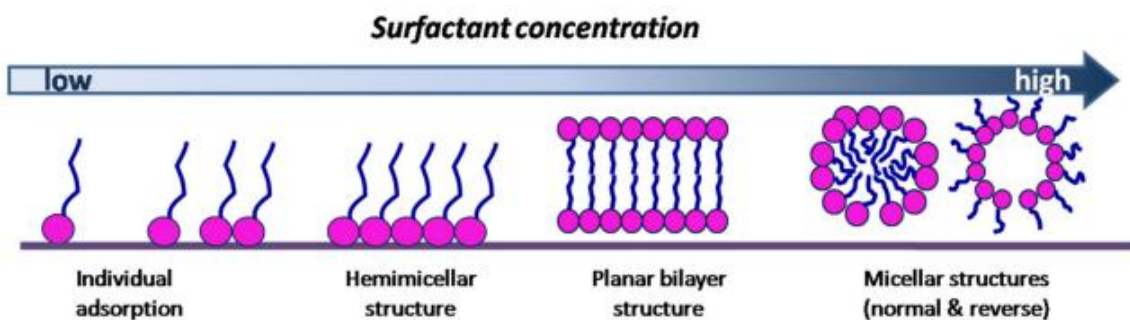


Figura 3.11: Influenza della concentrazione sulla disposizione dei tensioattivi all'interfaccia acqua/olio (w/o) [43]

Per le sintesi della ceria di nostro interesse sono state utilizzate delle micelle inverse caratterizzate da un core micellare costituito da acqua, disperse all'interno di una fase continua di cicloesano. La polarità del nucleo micellare viene stabilizzata aggiungendo in soluzione un alcol appropriato (1-butanolo). La scelta delle micelle inverse viene motivata dalla possibilità di condurre la reazione nelle goccioline disperse piuttosto che nella fase continua, garantendo un controllo specifico sulla crescita dei cristalli. Ogni micella, infatti, agisce come un sito di nucleazione separato dagli altri. In queste condizioni la cinetica di reazione tende ad essere più lenta rispetto alle reazioni convenzionali condotte nel bulk, poiché lo step controllante del processo è influenzato dalla diffusione e dalla fusione delle micelle tra di loro.

In degli studi [38] sono stati valutati nel dettaglio due diversi meccanismi per lo scambio di materiale tra le micelle:

- "water channel mechanism": in cui lo scambio avviene attraverso un canale transitorio che si forma tra le due micelle
- "Droplet exchange mechanism": in cui lo scambio avviene grazie alla coalescenza delle micelle che collidono tra di loro.

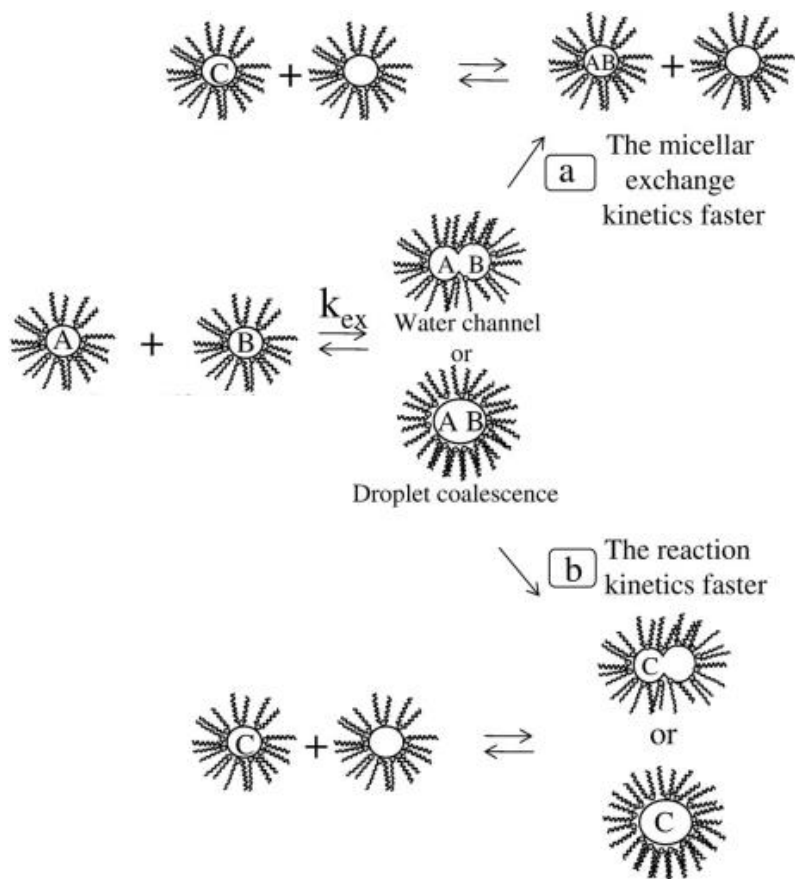


Figura 3.12: Meccanismo di reazione nelle microemulsioni [38]

3.3.2 Fattori che influenzano la sintesi

Esistono numerosi fattori in grado di influenzare i processi di sintesi in micelle inverse.

Essendo dei metodi assistiti da tensioattivi, le caratteristiche dei surfattanti utilizzati giocano un ruolo cruciale. Le proprietà più influenti sono [44]:

- Le proprietà di carica del tensioattivo

A seconda della carica questi possono agire come agenti stabilizzanti o disperdenti controllando la dimensione delle nanoparticelle e riducendo al minimo l'agglomerazione. I tensioattivi non ionici agiscono come agenti disperdenti, favorendo una distribuzione uniforme dei cristalli, un maggior numero di siti attivi disponibili e migliorando il trasporto degli elettroni.

I tensioattivi ionici favoriscono lo sviluppo dei cristalli in una direzione specifica a causa dell'interazione tensioattivo-cristallo. Vanno ad influenzare anche l'efficienza fotocatalitica a causa dell'incremento dell'area superficiale. I surfattanti più comunemente utilizzati a questo scopo sono quelli cationici.

- La lunghezza del gruppo idrofobico del tensioattivo

Le code idrofobiche dei tensioattivi contengono principalmente gruppi funzionali eteroatomici con delle cariche superficiali che minimizzano l'aggregazione delle particelle a causa della carica repulsiva. La lunghezza delle code va ad influire, quindi, sulle forze di Van Der Waals tra le catene adiacenti modificando la direzione di crescita del cristallo durante la sintesi. In presenza di lunghe catene alchiliche si hanno dei forti legami ad idrogeno tra di esse, generando una struttura bilayer compatta che limita la penetrazione degli atomi rendendo la nucleazione laterale dei cristalli quasi impossibile.

- La forma del tensioattivo

La forma del tensioattivo caratterizza la struttura del cristallo, in quanto i surfattanti rappresentano degli ostacoli sterici durante la sintesi. Ovviamente un tensioattivo molto piccolo facilita la formazione di nanoparticelle con cristalliti di piccole dimensioni e con una dimensione dei pori ridotta.

- Il gruppo funzionale della testa polare del tensioattivo

Anche i gruppi funzionali sono fattori molto influenti sulla morfologia dei cristalli. I gruppi amminici, ad esempio, possono formare una forte coordinazione con gli ioni positivi nel cristallo, andando a generare delle nanoparticelle ben strutturate.

- La concentrazione di tensioattivo

La concentrazione di tensioattivo va a modificare la densità e la viscosità della soluzione in cui avviene la sintesi. È stato riscontrato che un'alta concentrazione di surfattante esercita un "effetto di tappatura" sul piano cristallino per cui i cristalli ottenuti tenderanno ad essere più piccoli, uniformi e dispersi.

Per dimostrare l'importanza dei tensioattivi nei processi di sintesi, il ricercatore Sumit Ghosh ha condotto una serie di ricerche ed esperimenti [41]. Dai suoi studi sono emersi due aspetti molto interessanti:

1. La dimensione media delle micelle inverse diminuisce al diminuire della grandezza della testa polare;

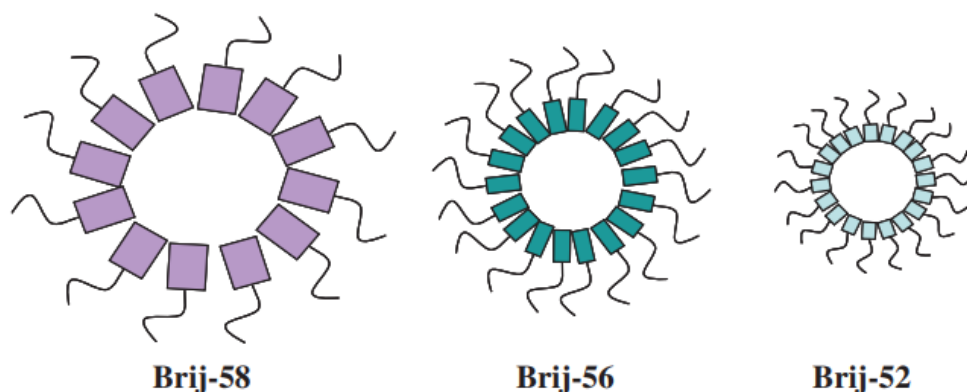


Figura 3.13: Dimensione media delle micelle inverse in funzione della testa idrofila [41]

2. La dimensione media delle micelle inverse diminuisce all'aumentare della polarità della coda di idrocarburi.

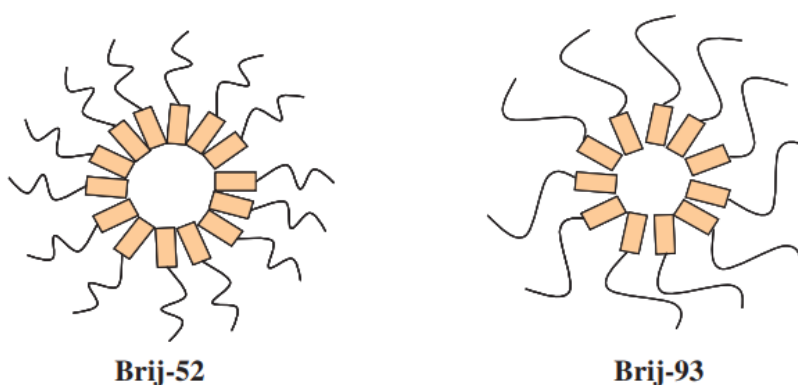


Figura 3.14: Dimensione media delle micelle inverse in funzione della coda idrofobica [41]

La sintesi in micelle inverse coinvolge non soltanto un tensioattivo, ma anche un co-surfattante, un solvente organico e una soluzione acquosa. Tutti questi elementi sono molto impattanti sulla buona riuscita del processo.

La scelta del solvente organico influenza il coefficiente di velocità di scambio delle sostanze tra le micelle, poiché la fase organica può rendere più difficoltosa la penetrazione di tali strutture [45].

Il co-surfattante consente la stabilità della microemulsione in caso di rapporti elevati tra acqua e tensioattivo. Esso è costituito da molecole anfifiliche, simili ai tensioattivi, ma con delle code più piccole. Il rapporto [tensioattivo]/[co-surfattante] influisce sulla dimensione delle particelle. Siccome le catene idrofobiche del co-surfattante sono più corte, una sua maggiore concentrazione aumenta la flessibilità della microemulsione, favorendo lo sviluppo di particelle con una distribuzione granulometrica più elevata [45].

4 Tecniche di caratterizzazione

4.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica, scoperta e sviluppata da Laue nel 1912, che fornisce informazioni sulla struttura cristallografica del campione analizzato. Il campione viene irradiato con i raggi X, generando dei fenomeni di diffrazione.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia (presentano un'energia variabile che va dai 200 eV ai 1000 eV) compresi tra i raggi γ e i raggi ultravioletti. La lunghezza d'onda corrispondente va dai 10 nm a 1 pm. Siccome tale lunghezza d'onda è dello stesso ordine di grandezza del parametro reticolare del campione (pochi Å), un fascio di raggi X viene diffratto da un cristallo.

4.1.1 Produzione dei raggi X

I raggi X vengono prodotti in un tubo a raggi X (*Figura 4.1 (a)*) dall'interazione tra un fascio di elettroni e gli elettroni appartenenti all'atomo. Il fascio di elettroni, a sua volta, è generato riscaldando un catodo a filamento di tungsteno caratterizzato da un alto potenziale negativo, in modo da accelerare gli elettroni verso l'anodo a potenziale zero. Quando gli elettroni colpiscono l'anodo vengono rallentati e perdono energia. Il rilascio di energia produce, appunto, raggi X. In realtà soltanto una piccola quantità dell'energia dissipata (inferiore all'1%) viene convertita in raggi X [46].

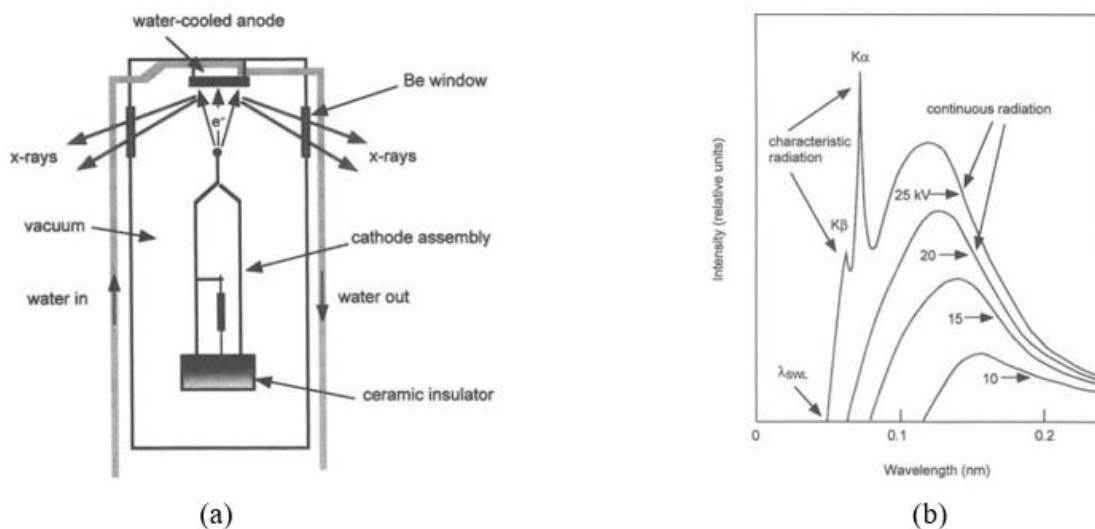


Figura 4.1: (a) Tubo a raggi X, (b) spettro di produzione dei raggi X del molibdeno [46]

Un tipico spettro di produzione dei raggi X (*Figura 4.1(b)*) mostra una parte continua a diverse lunghezze d'onda e dei picchi molto accentuati in presenza di lunghezze d'onda specifiche. L'andamento continuo è legato al rallentamento degli elettroni in seguito all'interazione con la materia. La perdita di energia sarà più o meno importante e ogni elettrone può perdere energia in modo diverso. Tali discrepanze portano all'emissione di raggi X di diversa lunghezza d'onda: la lunghezza d'onda più bassa si ottiene nel momento in cui l'elettrone perde tutta la sua energia durante un'interazione. La lunghezza d'onda minima dei fotoni a raggi X è data da:

$$\lambda = \frac{h c}{e V} = \frac{1,243}{V} \quad (4.1)$$

Dove:

- h : è la costante di Planck;
- c : è la velocità della luce;
- e : è la carica dell'elettrone;
- V : è il potenziale al catodo in kV;
- λ : è la lunghezza d'onda minima dei fotoni a raggi X in nm.

Affinché i raggi X prodotti abbiano una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza della spaziatura interatomica è necessario un potenziale di accelerazione di circa 10 kV.

Se l'energia trasmessa durante l'urto è sufficientemente alta, l'elettrone eccitato viene espulso dal guscio elettronico interno; si verifica una riorganizzazione della nuvola elettronica in modo da riempire la buca con un elettrone proveniente da un guscio esterno (*Figura 4.2 (b)*). Il salto energetico tra guscio esterno e quello interno determina la generazione di un fotone a raggi X. Il fotone emesso dalla transizione ha un'energia caratteristica tipica del metallo colpito, il che porta a picchi acuti specifici nello spettro. Le transizioni più interessanti per la caratterizzazione basata sulla diffrazione dei raggi X riguardano il guscio K, poiché è il più energetico [46].

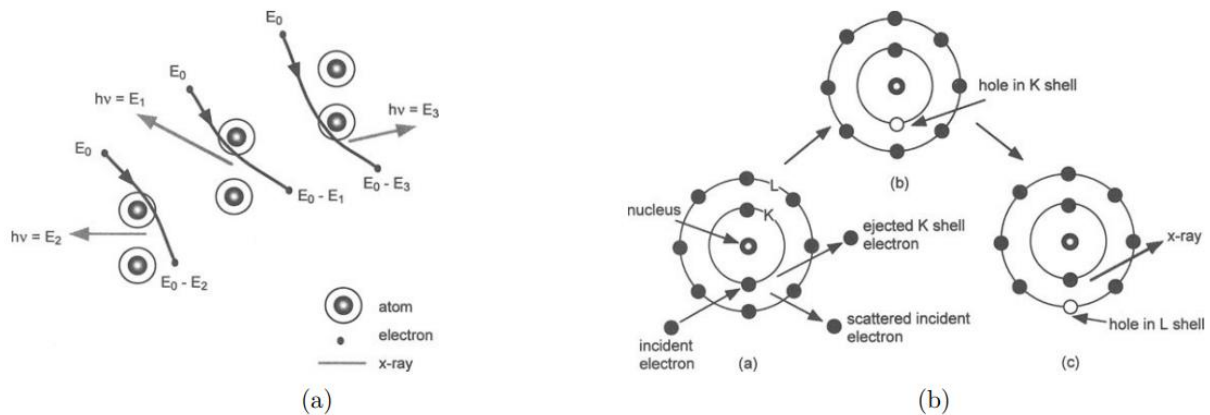


Figura 4.2: (a) Rallentamento degli elettroni incidenti durante l'interazione con gli atomi all'anodo, (b) riorganizzazione della nuvola elettronica [46]

4.1.2 Principi teorici della diffrazione

Quando un fascio di raggi X colpisce il campione, una radiazione con la stessa lunghezza d'onda si diffonde in tutte le direzioni. Le radiazioni diffuse dai diversi piani cristallini presenti nel reticolo interferiscono tra di loro, creando un'interferenza che può essere costruttiva o distruttiva a seconda dell'angolo di incidenza e dall'orientamento del reticolo. Nel diffrattogramma a raggi X saranno riportate soltanto le interferenze costruttive, poiché l'esistenza di un'onda diffratta è consentita solo nel caso di tali interferenze.

Per avere un'interferenza costruttiva, le onde diffuse dai diversi piani reticolari devono essere in fase. Quindi, la distanza supplementare percorsa da un'onda deve essere un multiplo intero della sua lunghezza d'onda. Questo porta alla legge di Bragg:

$$AB + CD = n\lambda \quad (4.2)$$

Per la trigonometria sappiamo che:

$$AB + CB = 2d\sin\theta. \quad (4.3)$$

Inoltre, in un sistema cubico:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.4)$$

Quindi, l'equazione di Bragg per un reticolo cubico diventa:

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin\theta \quad (4.5)$$

La legge di Bragg consente di calcolare l'angolo in cui l'interferenza costruttiva dei raggi X, diffusi da piani paralleli del materiale, produrrà un picco di diffrazione. Il fenomeno della diffrazione e le condizioni di Bragg per l'ottenimento di un'interferenza costruttiva sono illustrati nella *Figura 4.3*.

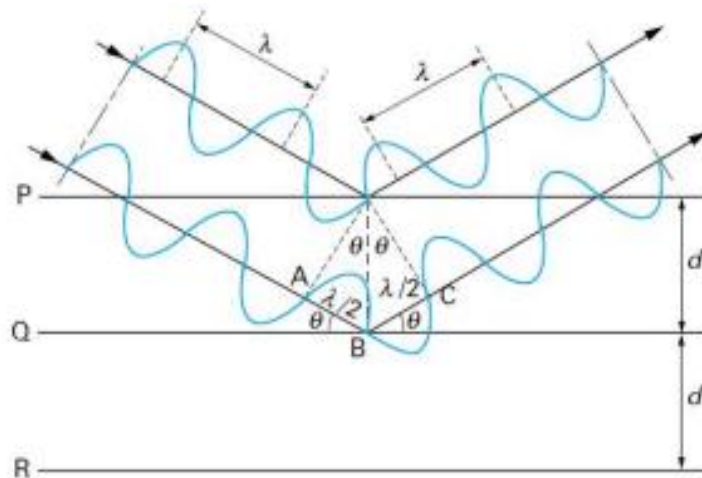


Figura 4.3: Fenomeno della diffrazione dei raggi X [47]

Questa condizione spiega l'andamento dello spettro di diffrazione con picchi in corrispondenza di specifici angoli. Proprio la posizione dei picchi è caratteristica dei parametri del reticolo e della struttura cristallografica.

4.1.3 Equazione di Scherrer

L'equazione utilizzata per calcolare in maniera approssimata la dimensione dei cristalliti all'interno del reticolo è la seguente:

$$d = \frac{K \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (4.6)$$

Dove:

- d : dimensione dei cristalliti
- K : fattore di forma;
- λ : lunghezza d'onda della radiazione in nm;
- θ : angolo di rifrazione del picco
- $FWHM$: larghezza a metà altezza del picco di diffrazione in radianti.

Il calcolo deve essere eseguito su ciascun picco per poi determinare la dimensione media dei cristalliti.

4.1.4 Diffrattometro

Il diffrattometro è lo strumento utilizzato per condurre le caratterizzazioni basate sulla diffrazione dei raggi X. È costituito da un tubo a raggi X, un goniometro, un rivelatore e delle fessure per il controllo del fascio. Poiché il campione è immobile, il tubo e il rivelatore ruotano con un angolo di θ/min , grazie alla presenza del goniometro.

Il confronto dello spettro ottenuto con i file del JCPDS conferma che il campione analizzato presenta o meno la struttura cristallografica attesa.

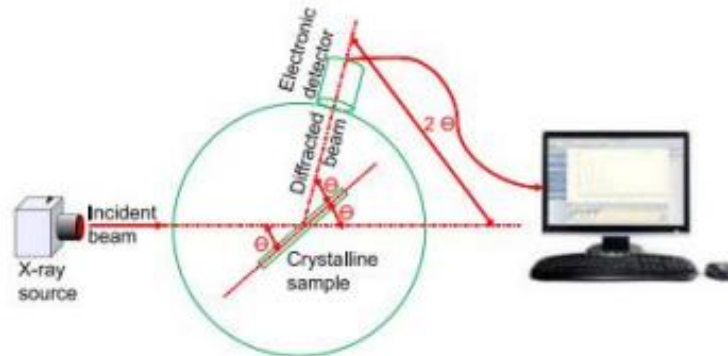


Figura 4.4: Schema di un diffrattometro [47]

I diffrattogrammi delle polveri di CeO_2 (XRPD) sono stati determinati su un diffrattometro X'Pert Phillips operante con una radiazione $\text{Cu K}\alpha$ ($1,541874 \text{ \AA}$) e dotato di un rivelatore PIXcel 1D (range $2\theta = 5^\circ\text{-}90^\circ$; step: $0.02^\circ 2\theta$; tempo per step: 1s).

4.2 Analisi di Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'area superficiale di un solido indica l'area totale occupata dalla sua superficie. Nei materiali porosi, tale proprietà viene misurata attraverso delle tecniche basate sull'adsorbimento di azoto. Infatti, il volume di azoto adsorbito dipende dalla pressione relativa e dalla superficie del solido stesso. Tale procedura permette di valutare, anche, la struttura porosa del materiale [48].

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che indica l'accumulo di una o più sostanze fluide sulla superficie di un condensato. Si verifica quando la forza attrattiva tra la sostanza e il solido è superiore all'energia coesiva del solido. Se l'attrazione è dovuta alle forze di Van Der Waals, il fenomeno dell'adsorbimento è chiamato fisisorbimento; al contrario, se l'adsorbimento è dovuto alla formazione di legami chimici, si parla di chemisorbimento.

La teoria di Brunauer-Emmett-Teller (BET) è, ancora oggi, la procedura più utilizzata per spiegare l'adsorbimento fisico delle molecole di gas sulle superfici solide a temperature criogeniche. Si tratta di un'estensione della teoria di Langmuir, che prevede la formazione di multistrati di molecole adsorbite. Tale teoria si basa su quattro assunzioni:

1. L'equazione di Langmuir può essere applicata ad ogni singolo strato di adsorbimento;
2. L'adsorbimento e il desorbimento avvengono soltanto nelle aree esposte;
3. Equilibrio tra l'adsorbimento dello strato i -esimo e il desorbimento dello strato $i+1$;
4. Il calore molare di adsorbimento è maggiore per il primo strato ed è uguale al calore di liquefazione del vapore per il secondo.

I pori analizzati attraverso il metodo BET sono classificati in base alla loro dimensione: i *macropori* sono più larghi di 50 nm, i *mesopori* hanno una dimensione compresa tra i 2 nm e i 50 nm mentre i *micropori* sono più piccoli di 2 nm.

Durante l'adsorbimento del gas si verificano diversi fenomeni a seconda della dimensione dei pori presenti nel materiale testato. Nei mesopori e macropori, abbiamo, in primo luogo, un adsorbimento monostrato seguito da un adsorbimento multistrato e dal riempimento dei pori (Figura 4.5). Inizialmente il numero di molecole adsorbite è ridotto, ma nel momento in cui la pressione relativa del gas raggiunge valori abbastanza alti ($p/p^0 \sim 0,5$) il numero di molecole cresce velocemente fino a saturare completamente la superficie. Successivamente, le ulteriori molecole adsorbite non sono più direttamente in contatto con la superficie e costituiscono un secondo layer. Si tratta, quindi, di un adsorbimento multistrato. In questa condizione, per determinare l'area superficiale viene utilizzata l'equazione BET (Brunauer-Emmett-Teller). All'aumentare del numero di strati, i pori vengono totalmente riempiti dalle molecole adsorbite, dando luogo ad una condensazione. Il gas, all'interno dei pori saturi, condensa in una fase liquida per via dell'alta pressione (la pressione richiesta per la condensazione è inferiore alla pressione di saturazione del liquido sfuso) [47]. Attraverso i modelli BJH, viene determinata la distribuzione granulometrica dei pori.

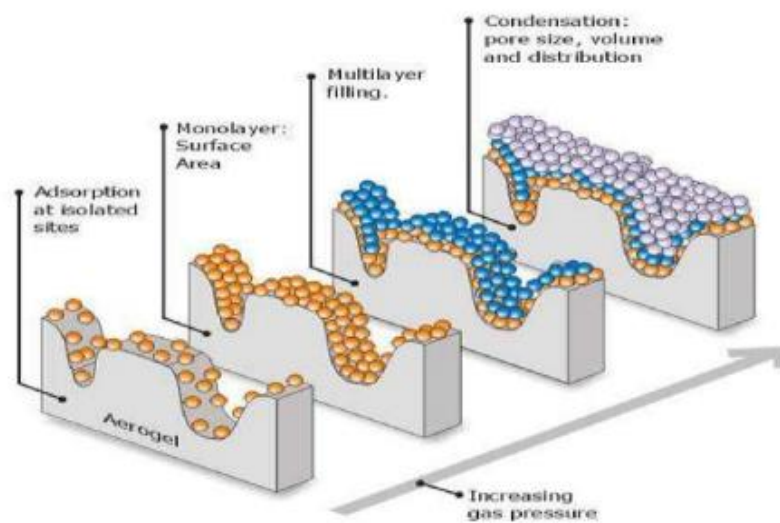


Figura 4.5: Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [49]

Nei micropori, invece, inizialmente la quantità di gas adsorbito aumenta velocemente in funzione della pressione arrivando rapidamente alla saturazione dei pori. In questo caso i pori sono completamente riempiti ma non è coinvolta nessuna transizione di fase da parte del gas.

4.2.1 Adsorbimento su una superficie

Adsorbimento monostrato su una superficie piana

L'adsorbimento monostrato di vapori e gas su una superficie piana in presenza di un numero fisso di siti di adsorbimento equivalenti viene rappresentato attraverso il modello di Langmuir. All'equilibrio, il tasso di desorbimento del vapore dai siti occupati è uguale al tasso di adsorbimento sui siti non occupati.

$$k_d\theta = k_aP(1 - \theta) \quad (4.7)$$

Dove:

- k_d : costante di desorbimento;
- k_a : costante di adsorbimento;
- P : pressione di equilibrio;
- θ : frazione di siti occupati;

Da questo equilibrio possiamo ottenere θ :

$$\theta = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} \quad (4.8)$$

Infine, possiamo esprimere Q , la quantità di vapore adsorbito per unità di massa, che è direttamente proporzionale a θ :

$$Q = Q_m \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = Q_m \frac{bP}{1 + bP} \quad (4.9)$$

Quando $bP \ll 1$, la relazione tra Q e P è lineare; per $bP \gg 1$ Q si avvicina a Q_m asintoticamente.

Adsorbimento multistrato

L'adsorbimento multistrato viene valutato attraverso la teoria BET, che come indicato in precedenza, rappresenta un'estensione del modello di Langmuir. Le assunzioni su cui si basa il modello portano alla seguente espressione:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C_x}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (4.10)$$

Dove:

- Q : quantità di vapore adsorbito;
- $x = P/P^0$ con P pressione di equilibrio e P^0 pressione di saturazione alla temperatura del sistema
- C : costante legata alla differenza tra il calore di adsorbimento nel primo strato e il calore di liquefazione del vapore
- Q_m : la capacità monostrato del vapore adsorbito sul solido.

Questa equazione è equivalente a:

$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{(C-1)x}{CQ_m} + \frac{1}{CQ_m} \quad (4.11)$$

I valori di C e Q_m possono essere ottenuti graficamente, relazionando $x/[Q(1-x)]$ rispetto ad x . Nell'intervallo $0,05 < x < 0,30$ il grafico è rappresentato da una linea. Per valori al di fuori di tale range il modello BET non è più valido. Dal valore di Q_m si riesce, in seguito, a determinare l'area specifica:

$$a_s = \frac{Q_m L \sigma_m}{m} \quad (4.12)$$

Dove:

- L : costante di Avogadro;
- σ_m : l'area della sezione trasversale molecolare;
- m : massa del campione

4.2.2 Isoterma di adsorbimento

L'isoterma di adsorbimento esprime la relazione tra il volume di N_2 adsorbito e la pressione di equilibrio nei pori del materiale in condizioni di temperatura costante. Il volume adsorbito dipende dalla massa del catalizzatore, dalla temperatura e dalla pressione di equilibrio

raggiunta. Quindi, per un determinato solido, a temperatura fissa, la quantità di N_2 immagazzinata dipende soltanto dalla P [50].

In base alla forma dell'isoterma e alla differenza tra la curva di adsorbimento e desorbimento, si riesce a valutare la struttura porosa del materiale.

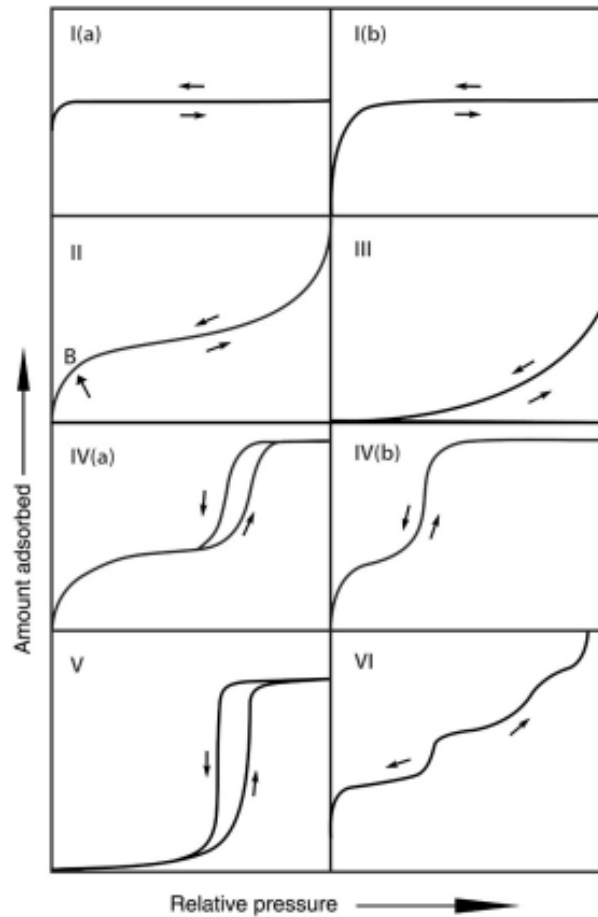


Figura 4.6: Classificazione delle isoterme di adsorbimento di N_2 [51]

A seconda del tipo di superficie, sono stati individuati sei principali tipi di isoterme (Figura 4.6):

- Tipo I: indicano dei solidi microporosi, con superfici esterne relativamente piccole. Il tipo I(a) corrisponde a materiali con micropori prevalentemente molto stretti, mentre il tipo I(b) corrisponde a materiale con una distribuzione granulometrica dei pori più ampia;
- Tipo II: indicano materiali macroporosi o non porosi. Vengono generati da un fenomeno di adsorbimento monostrato-multistrato illimitato;
- Tipo III: indicano materiali caratterizzati da una debole interazione con il gas adsorbito;
- Tipo IV: indicano dei solidi microporosi ottenuti attraverso un adsorbimento monostrato-multistrato seguito dalla condensazione dei pori. L'isoterma presenta un'isteresi nel caso di pori più grandi, mentre si ha un adsorbimento reversibile per i pori più stretti;
- Tipo V: corrisponde all'adsorbimento di acqua su un adsorbente micro e mesoporoso idrofobo;
- Tipo VI: indica un materiale che presenta una superficie molto uniforme.

Le tecniche di adsorbimento dei gas consentono una caratterizzazione molto dettagliata dei pori. Siccome si ipotizza che per una pressione relativa prossima all'unità i pori siano completamente riempiti dal gas, il volume totale dei pori può essere ricavato attraverso la quantità di vapore adsorbito:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (4.13)$$

Dove:

- V_{liq} : volume di gas liquefatto nei pori;
- V_{ads} : volume di gas adsorbito;
- V_m : volume molare del liquido adsorbente;
- P_a : pressione ambiente;
- R : costante dei gas perfetti;
- T : temperatura ambiente.

La distribuzione della dimensione dei pori può essere calcolata con il metodo BJH (Barrett, Joyner e Halenda) che si basa su un'equazione modificata che lega la pressione parziale al diametro dei pori:

$$\ln(P/P^0) = \frac{-2\gamma V_m}{RT(r_p - t_c)} \quad (4.14)$$

Dove:

- γ : tensione superficiale del fluido nel bulk;
- r_p : raggio dei pori;
- t_c : spessore del film di adsorbimento multistrato.

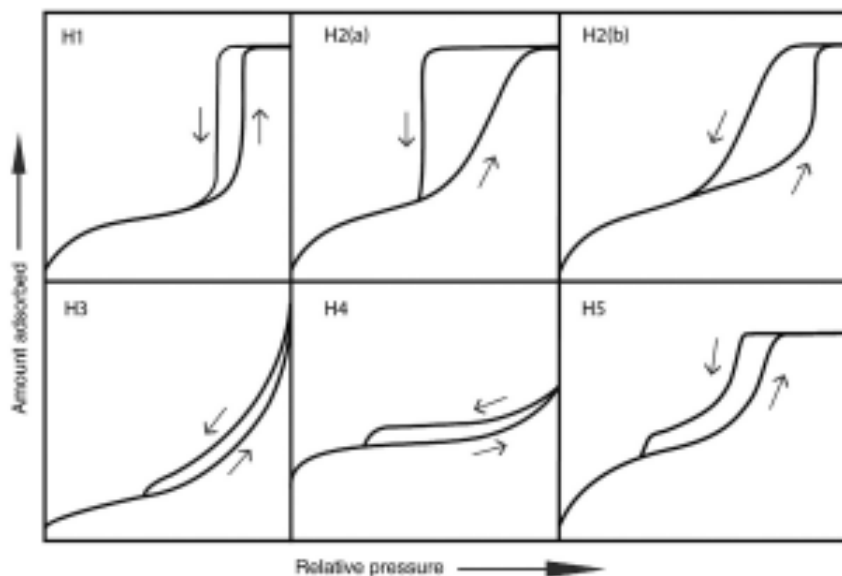


Figura 4.7: Classificazione dei cicli di isteresi [51]

In genere, la curva di desorbimento ha un andamento diverso rispetto alla curva di adsorbimento poiché la velocità con la quale le molecole vengono adsorbite e rilasciate è diversa. In questo

modo, vengono generati diversi tipi di cicli di isteresi che descrivono la struttura dei pori presenti nel campione analizzato (*Figura 4.7*):

- Tipo H1: è caratteristico di un materiale che possiede una gamma ristretta di mesopori uniformi;
- Tipo H2: è caratteristico di un materiale con una struttura porosa più complessa che può essere attribuita al blocco dei pori o all'evaporazione causata dalla cavitazione;
- Tipo H3: è caratteristico di aggregati non rigidi con particelle simili a delle piastre;
- Tipo H4: è caratteristico dei cristalli di zeolite e a dei carboni attivi micro-meso porosi;
- Tipo H5: è caratteristico di strutture con pori sia aperti che parzialmente bloccati.

Per determinare le isoterme, la misurazione viene eseguita dopo un'operazione di degas. Tale procedura è necessaria per rimuovere tutte le specie adsorbite, come acqua e altri contaminanti, sulla superficie. Durante il degas, il materiale viene sottoposto a un elevato vuoto, a un'alta temperatura e lavato con un gas inerte [51].

Durante la caratterizzazione basata sull'adsorbimento di N_2 , prima della determinazione dell'isoterma, è necessario valutare il volume morto presente nello strumento di misura. Esso rappresenta, infatti, il volume della cella non occupato dal campione e serve per stimare la quantità di gas iniettato che viene realmente adsorbita. L'adsorbimento del gas sulla superficie del campione porta ad una diminuzione della pressione fino a raggiungere la pressione di equilibrio del sistema. La quantità adsorbita corrisponde alla differenza tra il gas iniettato e il gas necessario per riempire il volume morto. L'isoterma viene costruita e valutata punto per punto.

4.2.3 Misure di adsorbimento di N_2

La superficie specifica BET dei fotocatalizzatori di CeO_2 è stata determinata mediante l'adsorbimento di azoto a 77 K, utilizzando uno strumento Quantachrome Autosorb1. Il campione è stato introdotto in una buretta da 9 mm, in cui è stata inserita un'asta per compensare il volume vuoto, ed è stata chiusa attraverso un pezzo di parafilm. La massa di campione caricata deve essere compresa nell'intervallo 50-80 mg. La buretta contenente la polvere è stata montata, in un primo momento, sulla stazione di degasaggio. Tale operazione ha una durata di 3 h a 120 °C e viene utilizzata per la rimozione di eventuali contaminati. Al termine del degasaggio i campioni potrebbero aver perso peso, per cui la buretta deve essere nuovamente pesata. Successivamente è stata condotta la misura dell'adsorbimento spostando la buretta sulla stazione di analisi. Per mantenere la temperatura costante e garantire un adsorbimento sufficientemente elevato si posiziona un contenitore con dell'azoto liquido al di sotto della stazione di adsorbimento.

4.3 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una delle tecniche analitiche più popolare, poiché molto versatile e applicabile su diversi materiali.

Nei materiali semiconduttori, tale tecnica di caratterizzazione è fondamentale nella determinazione delle proprietà elettriche e ottiche (tra cui il band gap). In genere, la procedura implementata per il calcolo prevede:

1. Misurazione dell'assorbimento mediante spettrofotometro UV-Vis;
2. Determinazione grafica del gap energetico medio con il Tauc Plot.

4.3.1 Principi base della spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis si basa sull'interazione di un raggio di luce con il materiale. Il fascio di luce UV-Vis, che impatta sulla superficie piana e levigata del campione, viene in parte riflesso e in parte rifratto secondo le leggi descritte dalle equazioni di Fresnel. Nei materiali assorbenti, una parte del flusso incidente viene anche trattenuta. Il flusso radiante viene assorbito secondo la legge di Lambert sull'assorbimento:

$$I = I_0 e^{-K_T x} \quad (4.15)$$

Dove:

- I_0 : flusso incidente;
- I : flusso trasmesso;
- x : spessore del campione;
- K_T : coefficiente di assorbimento.

L'assorbimento dipende dalla lunghezza d'onda delle radiazioni incidenti.

Nei materiali solidi con superfici regolari, i fenomeni di riflessione e rifrazione non comportano una dispersione di energia. I fasci vengono riemessi in una direzione precisa (riflessione regolare) e, quindi, possono essere quantificati con le leggi ottiche convenzionali.

Nelle polveri, invece, questi fenomeni diventano molto più complicati. Infatti, essendo le polveri costituite da particelle orientate in modo casuale, l'interazione delle radiazioni luminose con il materiale porta ad un fenomeno di riflessione diffusa. I fasci vengono riemessi in tutte le direzioni e nel momento in cui le dimensioni delle particelle sono confrontabili o inferiori alla lunghezza d'onda della radiazione si verifica la diffrazione. I contributi della riflessione, rifrazione e diffrazione sono comparabili in termini di intensità e distribuzione angolare per cui sono impossibili da scorporare. Tali riemissioni di luce speculari rendono la spettroscopia di trasmissione inadatta a determinare il coefficiente di assorbimento dei seguenti materiali. Per la stima dell'assorbimento si ricorre alla misurazione della luce riflessa dal campione [52].

4.3.2 La teoria Kubelka-Munk

La teoria Kubelka-Munk è stata sviluppata per descrivere l'interazione della luce con un materiale assorbente soggetto al fenomeno della diffrazione [52]. La teoria ipotizza che il campione presenti uno strato piano in grado di diffondere e assorbire un flusso di radiazione luminosa diffusa e monocromatica (I) nella direzione $-x$. Il materiale è caratterizzato da K , il coefficiente di assorbimento per unità di lunghezza; e da S , il coefficiente di diffusione per unità di lunghezza. Lo spessore X che interagisce con il fascio luminoso può essere suddiviso in più strati infinitesimi di spessore dx .

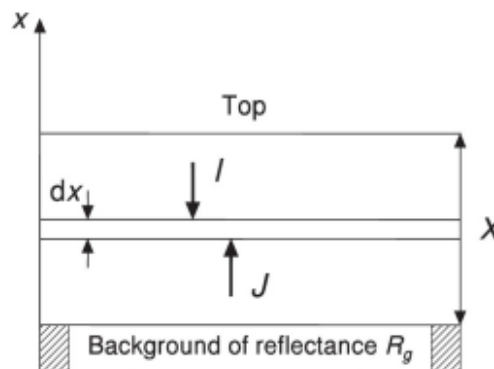


Figura 4.8: Sezione trasversale di uno strato di polvere [52]

Per ogni strato infinitesimo possiamo stabilire che I , il flusso di radiazione diffusa in direzione $-x$, è diminuito dall'assorbimento di una quantità $KI dx$ e incrementato a causa dello scattering di una quantità pari a $SI dx$ (come mostrato in *Figura 4.8*). Un ragionamento analogo viene fatto su J , il flusso in direzione x , per cui si possono ricavare le seguenti equazioni differenziali:

$$\frac{-dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (4.16)$$

$$\frac{-dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (4.17)$$

Dove K e S sono, rispettivamente, il coefficiente di assorbimento e di diffusione.

Risolviendo il sistema di equazioni differenziali, Kubelka (1948) ha ottenuto delle soluzioni iperboliche esplicite. La soluzione più generale è:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX} \quad (4.18)$$

Dove:

- $R = J/I$;
- $a = 1 + K/S$;
- $b = (a^2 - 1)^{0,5}$;
- R_g : la riflettanza dello strato di materiale.

Solitamente le misure di spettrometria vengono effettuate su strati sufficientemente spessi in modo tale che un ulteriore incremento di spessore non modifichi la riflettanza. In queste condizioni la riflettanza del materiale è indicata con R_∞ . L'equazione 4.19 consente di calcolare $F(R_\infty)$.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (4.19)$$

$F(R_\infty)$ è chiamata funzione di remissione di Kubelka-Munk ed indica la riflettanza diffusa.

4.3.3 Spettroscopia a riflettanza diffusa

Nelle misure di spettroscopia di riflettanza diffusa, la riflettanza del materiale viene valutata attraverso un confronto dell'intensità della luce riflessa diffusamente dal campione rispetto all'intensità della luce riflessa da un campione di riferimento.

$$R_\infty = \frac{R_{campione}}{R_{standard}} \quad (4.20)$$

Il campione standard di riferimento è un materiale che presenta un'eccellente riflettanza nella regione UV-Vis. Dopo avere determinato R_∞ , il dispositivo traccia l'andamento di $F(R_\infty)$ in funzione della lunghezza d'onda della radiazione [52].

4.3.4 Tauc Plot

Per la determinazione del band gap nelle polveri si applica l'elaborazione di Kubelka-Munk agli spettri di riflettanza e si ricorre all'equazione Di Tauc (4.21). Tale equazione consente di ricavare il cosiddetto Tauc Plot, utilizzato per ottenere graficamente il valore di E_g :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.21)$$

Dove:

- α : è il coefficiente di assorbimento del materiale;
- A : è una costante di proporzionalità;
- h : è la costante di Planck [J/s];
- ν : è la frequenza della radiazione luminosa [s^{-1}];
- E_g : è il band gap incognito del materiale [eV];
- n : è un parametro che dipende dalla natura del materiale e dal tipo di transizione elettronica indotta. Siccome vengono considerate nella CeO_2 le transizioni indirette, dalla letteratura [53], risulta che $n = 2$.

Nelle misure di riflettanza α è sostituito da $F(R_\infty)$ ed essendo i due parametri proporzionali l'equazione viene corretta da un diverso valore di A .

Il diagramma di Tauc viene ottenuto, quindi, relazionando $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ in funzione di $h\nu$ [54]. La curva presenta tratti lineari e non lineari. La prima parte lineare è dovuta all'assorbimento della luce fondamentale da parte del materiale, mentre la parte non lineare corrisponde all'assorbimento residuo dovuto a difetti strutturali, trasferimenti di carica, transizioni d-d dei complessi metallici [55]. Il band gap viene determinato estrapolando la prima parte lineare fino all'intersezione con l'asse delle ascisse.

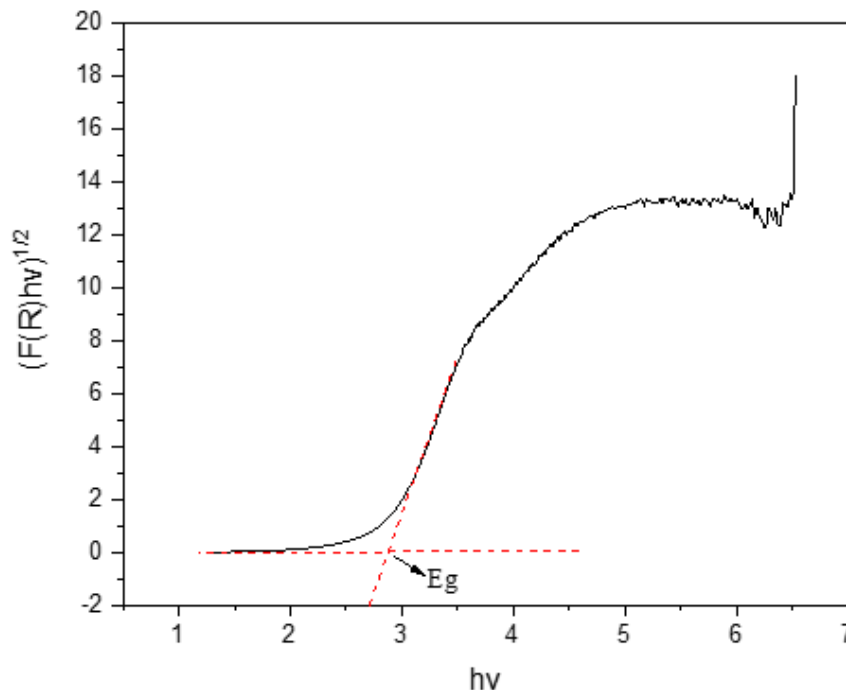


Figura 4.9: Esempio di Tauc plot

Uno degli svantaggi principali di questa tecnica di caratterizzazione è la sua scarsa accuratezza. I risultati, infatti, sono fortemente influenzati dal disegno della tangente.

4.3.5 Spettrofotometro

Gli spettri UV-Vis delle polveri di CeO_2 sinterizzate, nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-600 nm, sono stati registrati attraverso uno spettrofotometro UV-Vis Varian Cary 5000, dotato di una sfera di integrazione.

La sfera di integrazione viene impiegata poiché i materiali da analizzare sono solidi che non possono essere disciolti o dispersi in un mezzo liquido. Tale apparecchiatura serve far convergere tutti i raggi diffusi in un unico punto, in quanto la parte interna è ricoperta da un materiale particolarmente riflettente (in genere BaSO_4). Sulla sfera sono presenti due aperture: una per il passaggio del raggio incidente e l'altra per raccogliere il segnale da analizzare attraverso un detector.

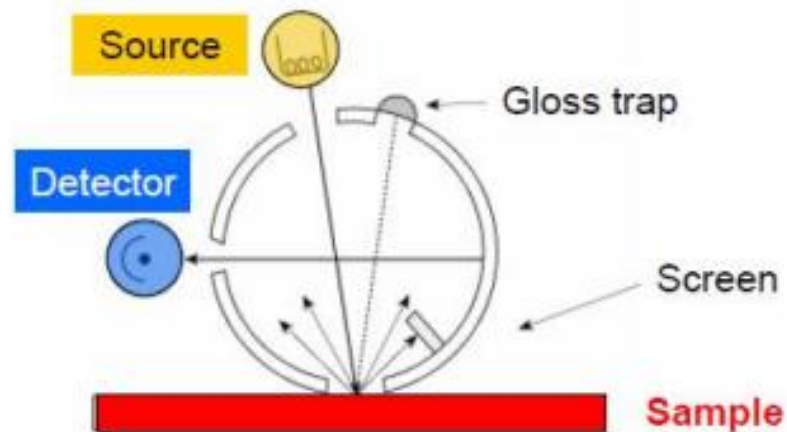


Figura 4.10: Schema sfera di integrazione [55]

Una prima misura viene effettuata su un campione standard bianco in modo tale da ottenere la baseline. Le misure della funzione di remissione di Kubelka-Munk sono eseguite in triplo per ogni campione. Infatti, i valori finali di $F(R)$ sono ottenuti come valore medio delle tre misure.

4.4 Fotoluminescenza (PL)

La fotoluminescenza (PL) è il fenomeno attraverso la quale un materiale sottoposto ad eccitazione ottica emette spontaneamente una luce. L'energia di eccitazione viene fornita da una radiazione elettromagnetica.

La fotoluminescenza è composta sostanzialmente da tre step [56] [57] :

- L'assorbimento;
- Il rilassamento o termalizzazione;
- La ricombinazione.

Inizialmente, durante la fase di assorbimento il campione viene illuminato da una radiazione luminosa, i fotoni vengono assorbiti dall'elettrone che eccitandosi salterà dalla banda di valenza alla banda energetica superiore. Questa transizione energetica è responsabile della generazione di una lacuna all'interno della banda di partenza dell'elettrone. Gli elettroni eccitati potranno occupare diversi stati energetici nella banda di conduzione che dipendono dall'energia del fotone incidente e dal momento cristallino dell'elettrone colpito. In questa prima fase, la reazione di assorbimento genererà una coppia elettrone-lacuna.

Al termine dell'assorbimento, segue la fase di rilassamento o termalizzazione. In questo secondo step gli elettroni tendono a ristabilire una configurazione di equilibrio all'interno delle bande: gli elettroni eccitati nella banda di conduzione perdono energia attraverso la collisione

con altri elettroni spostandosi verso lo stato meno energetico della banda; allo stesso tempo, le buche si spostano verso il livello energetico superiore della banda di valenza. Il gap energetico tra l'elettrone e la lacuna si riduce e il sistema raggiunge una configurazione detta "di quasi equilibrio". Non si tratta di una situazione completamente stabile poiché le coppie di e^-/h^+ possono ancora ricombinarsi tra di loro. Il raggiungimento di questa condizione si verifica molto rapidamente, con tempi caratteristici dell'ordine di 10-100 femtosecondi.

La terza fase è quella che conduce alla vera e propria restaurazione dell'equilibrio nella configurazione elettronica del materiale. Il sistema ritorna nella configurazione iniziale attraverso la ricombinazione dei portatori di carica fotogenerati. Gli elettroni ritornano verso le lacune nella banda di valenza, rilasciando l'energia in eccesso. La ricombinazione può essere di due tipi:

- Ricombinazione radiativa: l'energia in eccesso viene rilasciata sotto forma di fotoni;
- Ricombinazione non-radiativa: l'energia in eccesso viene trasferita al reticolo atomico.

A livello macroscopico il campione eccitato, nel ritornare allo stato energetico iniziale, emette una luce (ottenuta per ricombinazione radiativa attraverso il rilascio di fotoni) e si riscalda (la ricombinazione non-radiativa produce calore per via dell'agitazione termica indotta nel reticolo).

A seconda del tipo di sostanza eccitata otticamente il ritardo nella diseccitazione può durare da pochi secondi a diversi giorni. Il ritardo diminuisce all'aumentare della temperatura del materiale.

In base alla presenza o meno di livelli intermedi tra la banda di valenza e la banda di conduzione, la fotoluminescenza può essere di due tipi [58]:

- La fluorescenza è un processo di fotoluminescenza in cui gli elettroni eccitati permangono nel livello energetico superiore per un tempo brevissimo per poi tornare al livello energetico originario, liberando l'energia assorbita sotto forma di radiazioni elettromagnetiche. Il nome deriva dalla fluorite, il materiale in cui tale fenomeno è stato osservato per la prima volta.
- La fosforescenza è un fenomeno di fotoluminescenza continua in cui si ha un'emissione di luce anche al termine dell'eccitazione del materiale. La continua emissione di energia è dovuta alla presenza di livelli energetici intermedi che rallentano il ritorno diretto dell'elettrone nello stato di equilibrio. Il nome deriva dal fosforo bianco una sostanza che reagendo chimicamente con l'aria emette energia sotto forma di luce.

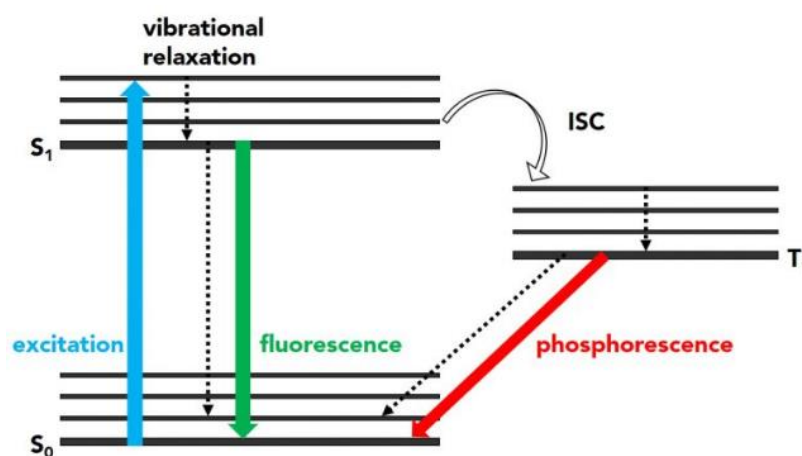


Figura 4.11: Differenze tra fluorescenza e fosforescenza [58]

4.4.1 Transizioni ottiche interbanda e regola delle transizioni verticali

Per comprendere il fenomeno della fotoluminescenza nei materiali semiconduttori bisogna studiare il processo di assorbimento dei fotoni incidenti e sotto quali condizioni può avvenire il salto dell'elettrone tra le bande.

I semiconduttori a base di ossido metallico (come il CeO_2) hanno un band gap di qualche eV, per cui per avere una transizione interbanda è necessaria l'esposizione ad una radiazione nello spettro del visibile. La transizione elettronica deve soddisfare due principi [56] [57] :

1. Il principio di conservazione dell'energia:

$$\hbar\omega = E_c(K_f) - E_v(K_i) \quad (4.22)$$

Dove:

- $\hbar\omega$: è l'energia del fotone incidente;
- $E_c(K_f)$: è l'energia dell'elettrone nello stato finale nella banda di conduzione;
- $E_v(K_i)$: è l'energia dell'elettrone nello stato iniziale nella banda di valenza.

2. Il principio di conservazione del momento cristallino (k):

$$q = k_f - k_i \quad (4.23)$$

Dove:

- q : è il vettore d'onda del fotone incidente sul semiconduttore;
- K_f : è il momento cristallino dell'elettrone nello stato finale;
- K_i : è il momento cristallino dell'elettrone nello stato iniziale.

Il secondo principio implica un aspetto fondamentale: le transizioni ottiche tra le bande devono essere necessariamente transizioni verticali. Una conseguenza diretta della regola delle transizioni verticali è che l'efficienza della fotoluminescenza generata dal campione dipende in modo sostanziale dalla struttura delle bande elettroniche. Questo aspetto rende le tecniche di caratterizzazione PL molto interessanti.

4.4.2 Misure di fotoluminescenza

Le tecniche di fotoluminescenza sono dei metodi di caratterizzazione semplici, versatili e non distruttivi che vanno a raccogliere e analizzare la radiazione luminosa emessa (PL) in modo tale da ottenere una grande quantità di informazioni sul materiale fotoeccitato. Lo spettro PL permette di valutare nel dettaglio le energie di transizione del materiale, i livelli energetici elettronici occupati, fornisce una misura dei tassi relativi di ricombinazione radiativa e non-radiativa. La variazione dell'intensità della fotoluminescenza in funzione di parametri esterni quali temperatura, tensione applicata, può essere utilizzata per caratterizzare le bande elettroniche intermedie. Ovviamente, il segnale emesso è influenzato dalla natura dell'eccitazione ottica che lo ha generato e dall'angolazione del raggio incidente

Poiché la fotoluminescenza viene originata, spesso, in superficie l'analisi PL è anche un importante strumento per la caratterizzazione superficiale. Possono essere determinate la distribuzione energetica e la densità degli strati superficiali e, inoltre, viene riscontrata la presenza di eventuali sostanze adsorbite in superficie in quanto esse alterano l'intensità dell'emissione.

La strumentazione necessaria per condurre una misura di PL comprende: una sorgente ottica e un misuratore di potenza ottica o uno spettrofotometro [59]. La *Figura 4.12* mostra un tipico set-up:

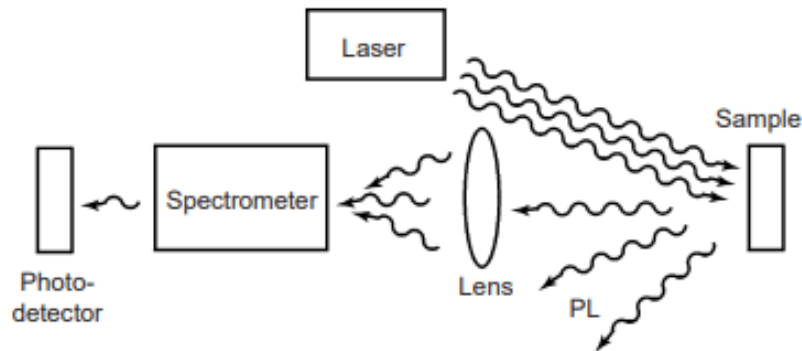


Figura 4.12: Tipico set-up sperimentale per le misure di PL [59]

4.5 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman (RS) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva e non invasiva utilizzata per ricavare informazioni relative alla composizione chimica e alla presenza di difetti o impurità in un campione [60]. Il principio fondamentale su cui si basa è l'effetto Raman, scoperto dall'omonimo fisico indiano nel 1928, che consiste nella diffusione anelastica di una radiazione elettromagnetica in seguito all'interazione fotone-fotone [61].

4.5.1 Principio di funzionamento

All'interno di un solido cristallino gli atomi si dispongono in modo regolare nello spazio, andando a formare dei piani reticolari precisi. Quando il solido si trova ad una temperatura superiore allo zero assoluto, i piani reticolari iniziano a vibrare generando delle oscillazioni collettive nel solido. Le oscillazioni possono essere [62]:

- Vibrazioni longitudinali: avvengono nella stessa direzione della propagazione dell'onda vibrazionale;
- Vibrazioni trasversali: avvengono in direzione perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda vibrazionale.

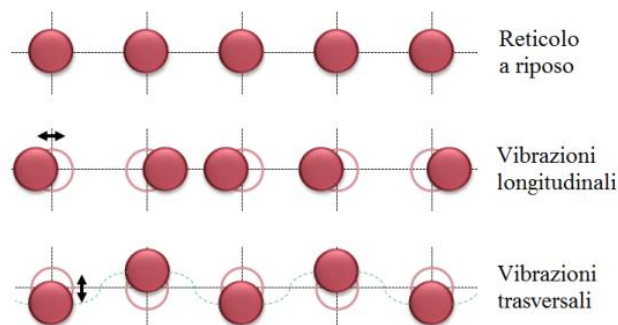


Figura 4.13: Tipi di vibrazione in un reticolo cristallino [62]

Tali vibrazioni sono caratterizzate da una lunghezza d'onda (λ), un'energia ($E = h\nu$) e una pulsazione ($\omega = 2\pi\nu$). Ogni oscillazione può essere relacionada anche ad un vettore d'onda \mathbf{K} con direzione e verso uguali alla propagazione della vibrazione e modulo definito come:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.24)$$

Le vibrazioni che rispettano i principi di conservazione dell'energia e del momento, in grado di originare delle diffusioni Raman, sono quelle con $K \rightarrow 0$ [62].

Nel momento in cui un fascio di luce monocromatica colpisce la superficie di un solido cristallino parte della radiazione viene diffusa con tre diverse modalità:

1. Diffusione elastica o Rayleigh: il sistema passa da un livello vibrazionale fondamentale a un livello più energetico per ritornare, poi, quasi istantaneamente nel livello vibrazionale originale. La radiazione viene diffusa in maniera elastica e con una lunghezza d'onda uguale al raggio incidente;
2. Diffusione Raman Stokes: il sistema si eccita per poi ricadere in un livello vibrazionale finale ad energia più alta di quello di partenza. Viene generata una radiazione anelastica con una lunghezza d'onda maggiore di quella del raggio incidente.
3. Diffusione Raman anti-Stokes: il sistema si eccita per poi ricadere in un livello vibrazionale finale ad energia più bassa di quello di partenza. Viene generata una radiazione anelastica con una lunghezza d'onda minore di quella del raggio incidente.

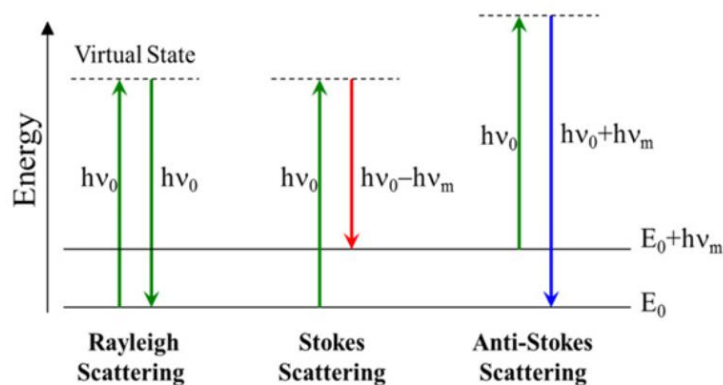


Figura 4.14: Diffusione Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes

L'intensità della radiazione diffusa dipende sia dal contributo dello scattering elastico che dallo scattering anelastico ed è, quindi, correlata con la struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Per effetto Raman si ha una differenza in termini di numero d'onda ($1/\lambda$) tra la luce incidente e la luce diffusa, questa differenza prende il nome di "Raman shift" (DS). Nel dettaglio il Raman shift è calcolato come differenza tra il numero d'onda della radiazione osservata S_{oss} e il numero d'onda della radiazione incidente S_{inc} :

$$DS = S_{oss} - S_{inc} \quad (4.25)$$

Lo spettrometro Raman è in grado di produrre uno spettro vibrazionale registrando l'intensità delle componenti che costituiscono la luce diffusa in funzione del Raman shift. I picchi sono caratteristici dei moti vibrazionali consentiti nel campione esaminato [62].

4.5.2 Strumentazione

Lo strumento utilizzato per la spettroscopia Raman è composto da:

- Una sorgente laser che colpisce il campione;
- Un sistema di campionamento che invia il raggio laser sul campione e raccoglie il segnale Raman;
- Un sistema che separa il segnale Raman dalla luce diffusa in modo elastico;
- Un interferometro che ha un effetto additivo tra radiazioni aventi la stessa lunghezza d'onda;
- Un sistema di rilevazione del segnale dotato di un detector a semiconduttore.

La caratteristica essenziale dello spettrofotometro Raman è la sorgente di eccitazione che può avere una lunghezza d'onda nell'UV, nel visibile o nel vicino infrarosso. La scelta della sorgente condiziona tutte le altre caratteristiche strumentali.

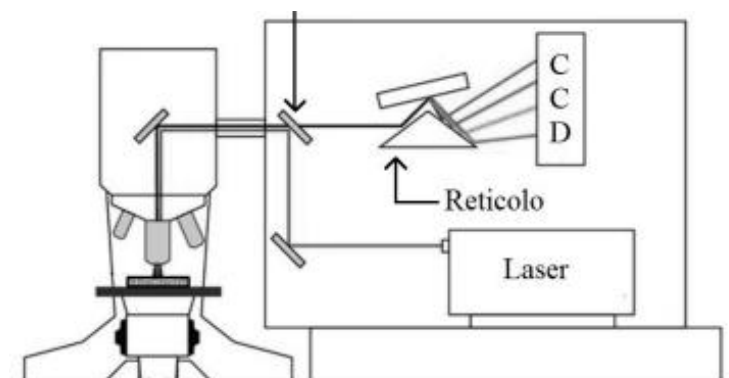


Figura 4.15: Schema spettrofotometro Raman [62]

4.6 Spettroscopia ICP-MS

La spettroscopia ICP-MS è una tecnica analitica utilizzata per effettuare delle analisi sia qualitative che quantitative con lo scopo di identificare la composizione chimica di uno specifico campione. In genere, consente di stimare in maniera accurata la quantità effettiva delle sostanze inorganiche, metalliche e non metalliche, presenti anche in concentrazioni molto basse (ppm). Si basa sull'uso combinato di un plasma accoppiato induttivamente, utilizzato per ionizzare il materiale, e sulla spettrometria di massa, utilizzata per la separazione e la rivelazione degli ioni generati.

4.6.1 Plasma ad accoppiamento induttivo

Il plasma indica un gas ionizzato ad alto contenuto energetico, costituito da ioni di carica positiva ed elettroni liberi. Esso è responsabile di un processo di ionizzazione "duro", che comporta la completa atomizzazione della maggior parte delle molecole del campione. Tra i gas più utilizzati per la generazione del plasma c'è sicuramente l'argon, preferito all'elio per via dei suoi costi ridotti [63].

La maggior parte degli elementi chimici riesce ad essere quasi completamente ionizzata dalla fonte al plasma (90-100%), mentre altri materiali presentano gradi di ionizzazione molto bassi. In Figura 4.16 si osserva che il Fe, metallo utilizzato per il drogaggio della CeO₂, ha un grado di ionizzazione elevato per cui la tecnica ICP-MS è molto efficace per la sua determinazione in traccia [64].

100 % - 90 %		80 % - 50 %		50 % - 30 %		< 10 %												
H							He											
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 4.16: Grado di ionizzazione percentuale degli elementi nel plasma ICP [64]

Il plasma viene prodotto attraverso tre tubi di quarzo concentrici che prendono il nome di torcia. Nel tubo interno (iniettore) è contenuto il campione da analizzare. All'esterno dell'iniettore è presente un flusso tangenziale di argon utilizzato per la produzione del plasma. Mentre nel tubo esterno scorre dell'argon con lo scopo di raffreddare le tubazioni ed evitare la fusione della torcia. Tale sistema è rivestito da una bobina di induzione in rame in grado di interagire con un generatore di radiofrequenza. Questa interazione crea una corrente alternata ad alta frequenza che a sua volta induce un campo elettromagnetico variabile. Nel momento in cui viene applicata una scarica ad alta tensione nella torcia si verifica la ionizzazione di una frazione del gas argon con produzione di elettroni e ioni. Il campo elettromagnetico indotto accelera le particelle portandole alla collisione con altri atomi di argon. Se le collisioni sono sufficientemente energetiche gli atomi saranno ionizzati sviluppando una sorta di reazione a catena [63]. La torcia al plasma, a causa dell'effetto Joule (fenomeno responsabile della produzione di calore a seguito del passaggio di corrente in un conduttore) può raggiungere temperature prossime ai 10000 °C, consentendo la completa decomposizione, atomizzazione e ionizzazione degli elementi presenti nel campione.

4.6.2 Strumentazione ICP-MS

Le componenti principali dell'apparecchiatura utilizzata per le analisi ICP-MS comprendono: il sistema di introduzione del campione, la sorgente generatrice di ioni, il sistema di estrazione, le lenti ioniche, l'analizzatore di massa e il rivelatore.

Inizialmente il campione viene aspirato attraverso una pompa peristaltica all'interno di una camera di nebulizzazione. Il nebulizzatore produce un aerosol primario contenente delle particelle uniformi in modo da facilitare il loro trasporto nel plasma. Il campione nebulizzato viene convogliato verso la torcia al plasma in cui si verifica la ionizzazione. A questo punto entra in gioco il sistema di estrazione che raccoglie gli ioni portandoli dalla pressione atmosferica ad un alto vuoto. Attraverso l'analizzatore di massa gli ioni vengono separati differenziandone il percorso in base al rapporto massa/carica (m/z). L'analizzatore è un filtro di massa a quadrupolo che consente un'efficiente determinazione analitica multielementare simultanea in dei tempi di scansione molto brevi. Il rivelatore, invece, genera dei segnali elettrici moltiplicando gli elettroni [65].

Quando si devono testare dei materiali solidi, come le polveri di CeO_2 , i campioni possono essere analizzati direttamente attraverso la vaporizzazione elettrotermica o attraverso la terapia termoablattiva laser [63].

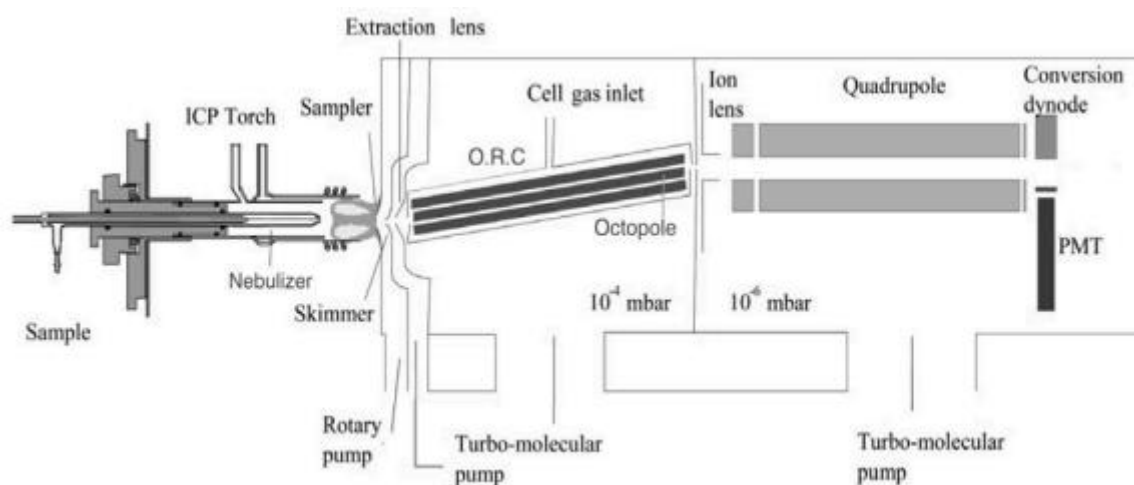


Figura 4.17: Rappresentazione schematica dello strumento ICP-MS [65]

4.7 Dynamic light scattering (DLS)

La dynamic light scattering (DLS) è una tecnica di caratterizzazione non invasiva utilizzata per la misurazione della dimensione delle particelle nell'intervallo della nanoscala e il potenziale zeta.

4.7.1 Potenziale zeta

Il potenziale zeta può essere utilizzato per studiare le interazioni elettrostatiche tra le nanoparticelle o per prevedere la stabilità di una dispersione colloidale.

Quando delle nanoparticelle vengono disperse in acqua si verificano fenomeni di adsorbimento specifico o di ionizzazione che portano alla generazione di cariche superficiali. Nel momento in cui le particelle si caricano, esse vengono circondate da un doppio layer (DL) che ha una composizione completamente diversa rispetto alla soluzione acquosa nel bulk [66].

Nel doppio layer sono presenti due regioni separate:

- lo strato di Stern: rappresenta la regione più interna, è costituito da ioni fortemente legati alla superficie caratterizzati da una scarsa mobilità;
- lo strato diffuso: rappresenta la regione più esterna in cui la distribuzione della carica è regolata da un equilibrio tra forze elettrostatiche e termodinamiche, le molecole sono libere di muoversi per agitazione termica.

Tra le due zone, teoricamente, è collocato il piano di shear in corrispondenza del quale viene misurato il potenziale zeta.

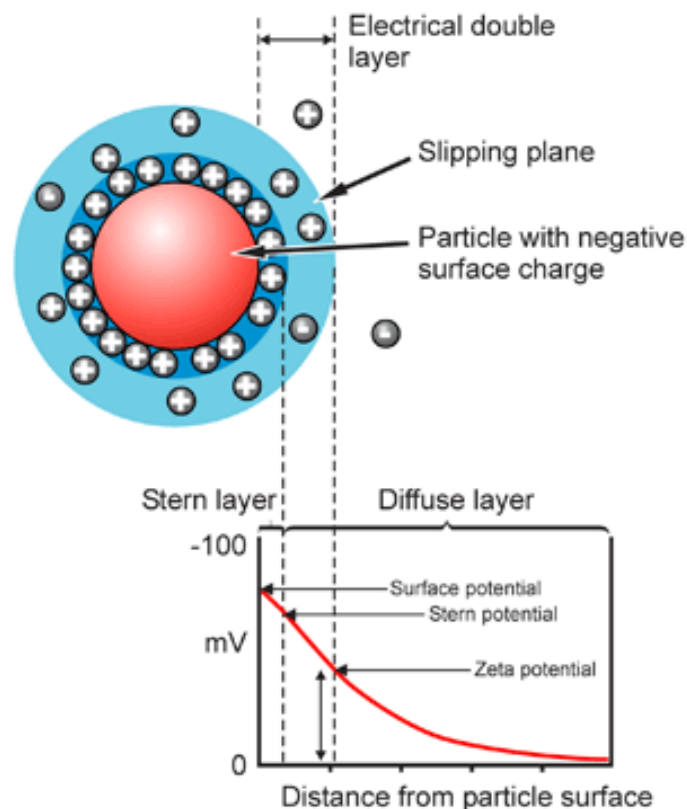


Figura 4.18: Doppio layer che circonda le particelle cariche

La misura del potenziale zeta è fondamentale per ottenere il punto di carica zero (pzc), ovvero il punto in cui la nanoparticella ha una carica superficiale nulla. Il pzc è correlato alla capacità di adsorbimento degli inquinanti sulla superficie del catalizzatore.

Essendo il CeO₂ un ossido metallico i suoi ioni determinanti la carica (pdi) sono gli H⁺ e gli OH⁻, per cui il valore del suo potenziale zeta è funzione del pH [66].

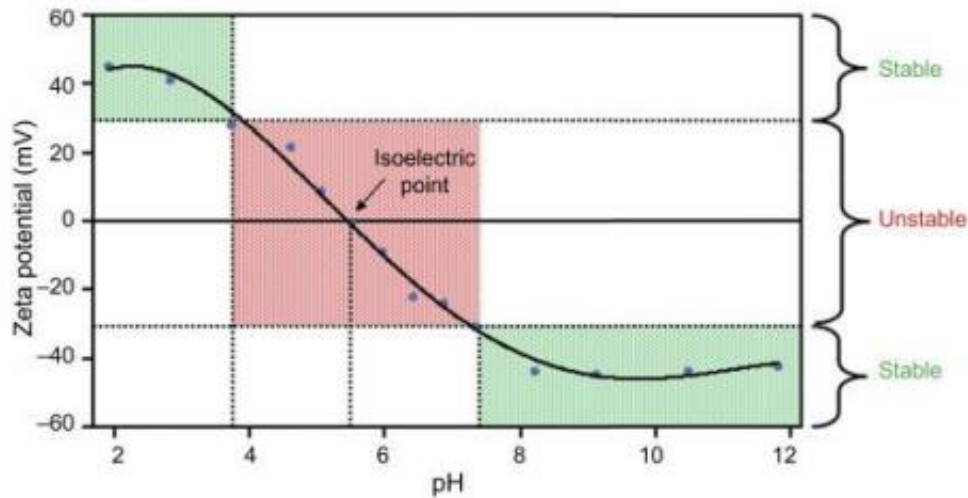


Figura 4.19: Esempio di andamento del potenziale zeta in funzione del pH [66]

4.7.2 Principi base delle tecniche DLS

Nelle misure DLS il campione viene illuminato da un raggio laser e un detector registra le variazioni d'intensità della luce diffusa in funzione del tempo. Queste variazioni d'intensità sono causate dai moti browniani delle particelle colloidali disperse, che muovendosi secondo traiettorie casuali collidono con le molecole del solvente inducendo dei trasferimenti di energia. A parità di temperatura e di viscosità della soluzione:

- le particelle più piccole si muovono più velocemente, creando delle rapide variazioni dell'intensità di scattering;
- le particelle più grandi si muovono più lentamente, generando delle variazioni d'intensità lente.

Grazie ad un'auto correlatore, incorporato nello strumento di misura, si ottiene il coefficiente di diffusione delle particelle a partire dalla velocità delle variazioni d'intensità di scattering.

L'equazione di Stokes-Einstein (4.25) consente, poi, di convertire il coefficiente di diffusione nel diametro idraulico.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (4.26)$$

Dove:

- D : è il coefficiente di diffusione traslazionale [m²/s];
- k_B : è la costante di Boltzmann [m² kg/K s²];
- T : è la temperatura [K];
- η : è la viscosità [Pa s]
- R_H : è il raggio idraulico delle particelle [m];

Durante la stima del potenziale zeta i segnali sono rilevati in backscatter, grazie alla presenza di un laser. Durante la misura si hanno dei rapidi e continui cambiamenti dei campi elettrici applicati, in modo tale da impedire l'elettroosmosi. Nello strumento sono utilizzate due sonde:

- sonda ottica: per valutare la mobilità delle particelle nel campo elettrico;
- elettrodo: per determinare la polarità della carica delle particelle.

Nella cella in cui viene caricato il campione da analizzare le particelle cationiche (+) sono attratte verso la sonda ottica e le particelle anioniche (-) verso l'elettrodo. L'analisi si basa sulla determinazione della mobilità delle particelle cariche immerse in un campo elettrico alternato [67].

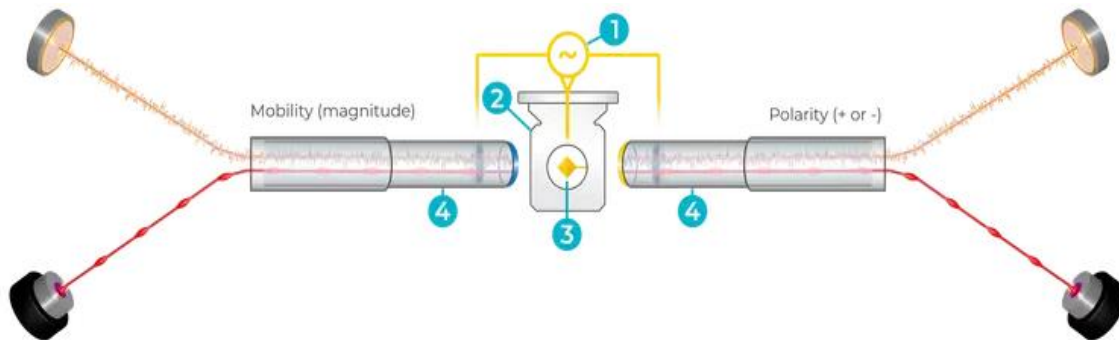


Figura 4.20: 1. Fonte di eccitazione | 2. Cella per la misura in Teflon | 3. Elettrodo a piastra | 4. Sonda ottica

Lo spettro di potenza, ottenuto dalla diffusione dinamica della luce, è modulato dalla combinazione del moto browniano e del moto guidato dal campo elettrico. Per convertire la mobilità elettroforetica in potenziale zeta sono necessari due parametri: la costante dielettrica del materiale e il coefficiente di Henry della soluzione. La costante dielettrica, in genere, viene presa dai valori riportati in letteratura. Il coefficiente di Henry, invece, è legato al rapporto tra lo spessore del doppio strato elettronico e la dimensione delle particelle [67].

4.7.3 Misura delle curve di potenziale zeta

Per ottenere le curve di potenziale zeta è stata misurata la mobilità elettroforetica delle polveri di CeO_2 in funzione del pH a 30°C con un Litesizer (Anton Paar Instruments, Worcestershire, UK). I campioni da analizzare sono stati preparati con una concentrazione iniziale di $1\text{mg}/50\text{mL}$ e, successivamente, sono state aggiunte delle gocce di NaOH $0,1\text{ M}$ o HCl $0,1\text{ M}$ in modo da regolare il pH. Le soluzioni ai diversi valori di pH sono state caricate in un accessorio Omega cuvette (Anton Paar) e le misure sono state eseguite in triplo.

4.8 Prove di fotocatalisi

Le prove di fotocatalisi sono delle procedure utilizzate per testare la fotoattività dei catalizzatori.

4.8.1 Sistema di reazione

Il sistema di reazione è costituito da un reattore batch in vetro incamiciato con capacità di $1,5\text{ L}$ e chiuso attraverso un coperchio a tre colli che sostiene una lampada UV coassiale, un distributore d'aria e una termocoppia in grado di controllare e regolare la temperatura grazie ad un ultra-termostato.

Nello specifico, all'interno del reattore è stata utilizzata due:

- una lampada che irradia nella regione del visibile (Sylvania T5, con potenza di 4W e temperatura di colore di 6500 K , differenza di potenziale 220V e geometria $14\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$;

La reazione è stata condotta sotto agitazione magnetica e il flusso d'aria è stato controllato attraverso un flussometro elettronico.



Figura 4.21: Sistema di reazione

I parametri fondamentali che influenzano maggiormente la reazione comprendono: la temperatura, la velocità di agitazione, la massa di fotocatalizzatore, la portata d'aria e la massa di ibuprofene da degradare

4.8.2 Procedura sperimentale

Per condurre le reazioni sono state preparate delle soluzioni acquose con concentrazione iniziale di ibuprofene nota (12,4 mg/L) mantenute in agitazione per una notte a temperatura ambiente e rivestite da un foglio di alluminio per evitare il passaggio della luce. In seguito alla dissoluzione totale dell'ibuprofene, la soluzione è stata trasferita nel reattore precedentemente descritto. La velocità di rotazione dell'agitatore magnetico è di 750 rpm e la temperatura raggiunta nel reattore è stata settata a 30°C. A questo punto, 0,071 g di catalizzatore sono stati caricati, attraverso uno dei colli liberi presenti sul tappo, all'interno del reattore.

Le prove cinetiche condotte sono di due tipi:

1. Prove di adsorbimento dell'ibuprofene al buio;
2. Prove di fotodegradazione sotto irradiazione visibile.

Nel primo caso, nel reattore non è stata introdotta aria e il sistema è stato coperto con fogli di alluminio per evitare il contatto tra la luce e la soluzione.

Nelle prove di fotodegradazione, invece, è stata utilizzata una lampada specifica ed è stato impostato attraverso un flussimetro digitale un flusso d'aria fisso (50 mL/min), per raggiungere la completa saturazione dell'ossigeno nell'acqua. La reazione prosegue per un tempo complessivo di 5 ore. Per valutare l'evoluzione della fotodegradazione dell'ibuprofene in funzione del tempo, sono stati raccolti dei campioni ogni 30 min nelle prime 2 ore e ogni ora per le restanti 3 ore. Ogni campione prelevato è stato prima centrifugato per 30 minuti a 3300 rpm e poi analizzato mediante spettroscopia UV-Vis (UV-Vis Jasco V-550).

I seguenti test fotocatalitici sono stati realizzati in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università Federico II di Napoli.

5 Procedura sperimentale

5.1 Obiettivi e risultati attesi

Lo scopo della tesi è la progettazione e la sintesi di catalizzatori nanostrutturati a base di CeO₂ per la fotodegradazione di ibuprofene.

Per l'ottimizzazione della fotoattività della ceria alla luce solare è stato sviluppato un protocollo di sintesi versatile e affidabile, che si basa sull'approccio delle micelle inverse. La dimensione e la forma di tali microreattori micellari sono state controllate variando il rapporto tra le fasi liquide e selezionando il tensioattivo con le proprietà adeguate. Si è cercato di indagare l'incidenza del drogaggio di ferro sulla fotoattività del catalizzatore, investigando il ruolo specifico del ferro nell'adsorbimento e nella fotodegradazione sotto irradiazione visibile.

Durante i lavori sperimentali condotti precedentemente dal gruppo di ricerca erano stati sintetizzati dei campioni di CeO₂ pura e drogata con contenuti metallici di 2.5, 5 e 10 mol% di Fe. Dalla caratterizzazione dei campioni era emerso un andamento non lineare tra la capacità di adsorbimento e il contenuto di ferro nel reticolo. La massima capacità di adsorbimento degli inquinanti, e quindi l'attività fotodegradativa ottimale, era stata riscontrata nel campione con il 2.5 mol% di Fe. Questo aspetto ha suscitato particolare interesse nei confronti dei campioni a basso contenuto di drogante, spingendoci a focalizzare il nostro lavoro sulla sintesi e la caratterizzazione dei catalizzatori nanostrutturati di ceria pura e drogata con contenuti di ferro pari a 0.5, 1, 1.5, 2.5 mol%. Il campione Fe2.5 è stato risintetizzato per confronto. Al fine di testare l'influenza del tensioattivo sulle proprietà della nanoceria generata, il protocollo di sintesi è stato ripetuto variando il surfattante.

Per sostenere e dimostrare l'efficacia delle micelle inverse sono stati condotti, come controprova, dei processi di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso (senza la presenza di micelle) andando a valutare le similitudini e le diversità tra le varie polveri ottenute.

5.2 Lavoro sperimentale

Il lavoro sperimentale è focalizzato, quindi, sulla sintesi e l'ottimizzazione dei catalizzatori di CeO₂. Per identificare le proprietà strutturali, morfologiche e ottiche dei materiali preparati è stata condotta una caratterizzazione approfondita. Le tecniche analitiche utilizzate comprendono: l'analisi XRD, l'adsorbimento/desorbimento di N₂, la spettroscopia UV-Vis, la misura del potenziale zeta attraverso le tecniche DLS, la misura della fotoluminescenza, la spettroscopia ICP-MS, la spettroscopia Raman, la spettroscopia XPS e gli studi DFT.

5.2.1 Protocollo di sintesi in micelle inverse

Nel seguente paragrafo viene riportato il protocollo adottato per la sintesi dei nanosistemi di ossido di cerio. Le diverse sostanze chimiche utilizzate sono riassunte in tabella:

Tabella 5.1: Prodotti chimici usati durante la sintesi

Sostanza	Quantità	N. CAS	
Cicloesano	100 mL	110-82-7	Sigma-Aldrich: ACS reagent ≥ 99.5%
Nitrato di cerio esaidrato	*	10294-41-4	Merck: extra pure
Cloruro di ferro	*	7705-08-0	Sigma-Aldrich: reagent grade 97%
Ammoniaca	5,4 mL	1336-21-6	Sigma-Aldrich: ACS reagent 28-30%
1-Butanolo	4 mL	71-36-3	Sigma-Aldrich: ACS reagent ≥ 99.4%
Etanolo	~200 mL	64-17-5	Sigma-Aldrich: puriss ≥ 99.8%

Le quantità di precursori utilizzati dipendono dalla % molare di ferro drogante introdotta nel sistema.

Tabella 5.2: *Quantità di cloruro di ferro e nitrato di cerio esaidrato usate per la preparazione della soluzione precursore **

% molare di Fe	Cloruro di ferro	Nitrato di cerio esaidrato
0	/	1,1724 g
0,5	0,0022 g	1,1665 g
1	0,0044 g	1,1607 g
1,5	0,0066 g	1,1548 g
2,5	0,0110 g	1,1431 g

Preparazione dei reagenti

Il primo step del processo di sintesi consiste nella preparazione dei reagenti. I precursori vengono disciolti in acqua distillata in modo da ottenere una soluzione acquosa con concentrazione 0,5 M. In particolare, la quantità appropriata di nitrato di cerio esaidrato e di cloruro di ferro (*Tabella 5.2*) vengono pesati e disciolti in 5,4 mL di acqua bi-distillata. Il volume della soluzione acquosa contenente i precursori è stato scelto in modo tale da ottenere un valore di w_0 pari a 25 (w_0 è definito come il rapporto molare acqua-surfattante). Per rendere la soluzione omogenea i composti disciolti vengono opportunamente distribuiti attraverso l'utilizzo di un miscelatore a vortice. La quantità di ciascun composto viene determinata attraverso la seguente formula:

$$m_{composto} = M * x * V * M_w \quad (5.1)$$

Dove:

- M : è la molarità della soluzione;
- x : è la frazione molare dell'elemento;
- V : è il volume della soluzione;
- M_w : è il peso molecolare del composto.

La fase olio/surfattante, invece, viene preparata pesando 8,2 g di tensioattivo non ionico (Brij C10) in un becher che viene poi riscaldato su una piastra fino alla completa fusione del surfattante. Successivamente vengono aggiunti 100 mL di cicloesano e la miscela è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente.

Come agente precipitante viene utilizzata l'ammoniaca, usando un volume pari al volume di soluzione acquosa. Mentre il co-surfattante utilizzato per preservare la trasparenza ottica dell'emulsione, e quindi la sua stabilità, è 1-butanololo (4mL),

Reazione

La reazione inizia nel momento in cui i reagenti in soluzione acquosa vengono aggiunti alla fase olio-surfattante. Tutti i prodotti vengono aggiunti lentamente, goccia per goccia. Il protocollo ottimizzato prevede l'introduzione alternata di reagenti in soluzione acquosa e del co-surfattante.

In *Figura 5.1* vengono mostrati i diversi step della reazione di sintesi. È evidente all'aggiunta dei precursori la soluzione tende a diventare torbida e poco stabile (*b*) (*c*). A quel punto diventa fondamentale aggiungere alla miscela un'adeguata quantità di 1-butanololo in grado di ripristinare la stabilità (*d*). L'ultima fase della reazione prevede l'aggiunta dell'ammoniaca

(agente precipitante) mediante l'utilizzo di un'apposita siringa. La diffusione delle gocce di ammoniaca nelle micelle induce la precipitazione controllata dell'idrossido di cerio che conferisce alla soluzione un colore marrone/viola (e). La reazione prosegue per 1,5 ore mantenendo il sistema in agitazione costante. Dopo il tempo prestabilito, la miscela presenta un colore giallastro, legato all'ossidazione del Ce^{3+} in Ce^{4+} (f).

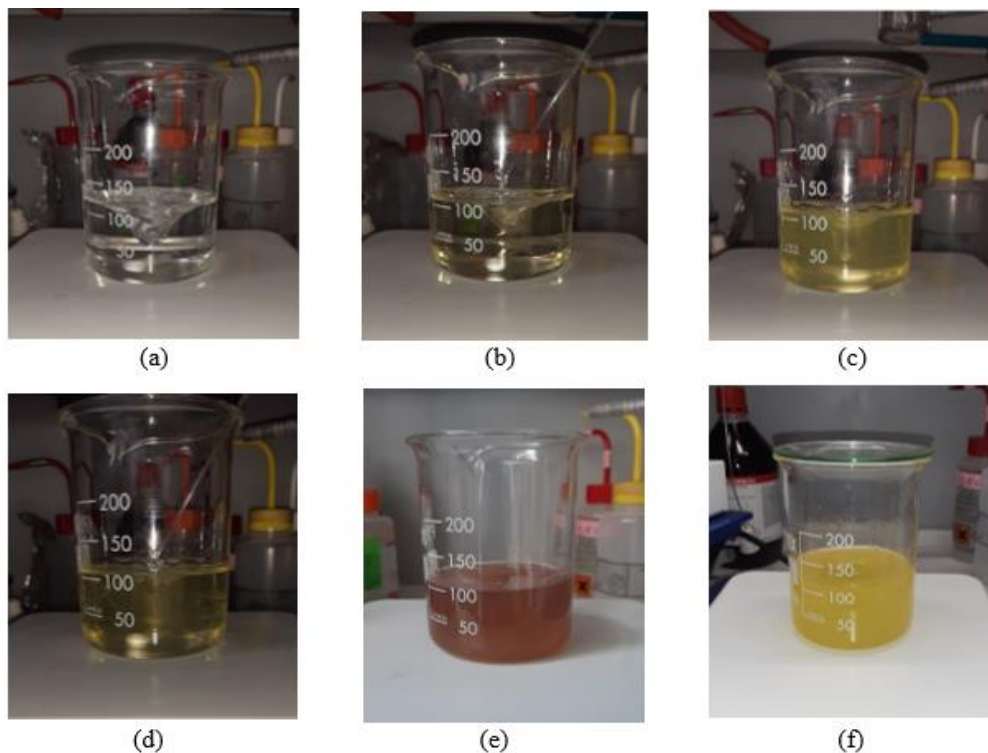


Figura 5.1: Processo di sintesi in micelle inverse

Lavaggio

Al termine della reazione, il materiale raccolto viene sottoposto a delle operazioni di lavaggio con lo scopo di rimuovere la fase organica e i precursori non reagiti dal prodotto finale.

Inizialmente la soluzione viene divisa in quattro provette e centrifugata, in modo da recuperare la fase solida. I parametri di centrifuga sono:

- Velocità: 10000 rpm;
- Temperatura: 17 °C;
- Durata: 10 minuti.

A questo punto, il materiale viene sottoposto a due lavaggi con etanolo. Per migliorare l'efficienza dei lavaggi e fare in modo che l'etanolo si disperda nelle particelle di catalizzatore, viene eseguito un trattamento a ultrasuoni per 15 minuti. Completata l'ultima centrifuga, l'etanolo viene rimosso e il campione viene lasciato a essiccare sotto cappa per due giorni.

Calcinazione

Dopo la sintesi, la polvere viene macinata manualmente e calcinata. La fase di calcinazione influenza le prestazioni del fotocatalizzatore, in particolare, aumenta la cristallinità e aiuta a rimuovere le impurità e l'umidità residua sulla superficie. Una temperatura di calcinazione elevata comporta un processo più efficiente, però, dall'altro lato l'aumento della temperatura può causare la riduzione dell'area superficiale dovuta al collasso dei pori.

Per conciliare questi due aspetti, le condizioni ottimali della calcinazione risultano essere:

- Temperatura: 120 °C;
- Durata: 6 h.

La calcinazione dei campioni viene condotta in una stufa Red Stove (*Figura 5.2*).



Figura 5.2: Campione di polvere calcinato

5.2.2 Protocollo di sintesi con BrijO20

Per testare l'influenza del tensioattivo sul fotocatalizzatore sintetizzato, come accennato nel *paragrafo 5.1*, il protocollo di sintesi in micelle inverse è stato implementato cambiando il surfattante. Nel dettaglio, il BrijC10 (Mw: 683 g/mol) è stato sostituito con il BrijO20 (Mw: 1149.53 g/mol). Per mantenere il valore di w_0 sempre pari a 25, la fase olio/surfattante è stata preparata miscelando 13,8 g di Brij O20 con 100 mL di cicloesano. I diversi step del processo di sintesi sono stati ripetuti in maniera analoga a quanto descritto in precedenza.

5.2.3 Protocollo di sintesi in assenza di micelle

Durante il processo di sintesi in assenza di micelle, siccome la precipitazione viene condotta direttamente nella soluzione acquosa, non è necessario utilizzare né il tensioattivo (brijC10) né la fase organica (cicloesano). Non avendo un'emulsione anche la presenza del 1-butanol è superflua, poiché il sistema tende sempre ad essere stabile dal punto di vista ottico.

La preparazione dei reagenti, segue sempre la stessa procedura, ovvero le specifiche quantità di precursori vengono sciolte in 5,4 mL di H₂O bi-distillata per poi essere inseriti e agitati in un becher con un volume di 50 mL (*Figura 5.3*).

In questo caso, la reazione inizia nel momento in cui viene aggiunto l'agente precipitante. Il sistema viene lasciato in agitazione per soli 30 minuti poiché l'agente precipitante non deve diffondere all'interno delle micelle. Il materiale ottenuto viene poi lavato una sola volta in etanolo, rispettando le condizioni riportate nel caso della sintesi tramite micelle inverse.

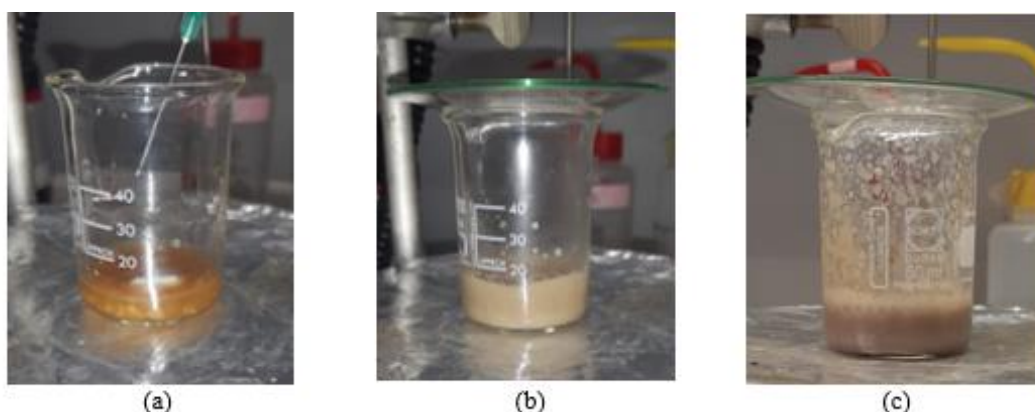


Figura 5.3: Processo di sintesi senza micelle

Per l'ottimizzazione del prodotto, il campione viene macinato, fatto essiccare per 2 giorni e la polvere ottenuta sarà calcinata alle stesse condizioni riportate nel protocollo di sintesi in micelle inverse (120 °C per 6h).

6 Risultati

6.1 Analisi XRD

La tecnica di caratterizzazione basata sulla diffrazione dei raggi X è stata eseguita per determinare le proprietà cristallografiche dei campioni di ceria pura e drogata.

I diffrattogrammi XRD dei campioni sintetizzati sono riportati in *Figura 6.1*

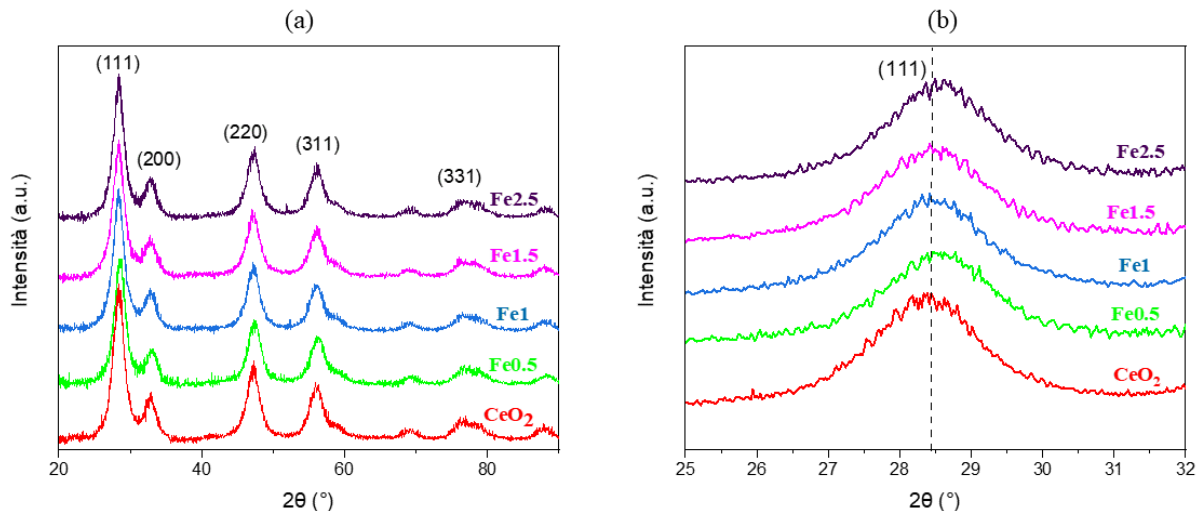


Figura 6.1: (a) Diffrattogramma XRD dei campioni di ceria pura e drogata, (b) focus sul picco di diffrazione (111)

In accordo con i file JCPDS (34-394), installati sul programma High Score Plus, la CeO₂ pura presenta un diffrattogramma corrispondente alla tipica struttura cubica a facce centrate della fluorite. I quattro picchi di diffrazione caratteristici sono registrati a 28.5°, 33.3°, 47.1° e 56.1° associati, rispettivamente, ai piani cristallini (111), (200), (220) e (311). La corrispondenza tra gli angoli di diffrazione ottenuti e i valori di 2θ riportati nel database, dimostra l'efficacia del processo di sintesi al fine di ottenere una fase cristallina di ossido di cerio. Inoltre, l'assenza di picchi aggiuntivi pronunciati, anche a livelli di drogaggio relativamente alti, indica che il ferro introdotto nel reticolo non contribuisce alla formazione di altre fasi cristalline, oltre a quelle precedentemente elencate.

Sebbene i modelli di diffrazione dei campioni drogati siano sempre correlati alla struttura cristallina di tipo fluorite, sono evidenti due aspetti:

- Un progressivo spostamento dei diffrattogrammi verso valori leggermente più alti di 2θ;
- Un leggero allargamento dei picchi all'aumentare del contenuto di ferro.

Il primo effetto, come riportato in letteratura [68], è legato alla contrazione del reticolo e quindi alla sostituzione isomorfa degli ioni Ce⁴⁺ (raggio ionico = 0,97 Å, numero di coordinazione = 8) con ioni Fe³⁺ più piccoli (raggio ionico = 0,78 Å, numero di coordinazione = 8).

Mentre nel secondo caso, coerentemente con le osservazioni di Venkataswamy ed altri studiosi [69], l'allargamento può essere associato a una minore dimensione dei cristalliti nel campione.

Queste leggere differenze nei diffrattogrammi dei campioni drogati suggeriscono, appunto, una sostituzione isomorfa degli ioni ferro all'interno del reticolo cristallino della polvere [70] [71].

6.1.1 Struttura cristallina dei campioni

Per la valutazione della struttura cristallina dei campioni sono stati stimati il parametro di cella e la dimensione media dei cristalliti. Il parametro di cella (Å) è stato calcolato mediante l'utilizzo del software UnitCell. Per il calcolo della dimensione media dei cristalliti, invece, è stata utilizzata l'equazione di Scherrer (*equazione 4.6*), scegliendo come picco di riferimento il più intenso, corrispondente al piano reticolare (111). I dati ottenuti sono riportati di seguito:

*Tabella 6.1: Dati XRD per i campioni di CeO₂ pura e drogata sintetizzati utilizzando le micelle inverse **

Campione	Parametro di cella (Å)	Volume cella (Å ³)	Cristalliti (Å)
CeO ₂	5,4431 ± 3 *10 ⁻⁴	161,26 ± 2 *10 ⁻²	43
Fe0.5	5,4361 ± 3 *10 ⁻⁴	160,64 ± 2 *10 ⁻²	45
Fe1	5,4374 ± 3 *10 ⁻⁴	160,76 ± 2 *10 ⁻²	43
Fe1.5	5,4307 ± 3 *10 ⁻⁴	160,16 ± 2 *10 ⁻²	42
Fe2.5	5,4286 ± 3 *10 ⁻⁴	159,98 ± 2 *10 ⁻²	40

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

Dalla *Tabella 6.1* si evince come i parametri legati alla struttura cristallina dei campioni varino in funzione della % di Fe. Le nanoparticelle di CeO₂ pura presentano il parametro di cella più alto, e tale valore tende a diminuire progressivamente. La contrazione del reticolo, in accordo con la traslazione dei diffrattogrammi XRD, sembra essere legata al drogaggio sostitutivo del ferro all'interno del reticolo stesso. Un andamento monotono decrescente è riscontrato anche nella dimensione dei cristalliti [68]. La formazione delle vacanze di ossigeno è il meccanismo dominante che si verifica all'interno della ceria drogata con cationi aliovalenti. [72] [73]

I nostri campioni di CeO₂ presentano in linea di massima una minore dimensione dei cristalliti rispetto ai campioni sintetizzati con procedure diverse [69] [74] [75]. Questo effetto può essere attribuito alle micelle inverse: la crescita dei cristalli è limitata dalle dimensioni ridotte del nucleo micellare in cui avviene la precipitazione.

6.2 Adsorbimento/desorbimento di N₂

Le misure di adsorbimento/desorbimento di N₂ vengono utilizzate per investigare le proprietà tessiturali del materiale. Tale adsorbimento, condotto a bassa temperatura (77 K), permette di ricavare numerose informazioni utili sulla struttura porosa del campione.

6.2.1 Isoterma

La forma delle isoterme di adsorbimento (*Figura 6.2*) è tipica di un adsorbimento ad alta pressione [50], per cui nei materiali sintetizzati saranno presenti dei mesopori con dimensione compresa tra 2-50 nm. Confrontando la forma delle curve di adsorbimento/desorbimento con le informazioni raccolte in letteratura [51] è evidente una netta somiglianza con le curve di tipo IV. Nella parte iniziale delle isoterme, infatti, è presente un gomito molto pronunciato, generato da un adsorbimento monostrato-multistrato di gas seguito dalla condensazione dei pori. Dalla forma del ciclo d'isteresi, invece, si riescono a ricavare informazioni più dettagliate sulla forma e la struttura dei pori. Tutti i campioni riportati sono caratterizzati da un ciclo d'isteresi di tipo H2 per cui i pori tenderanno ad essere bloccati e con una specifica forma detta "a collo di bottiglia".

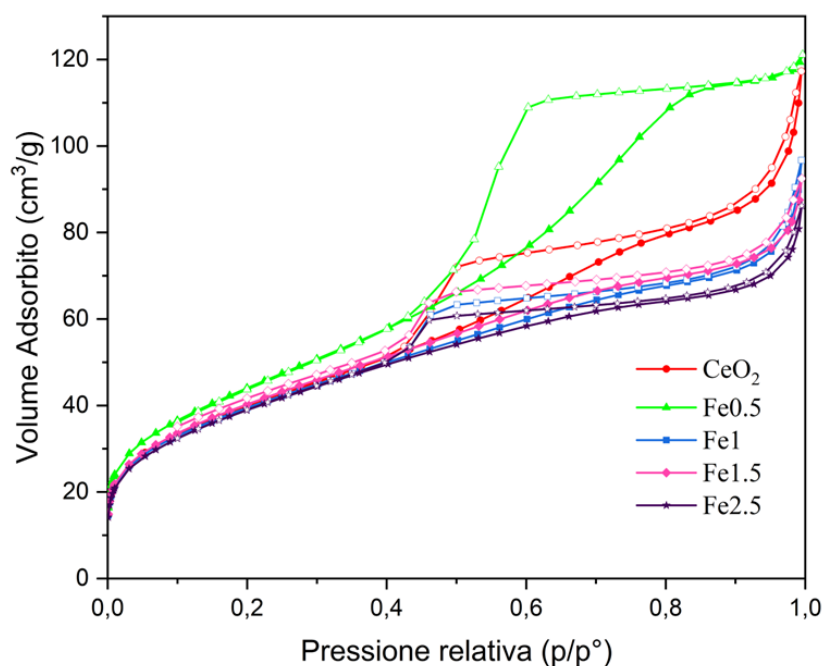


Figura 6.2: Isotherma di adsorbimento/desorbimento di N_2 dei campioni di ceria pura e drogata

6.2.2 Area superficiale e volume totale dei pori

L'area superficiale dei campioni è stata calcolata utilizzando il metodo BET, in quanto i catalizzatori sono caratterizzati da mesopori. I valori ottenuti dalla caratterizzazione sono riportati nella tabella sottostante.

Tabella 6.2: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura e drogata*

Campione	Area superficiale (m^2/g)	Volume pori (cm^3/g)
CeO_2	143	0,182
$Fe0.5$	154	0,207
$Fe1$	142	0,150
$Fe1.5$	145	0,143
$Fe2.5$	141	0,133

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

Tutti i campioni sintetizzati utilizzando la procedura delle micelle inverse presentano un'area superficiale relativamente alta (superiore ai $140 m^2/g$). Le differenze, in termini di area superficiale, tra i campioni drogati sono pressoché trascurabili. Questo aspetto evidenzia che le variazioni non sono correlate in maniera precisa con la % di Fe. Tuttavia, dei valori di area superficiale molto simili sono un chiaro segnale del fatto che il protocollo di sintesi adottato è altamente riproducibile. Osservando il volume totale dei pori nel sistema Fe-Ce è evidente un andamento monotono decrescente rispetto al contenuto di ferro presente nel reticolo.

6.2.3 Distribuzione granulometrica dei pori

La distribuzione granulometrica dei pori è stata valutata con il metodo BJH applicato alla curva di desorbimento. La dimensione dei pori è legata alla dimensione dei cristalli. I cristalli più piccoli tendono ad avere una maggiore aggregazione che riduce lo spazio interstiziale portando alla formazione di pori con dimensioni ridotte [15]. Inoltre, la distribuzione granulometrica dei pori tende ad essere molto omogenea grazie ai trattamenti termici di calcinazione applicati al materiale.

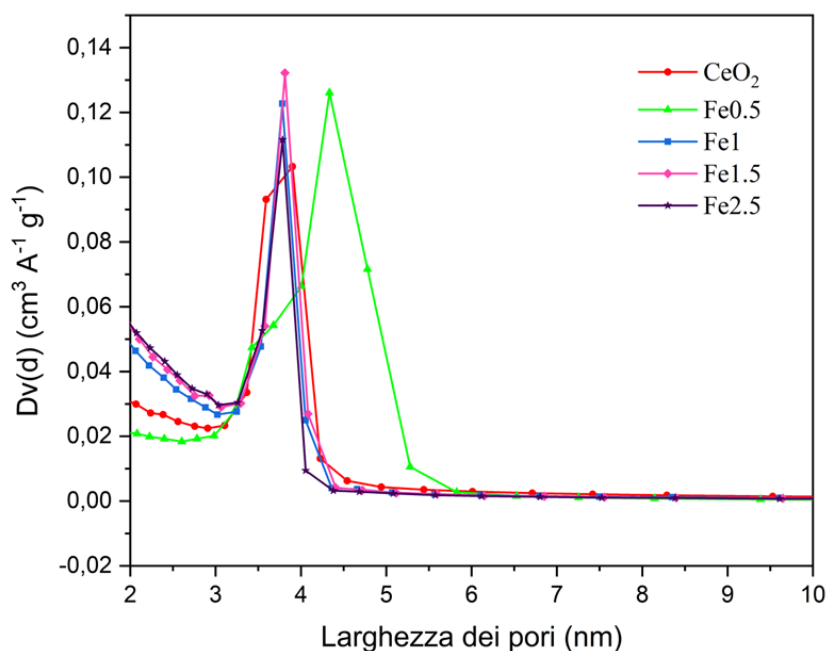


Figura 6.3: Distribuzione dei pori dei campioni di ceria pura e drogata

6.3 Analisi UV-Vis

Le proprietà ottiche dei catalizzatori sono state determinate mediante spettroscopia di riflettanza diffusa UV-visibile.

6.3.1 Spettri UV-Vis

Gli spettri di riflettanza diffusa UV-Vis dei campioni di CeO_2 pura e drogata sono mostrati in *Figura 6.4 (a)*.

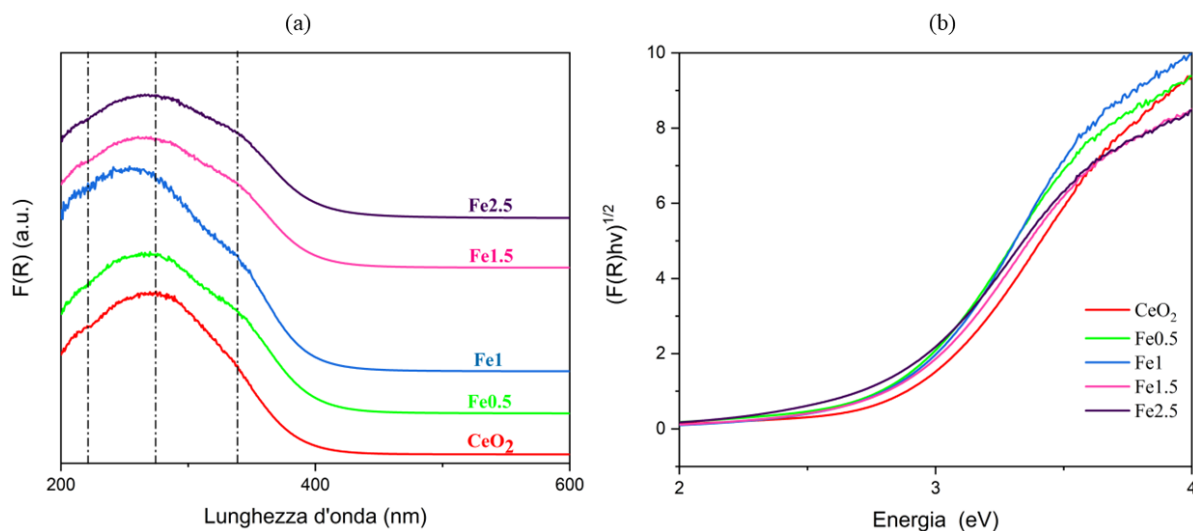


Figura 6.4: (a) Spettro UV-Vis, (b) tauc plot dei campioni di ceria pura e drogata

Lo spettro UV-Vis della ceria pura presenta una banda di assorbimento molto intensa, situata nel range di lunghezza d'onda 200-400 nm, dove si possono distinguere chiaramente tre diverse transizioni. Gli assorbimenti a bassa lunghezza d'onda sono associati a delle transizioni di trasferimento di carica. Tali assorbimenti sono centrati a 215 e 275 nm e corrispondono, rispettivamente, alla transizione di carica $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ e alla transizione $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ [76]. Mentre

l'ultimo picco, a 340 nm, è legato alle transizioni interbanda [54]. Nei campioni drogati con ferro, l'andamento degli spettri è pressoché analogo. All'aumentare del contenuto di Fe, le bande di assorbimento si spostano maggiormente verso la regione del visibile. Questo effetto potrebbe essere legato al livello energetico del metallo drogante e quindi, alla transizione elettronica tra la banda di valenza del campione e il livello di drogaggio. La transizione a 215 nm ($Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$) è ben evidente nei catalizzatori drogati, indizio della presenza di Ce^{3+} , e quindi, di elevate concentrazioni di vacanze di ossigeno all'interno del reticolo del materiale. Per quanto riguarda il picco di assorbimento principale, esso tende a spostarsi verso lunghezze d'onda inferiori e questo slittamento potrebbe essere legato alla presenza di ioni Fe^{3+} isolati [77].

Tutti queste osservazioni evidenziano il ruolo fondamentale del metallo drogante non solo sulla struttura cristallina anche sulle proprietà ottiche e di trasferimento di carica.

6.3.2 Band gap

Il band gap indiretto del materiale viene determinato graficamente, applicando l'approssimazione della doppia tangente, ai diagrammi di Tauc (vedi *paragrafo 4.3.4*). I Tauc plot dei diversi campioni, rappresentati nella *Figure 6.4 (b)*, sono stati ottenuti relazionando $(F(R)hv)^{1/2}$ rispetto all'energia dei fotoni (hv). Di seguito sono riportati i valori del band gap calcolati:

Tabella 6.3: Band gap in funzione della % di Fe*

Campione	Eg (eV)
<i>CeO₂</i>	2,95
<i>Fe0.5</i>	2,91
<i>Fe1</i>	2,88
<i>Fe1.5</i>	2,86
<i>Fe2.5</i>	2,84

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

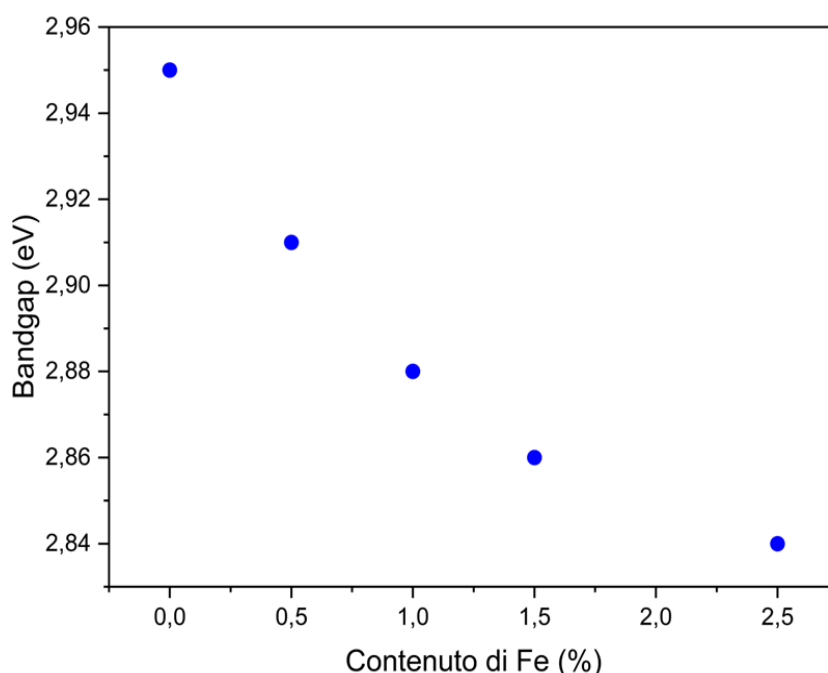


Figura 6.5: Andamento del bandgap in funzione della % di Fe

Dalla *Tabella 6.3* si evince che la CeO_2 pura presenta il band gap più alto ($E_g = 2,95 \text{ eV}$). All'aumentare del contenuto di ferro nel sistema il valore di E_g tende a diminuire progressivamente fino ad arrivare ad un valore di circa $2,84 \text{ eV}$ per il campione con il 2,5% molare di Fe (*Figura 6.5*). Il motivo di questo trend è attribuibile all'introduzione di orbitali 3d vacanti tra la CB e VB della CeO_2 a causa della presenza di ferro nel reticolo [18]. La riduzione del band gap, a sua volta, comporta una maggiore capacità da parte dei catalizzatori di assorbire la luce solare.

6.4 Spettri di fotoluminescenza

Gli spettri di fotoluminescenza (PL) consentono di valutare la struttura e il comportamento ottico delle nanoparticelle di ceria andando a valutare i livelli energetici occupati e le transizioni interbanda.

Nelle misure di fotoluminescenza condotte sono stati registrati gli spettri di emissione impostando sullo strumento un fascio di eccitazione con le seguenti caratteristiche:

- Lunghezza d'onda del fascio di eccitazione pari a 285 nm;
- Intervallo della misura di 305-550 nm;
- Cut-off a 290 nm.

Gli spettri mostrati in *Figura 6.6* presentano due bande di emissione nella regione del visibile, rispettivamente a 426 nm ($2,97 \text{ eV}$ - violetto) e a 487 nm ($2,54 \text{ eV}$ - azzurro) [78].

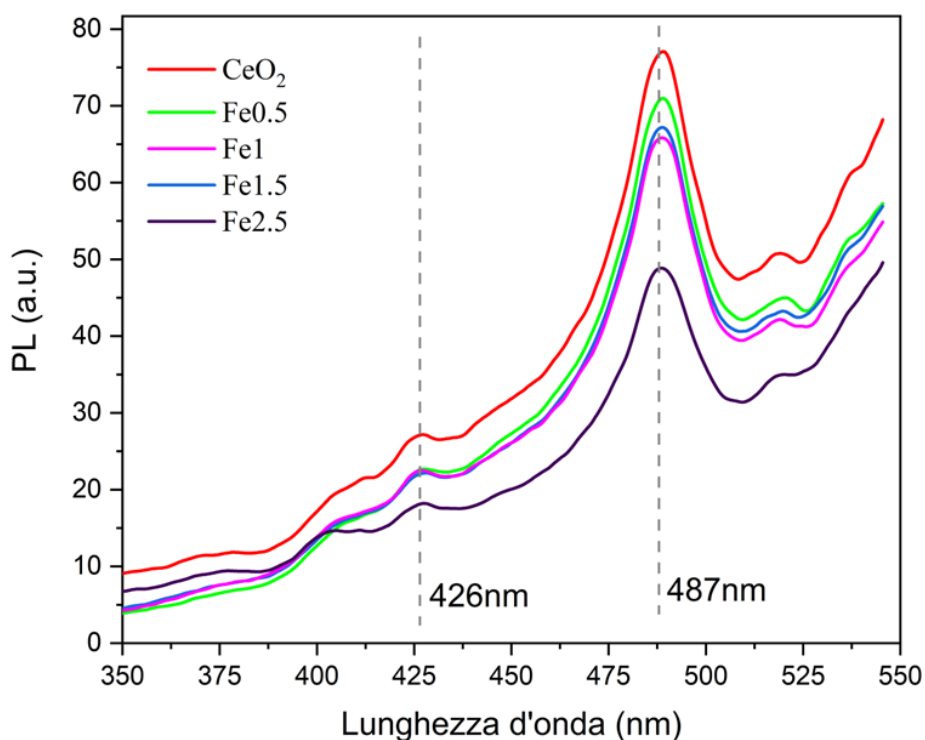


Figura 6.6: Spettri di emissione PL dei campioni di ceria pura e drogata ottenuti utilizzando un fascio di eccitazione a 285 nm e con un cut-off a 290 nm

Questi picchi di emissione corrispondono a dei processi di ricombinazione che coinvolgono i portatori di carica fotoindotti intrappolati nelle bande di profondità. Tali bande prendono il nome di stato-trappola PL (TPL). Le bande TPL vengono rilevate per via dei numerosi difetti superficiali delle nanoparticelle [78]. Infatti, in superficie, le imperfezioni del reticolo (vacanze ioniche, dislocazioni, impurità, ecc.) possono intrappolare le coppie e^-/h^+ . L'eccitazione degli elettroni e i processi di intrappolamento generati dal fascio di eccitazione, valutati attraverso il

modello di ricombinazione Shockley–Read–Hall [79], vengono riportati nella *Figura 6.7*. La banda di valenza è dovuta agli orbitali 2p dell'ossigeno, mentre la banda di conduzione agli orbitali 5d, 6s del Ce. Oltre a queste due bande principali è presente al di sotto della CB una stretta sottobanda legata agli orbitali vuoti degli ioni Ce^{4+} [80]. Anche se non viene rappresentata nella figura sottostante, ci aspettiamo l'esistenza di un'altra sottobanda superiore alla VB dovuta alla presenza degli ioni Ce^{3+} nel reticolo cristallino [81].

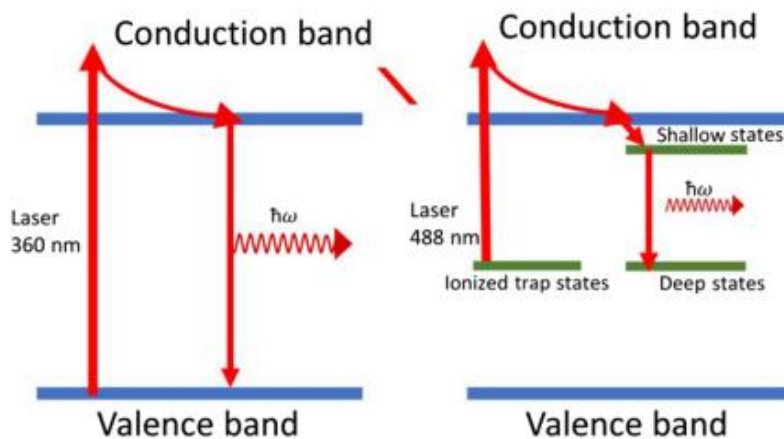


Figura 6.7: Rappresentazione schematica della struttura a bande della CeO_2 tenendo conto della lunghezza d'onda dei fasci di eccitazioni utilizzati nelle misure

La conversione reversibile degli ioni Ce^{4+} in Ce^{3+} accompagna il processo di formazione delle vacanze di ossigeno. Le vacanze sono i difetti principali della nanoceria, essi producono dei livelli trappola tra la CB e VB che bloccano la ricombinazione dei portatori di carica fotoindotti e sono responsabili dei picchi di emissione visibili negli spettri PL. Questi livelli corrispondono alle bande TPL prima citate [82].

Sulla base delle informazioni raccolte in letteratura i risultati indicano che i campioni di ceria presentano un'elevata concentrazione delle vacanze che potrebbero propiziare un'efficiente fluorescenza. All'aumentare della % di Fe drogante introdotta nel reticolo, gli spettri PL presentano dei picchi meno pronunciati poiché aumento i livelli trappola intermedi dovuti alle vacanze. Infatti, il ritorno dei portatori di carica fotoindotti nei livelli energetici di partenza è rallentato dalle bande TPL, per cui il segnale generato dal campione è meno intenso.

6.5 Analisi Raman

Gli spettri Raman ci consentono di raccogliere importanti informazioni sulla distribuzione del ferro nei nanocristalli di ceria. I risultati dei campioni sintetizzati sono riportati in *Figura 6.8*.

Gli spettri presentano tre picchi principali rispettivamente a 270 cm^{-1} , $458,5 \text{ cm}^{-1}$ e 606 cm^{-1} . Il picco principale ($458,5 \text{ cm}^{-1}$) deriva dalla vibrazione degli atomi di O (F_{2g}) presenti nella struttura cristallina dei catalizzatori. Man mano che aumenta la % molare di Fe drogante la posizione del picco si sposta verso valori più bassi. Questo spostamento è coerente con la riduzione della dimensione delle nanoparticelle [83] (vedi *Tabella 6.1*). Spanier e altri ricercatori [99] hanno riscontrato nei propri studi un redshift di 4 cm^{-1} per nanocristalli di 6 nm, mentre nel nostro caso per particelle dell'ordine di 4 nm si hanno spostamenti di circa $6,5 \text{ cm}^{-1}$. In genere, il picco è asimmetrico e tale asimmetria sembra essere correlata alla distribuzione granulometrica dei campioni [83][84][85]. Gli studi condotti da Popovic [86] hanno messo in evidenza, non solo uno spostamento del picco, ma anche una sua amplificazione nei campioni CeO_2 drogati. Tuttavia, l'andamento non è strettamente monotono in funzione della % di Fe. Lo spostamento e l'ampliamento del picco F_{2g} nei campioni drogati non può

essere attribuito soltanto ad un effetto dimensionale, in quanti le dimensioni dei catalizzatori sono molto simili, bensì è dovuto ad una deformazione dei nanocristalli, a una delocalizzazione della carica e a un cambiamento nelle frequenze vibrazionali dei legami Ce-O a causa della sostituzione isomorfa del Ce^{4+} con il Fe^{3+} . Tali variazioni sono una traccia evidente del fatto che i campioni sono carenti di ossigeno per via della formazione delle vacanze.

Oltre al picco principale sono presenti due picchi supplementari a 270 cm^{-1} e 606 cm^{-1} associati rispettivamente ai modi vibrazionali F_{1TO} e F_{1LO} . Il picco F_{1LO} è direttamente correlato con la presenza delle vacanze di ossigeno nel reticolo, in particolare tale vibrazione può essere assegnata a difetti che coinvolgono complessi cationici drogati posizionati vicino alle vacanze [87]. Anche in questo caso, l'ampiezza del picco F_{1LO} aumenta con l'incorporazione del Fe nel reticolo, indice che il ferro favorisce la formazione delle vacanze di ossigeno.

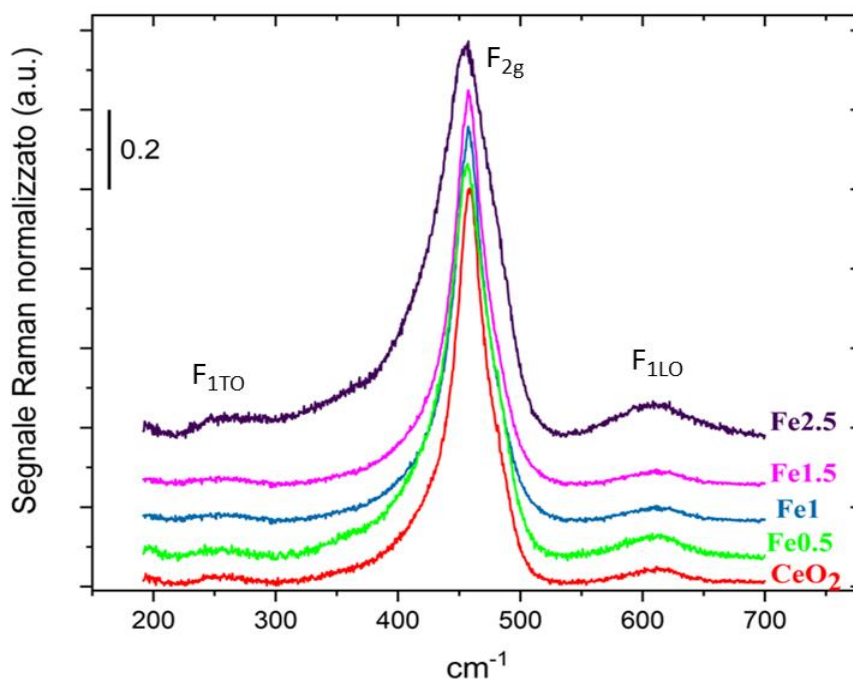


Figura 6.8: Spettri Raman dei campioni di ceria pura e drogata

6.6 Analisi ICP-MS

L'analisi di spettrometria ICP-MS è stata effettuata per determinare la concentrazione molare di ferro presente e quindi la composizione effettiva dei catalizzatori sintetizzati. Prima dell'analisi, i campioni sono stati sottoposti a un processo di estrazione in presenza di una soluzione calda di acido nitrico, per garantire una completa ionizzazione del materiale. I risultati, espressi come rapporto molare Fe/Ce, sono riportati nella Tabella 6.4.

Tabella 6.4: Composizione chimica dei campioni calcolata dall'analisi ICP-MS

Campione	Rapporto nominale Fe/(Fe+Ce) (% molare)	Rapporto effettivo Fe/(Fe+Ce) (% molare)
CeO_2	-	-
$Fe0.5$	0,50	0,65
$Fe1$	0,90	0,76
$Fe1.5$	1,5	1,05
$Fe2.5$	2,5	2,79

Il rapporto effettivo è in accordo con il valore nominale atteso a dimostrazione che il protocollo di sintesi adottato preserva la stechiometria ed evita perdite di materiale durante il processo di sintesi.

6.7 Curve di potenziale zeta

Le misure del potenziale zeta sono molto utili per lo studio delle interazioni elettrostatiche, in quanto consentono di determinare la densità di carica superficiale delle nanoparticelle. Il potenziale zeta viene calcolato sfruttando la relazione con la mobilità elettroforetica assunta dalle particelle di campione all'interno di un campo elettrico [88]:

$$\mu = \frac{2\varepsilon \zeta f(ka)}{3\eta} \quad (6.1)$$

Dove:

- ε : è la costante dielettrica;
- ζ : è il potenziale zeta;
- $f(ka)$: è la funzione di Henry con k^{-1} è la lunghezza di Debye e a è il raggio delle particelle;
- η : è la viscosità della soluzione.

Una mobilità positiva (potenziale zeta positivo) corrisponde a una particella carica positivamente, una mobilità negativa (potenziale zeta negativo) corrisponde a una particella carica negativamente. I valori di potenziale zeta ottenuti per i diversi campioni al variare del pH della soluzione sono riportati in *Figura 6.9*:

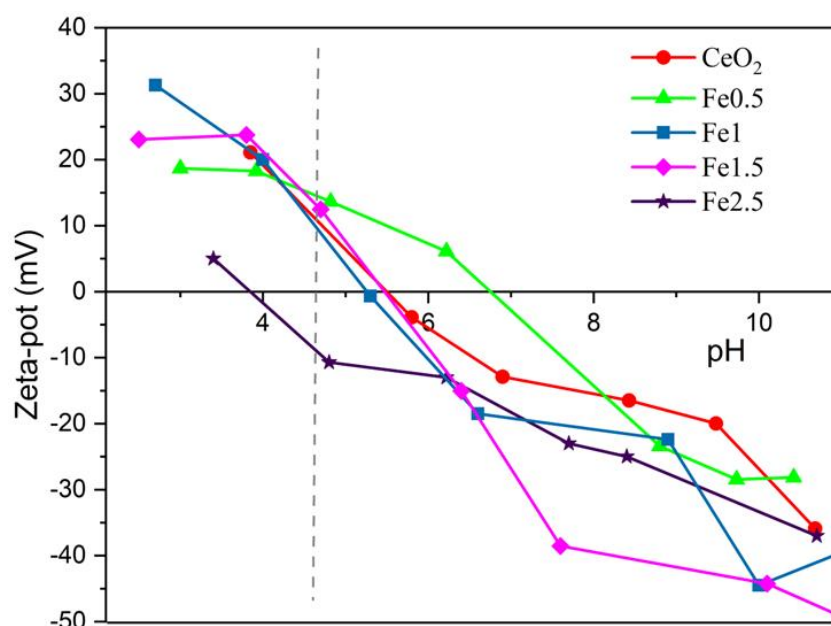


Figura 6.9: Curve di potenziale zeta dei campioni di ceria pura e drogata

Dai risultati mostrati è interessante osservare che, al pH della soluzione di ibuprofene (pH = 4,6), tutti i campioni hanno una densità di carica superficiale positiva, ad eccezione del campione Fe2.5 carico negativamente.

6.8 Studi DFT

6.8.1 Caratterizzazione delle superfici della CeO₂ drogata con Fe

I calcoli della teoria funzionale della densità (DFT) sono stati condotti, in collaborazione con l'università di Salerno, per valutare dal punto di vista teorico gli effetti del drogaggio con Fe sulle proprietà elettroniche e strutturali della superficie della CeO₂ (111).

Sono stati considerati due possibili scenari: il primo in cui gli atomi di ferro sostituiscono gli atomi di cerio superficiali e sub-superficiali (Fe@Ce); e il secondo prevede il drogaggio interstiziale, con gli atomi di Fe inseriti negli interstizi presenti nella struttura cristallina (Fe_{Int}). Le geometrie ottimizzate dei due sistemi sono riportati in *Figura 6.10*:

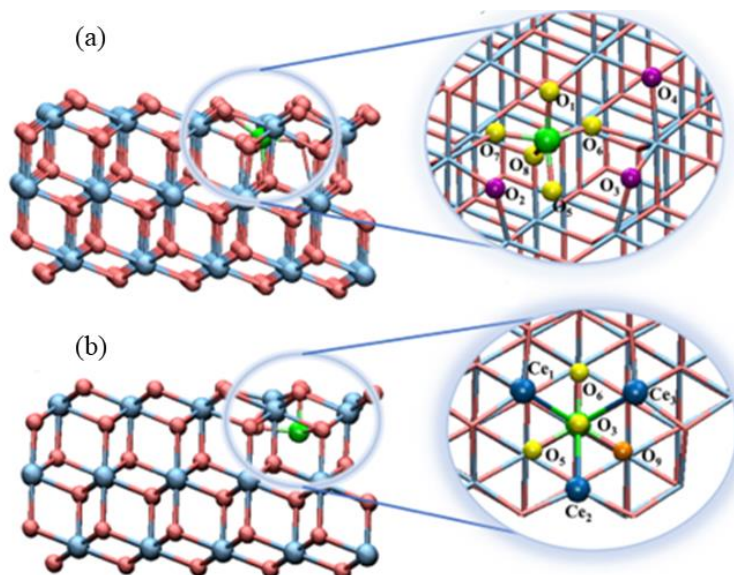


Figura 6.10: (a) Struttura ottimizzata di Fe@Ce, (b) struttura ottimizzata di Fe_{Int}

Il drogaggio con Fe sostitutivo superficiale (Fe@Ce) produce un materiale molto più stabile rispetto al drogaggio con Fe interstiziale (Fe_{Int}), poiché la presenza del ferro negli interstizi induce delle distorsioni strutturali. Inoltre, si ha la formazione di nuovi legami Fe-O con la rottura dei legami Ce-O preesistenti, il che porta alla generazione di ioni Ce³⁺ ridotti.

Attraverso i calcoli DFT è stato stimato anche il band gap dei diversi sistemi, riscontrando una riduzione pari a 0,2 eV nel sistema drogato rispetto a quello incontaminato. Questo trend conferma i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi UV-Vis condotte sui campioni sintetizzati (vedi *Tabella 6.3*).

6.8.2 Adsorbimento dell'ibuprofene sulle superfici

Gli studi DFT sono stati utilizzati, anche, per valutare l'adsorbimento di ibuprofene (IBU) sulla superficie, simulando la molecola IBU nella sua forma deprotonata secondo le condizioni sperimentali.

L'IBU interagisce con la CeO₂ (111) attraverso un legame ionico tra un atomo di O presente nel suo gruppo carbossilato e un atomo di Ce superficiale. Confrontando le energie di adsorbimento dell'IBU nei sistemi con e senza Fe drogante (*Figura 6.11 (a)* e *Figura 6.11 (b)*) si osserva che la presenza del Fe riduce l'energia di adsorbimento di circa 0,4 eV.

Questo effetto è dovuto:

- alla maggiore disponibilità di orbitali liberi del Fe³⁺ rispetto al Ce⁴⁺ in grado di ospitare gli elettroni, e quindi, formare nuovi legami;

- alle distorsioni strutturali generate dal drogante sostitutivo.

Nei sistemi in cui sono presenti le vacanze di ossigeno l'energia di adsorbimento è molto bassa, indice che tali difetti favoriscono l'adsorbimento. Inoltre, anche in questo caso, in presenza di Fe sostituzionale la capacità di adsorbimento sarà ulteriormente incrementata (Figura 6.11 (c) e Figura 6.11 (d))

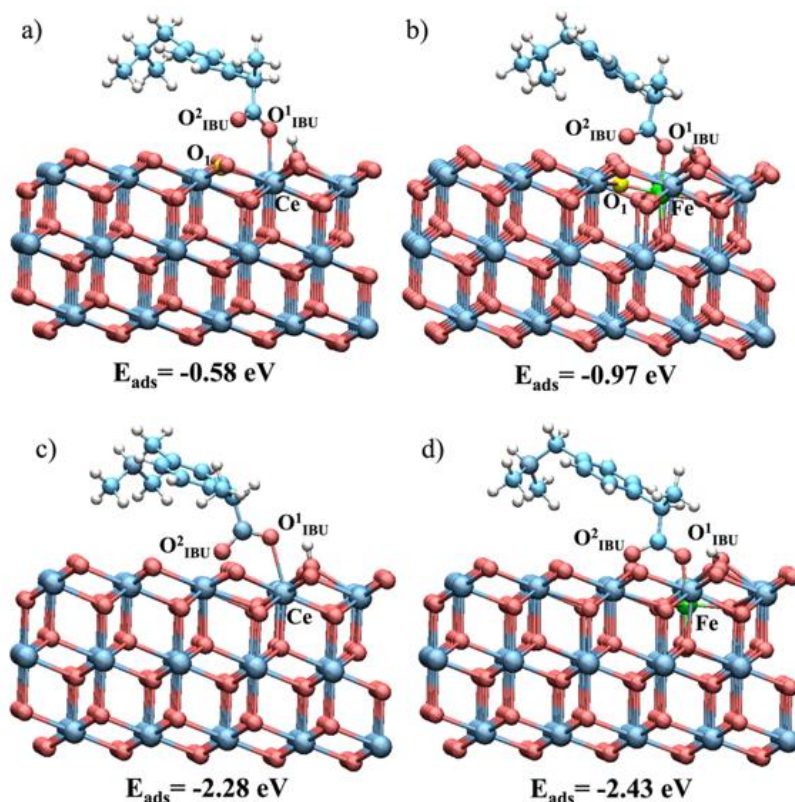


Figura 6.11: Strutture ottimizzate e relative E_{Ads} di (a) CeO_2 (111), (b) $Fe@Ce$ (111), (c) $CeO_2@VO_1$ (111), (d) $Fe@Ce:VO_1$ (111)

6.9 Analisi XPS

L'analisi dettagliata della superficie dei campioni sintetizzati è stata condotta attraverso una misura di spettroscopia di fotoemissione ai raggi X (XPS). Tale tecnica, infatti, consente di individuare gli elementi chimici presenti in superficie determinandone lo stato di legame.

Siccome i campioni analizzati sono dei sistemi nanometrici Fe-CeO₂, gli spettri XPS valutati comprendono: spettri XPS del Ce3d, del O1s e del Fe2p.

Lo spettro XPS del Ce3d è molto complesso, per cui per la sua deconvoluzione devono essere utilizzate delle opportune precauzioni [89]. Solitamente viene utilizzato per determinare la quantità degli ioni Ce³⁺ e Ce⁴⁺ di superficie. I due ioni sono presenti generalmente in ambienti diversi e sono, perciò, caratterizzati da differenti trasferimenti di carica. Lo spettro XPS del O1s è sensibile ai cambiamenti di coordinazione degli atomi di ossigeno, di conseguenza la sua deconvoluzione consente di valutare i trasferimenti di carica tra gli atomi di O e quelli di Ce. Per poter analizzare in modo accurato tali segnali devono essere considerate tre componenti [90]: la prima, indicata come O α a 529 eV è associata all'ossigeno reticolare, e quindi, alla quantità di Ce⁴⁺ nella CeO₂; le altre due sono la caratteristica O β a 531 eV e la caratteristica O γ a 532 eV, attribuite ai gruppi idrossilici superficiali generati rispettivamente dalla dissociazione dell'acqua adsorbita e dall'acqua molecolare adsorbita irreversibilmente. Infine, dall'analisi del segnale Fe2p, si riscontra una bassa concentrazione relativa di Fe anche a livelli di drogaggio

elevati. Questo effetto ci suggerisce che il ferro introdotto nel sistema potrebbe essere distribuito in modo non omogeneo all'interno dei nanocristalli.

Sfruttando l'area dei picchi principali presenti negli spettri è stata determinata la composizione atomica relativa dei nanocristalli di CeO_2 in funzione della % di Fe (Figura 6.12).

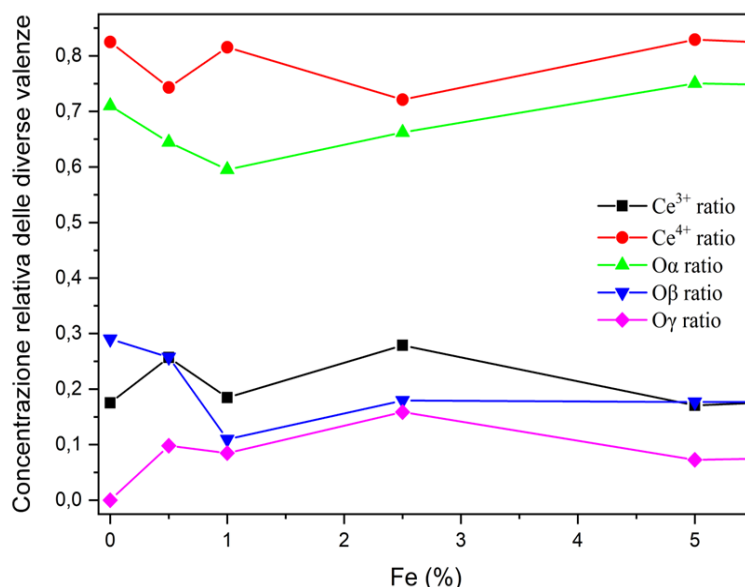


Figura 6.12: Composizione atomica relativa dei nanocristalli di CeO_2 pura e drogata in funzione del contenuto di Fe

Dal grafico si nota che la concentrazione atomica relativa degli ioni Ce^{4+} segue quella dell' O_α . Ciò è coerente in quanto entrambi i segnali provengono dai nanocristalli di CeO_2 . Inoltre, è interessante notare che le concentrazioni relative di Ce^{3+} e Ce^{4+} variano con il contenuto di Fe in modo opposto, rivelando che l'introduzione di Fe, fino ad un valore pari al 2.5% molare, produce una maggiore quantità di ioni Ce^{3+} . Al contrario, oltre al 2.5% di Fe, l'ulteriore aggiunta di atomi droganti sembra essere meno efficace in questo senso. Come dimostrato dagli studi DFT (vedi paragrafo 6.8) la generazione di ioni Ce^{3+} è legata alla produzione delle vacanze di ossigeno (VO), di conseguenza, le analisi XPS rappresentano un'indicazione rilevante anche per la concentrazione relativa delle VO. Il valore massimo della concentrazione relativa di Ce^{3+} , quindi la più alta concentrazione di VO e difetti, coincide con la massima attività fotocatalitica riscontrata nel campione Fe 2.5.

6.10 Prove fotocatalitiche

Le prove fotocatalitiche sono state condotte per testare l'adsorbimento e le prestazioni fotodegradative dei diversi catalizzatori nei confronti dell'ibuprofene in soluzione. Le condizioni sperimentali utilizzate nelle prove sono: $T = 30^\circ\text{C}$, $C_{\text{IBU},0} = 12.4 \text{ mg/L}$, $\rho_B(\text{solido/liquido}) = 0.07 \text{ g/L}$ e tempo di reazione = 300 min. Nei risultati sono state riportate anche le informazioni relative al campione Fe5, sintetizzato durante i precedenti lavori sperimentali del gruppo di ricerca, in modo tale da creare un filo conduttore tra i diversi lavori.

6.10.1 Adsorbimento di ibuprofene

Le prove di adsorbimento sono condotte al buio. L'efficienza di adsorbimento dipende dalle interazioni elettrostatiche che si formano tra le nanoparticelle di catalizzatore e le molecole di contaminante in soluzione. Per questo motivo, si è reso fondamentale investigare il potenziale zeta dei campioni per verificarne l'adsorbimento. Nello specifico, dalla Figura 6.13, sono stati

valutati i valori dello z-pot dei diversi campioni al pH della soluzione trattata (pH = 4,6). Tali valori sono stati relazionati con la capacità di adsorbimento [$q_t = (C_{IBU,0} - C_{IBU})/\rho_B$] di ciascun campione, calcolata alle condizioni operative dei test fotocatalitici. I grafici ottenuti sono riportati di seguito:

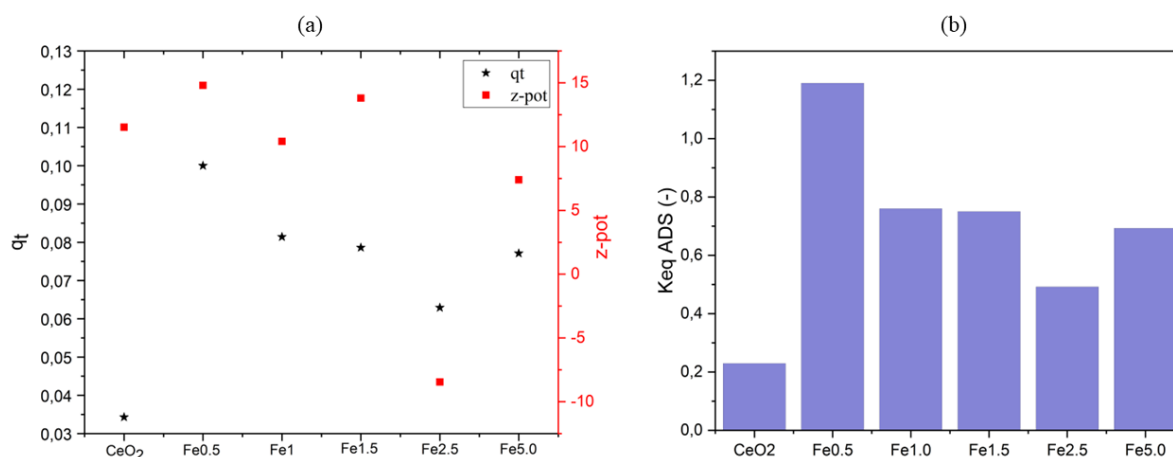


Figura 6.13: (a) Potenziale zeta dei campioni di ceria pura e drogata vs capacità di adsorbimento, (b) Andamento della costante di equilibrio di adsorbimento

Nelle condizioni operative utilizzate l'ibuprofene è dissociato nella forma anionica; quindi, è caratterizzato da una carica superficiale parzialmente negativa, per cui tende ad instaurare delle interazioni forti con i materiali carichi positivamente [90]. Dai valori mostrati in *Figura 6.10 (a)* è interessante notare come tutti i campioni di CeO₂ drogati siano carichi positivamente ad eccezione del campione Fe2.5. La capacità di adsorbimento presenta, quindi, un valore minimo per il catalizzatore Fe2.5 proprio perché la sua carica negativa tende a respingere l'ibuprofene. La diversa carica superficiale dei campioni contenenti ferro può essere correlata al tipo di idrossili esposti dalle superfici, alla loro distribuzione e alla loro posizione rispetto alle vacanze di ossigeno [91] [92]. Dai risultati XPS e Raman è emerso che il campione Fe2.5 è caratterizzato da una maggiore concentrazione di vacanze e questo può spiegare la carica superficiale negativa del suddetto campione. Il catalizzatore Fe0.5 ha potenziale zeta più alto rispetto agli altri, esso tenderà ad avere una carica superficiale positiva maggiore che può giustificare la sua efficienza di adsorbimento massima.

Un altro aspetto molto interessante su cui focalizzare l'attenzione riguarda il comportamento della ceria pura. Nonostante una superficie carica positivamente (z-pot ~ 11,5 mV) la sua efficienza di adsorbimento risulta essere la più bassa tra i campioni analizzati. Questo comportamento anomalo, rispetto all'ipotesi sopra citata, sembra essere dovuto all'assenza di ferro nel reticolo. Infatti, dagli studi DFT (teoria funzionale della densità) è emerso che l'energia di adsorbimento tende ad essere più elevata quando l'ibuprofene interagisce con gli atomi di Fe rispetto a quelli di Ce.

L'adsorbimento dell'ibuprofene viene interpretato in maniera semplificata attraverso la seguente reazione:



Dove:

- *IBU*: indica una molecola di ibuprofene in soluzione;
- ***: indica un sito di adsorbimento libero sulla superficie del catalizzatore;
- *IBU**: indica una molecola di ibuprofene adsorbita.

Per valutare l'effettivo contributo dell'adsorbimento nelle prove fotocatalitiche è stato utilizzato un modello cinetico semplificato.

Tale modello si basa sull'espressione della velocità di adsorbimento reversibile riportata nell'equazione 6.3:

$$r_{ADS} = K_{ADS} \left(C_{IBU} - \frac{1}{K_{eqADS}} C_{IBU*} \right) \quad (6.3)$$

L'equazione di bilancio di massa, valida per un sistema batch, è:

$$\frac{dc_{IBU}}{dt} = -r_{ADS} \rho_B \quad (6.4)$$

Risolvendo l'equazione differenziale ordinaria sono state stimate la costante cinetica di adsorbimento e di equilibrio riportate in *Tabella 6.5*.

Tabella 6.5: Valori della costante di adsorbimento e di equilibrio

Campione	K_{ADS} (L g ⁻¹ min ⁻¹)	K_{eqADS} (-)
CeO ₂	0.09±0.02	0.23±0.01
Fe0.5	0.25±0.01	1.19±0.02
Fe1	0.35±0.02	0.76 ±0.03
Fe1.5	0.43±0.03	0.75± 0.04
Fe2.5	0.16±0.02	0.49±0.02
Fe5	0.23±0.02	0.69±0.02

In *Figura 6.14* viene mostrato come varia il rapporto tra la concentrazione finale e la concentrazione iniziale di ibuprofene in funzione del tempo di reazione. Anche dalle seguenti curve si nota come il campione Fe0.5 sia caratterizzato dalla maggiore efficienza di adsorbimento, poiché la concentrazione relativa di ibuprofene al termine della prova è la più bassa (curva verde).

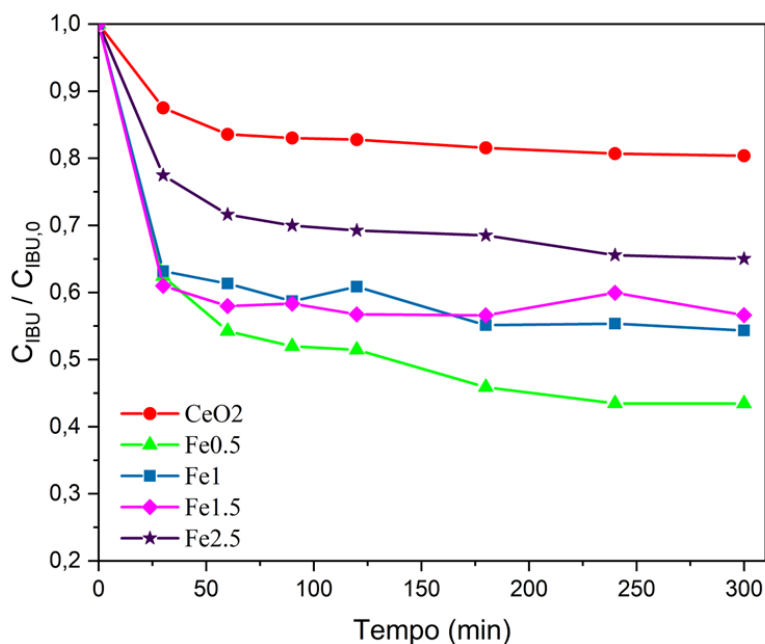


Figura 6.14: Andamento della concentrazione di ibuprofene residua ($C_{IBU} / C_{IBU,0}$) nei diversi campioni di ceria pura e drogata

6.10.2 Attività fotodegradativa

Le prove di fotodegradazione sono svolte nell'apposito reattore (*paragrafo 4.8*) in presenza di un'irradiazione di luce solare.

Nei test di fotodegradazione si verificano sia l'adsorbimento dell'inquinante che la reazione chimica di degradazione vera e propria. Per questo motivo, l'equazione di bilancio di massa deve considerare anche il consumo della specie IBU* a causa del processo di fotodegradazione:

$$\frac{dc_{IBU^*}}{dt} = (+r_{ADS} - r_{DEG}) \rho_B \quad (6.4)$$

La velocità di degradazione dell'ibuprofene (r_{DEG}) è espressa come:

$$r_{DEG} = k_{DEG} C_{IBU^*} \quad (6.5)$$

Risolvendo l'equazione differenziale si determina il valore della costante cinetica di degradazione in funzione della % di Fe:

Tabella 6.6: Valori della costante di degradazione

Campione	K_{DEG} (L g ⁻¹ min ⁻¹)
CeO ₂	0.03±0.01
Fe0.5	0.03±0.01
Fe1	0.076±0.003
Fe1.5	0.089±0.003
Fe2.5	0.11±0.01
Fe5	0.04±0.01

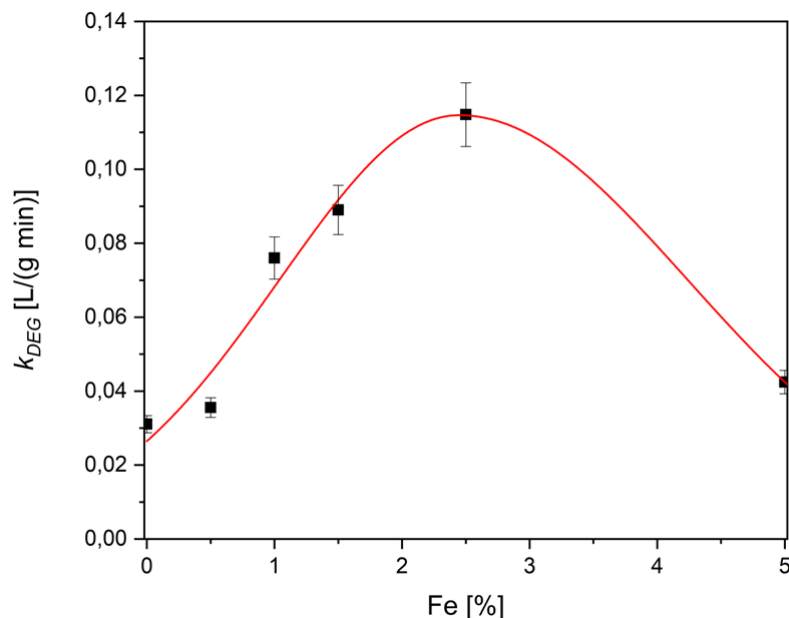


Figura 6.15: Andamento della costante di degradazione in funzione della % di Fe

Dall'andamento della costante (*Figura 6.15*) si vede chiaramente che il catalizzatore con il 2.5% molare di Fe è il più interessante in termini di fotodegradazione nei confronti dell'ibuprofene.

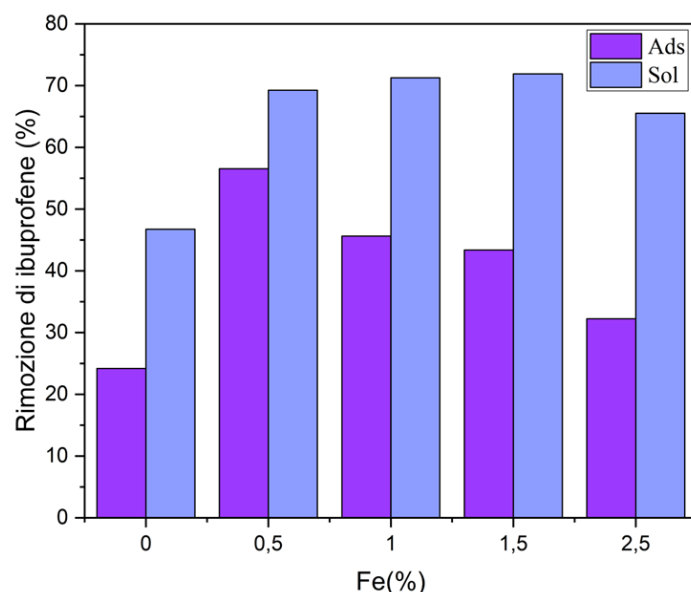


Figura 6.16: Andamento della rimozione % di ibuprofene sia in condizioni di buio (Ads) che sotto irradiazione solare (Sol)

Osservando soltanto la quantità di ibuprofene degradata alla luce solare (*Figura 6.16*) i catalizzatori migliori dovrebbero essere gli ossidi di cerio con 0.5%, 1% e 1.5 % molare di Fe. Invece, il campione più performante è il campione Fe2.5 poiché bisogna considerare, come sottolineato in precedenza, che durante i test si verificano contemporaneamente adsorbimento e fotodegradazione. I risultati ottenuti dall'elaborazione del modello cinetico (*Figura 6.15*) sono in accordo con le caratterizzazioni condotte. Infatti, analisi preliminari XPS hanno dimostrato che il campione Fe2.5 ha il più alto contenuto di Ce^{3+} , e quindi, la più alta concentrazione di vacanze di ossigeno. Come indicato in letteratura [93] [94], le vacanze rappresentano dei difetti in grado di intrappolare gli elettroni fotogenerati, limitando il tasso di ricombinazione e^-/h^+ e aumentando notevolmente le prestazioni fotodegradative del catalizzatore.

7 Prospettive future

Nel capitolo seguente vengono confrontate in modo critico le proprietà principali dei catalizzatori prodotti modificando alcuni punti salienti del protocollo di sintesi utilizzato. Nello specifico sono stati sperimentati:

1. Nuovi protocolli di sintesi in micelle inverse utilizzando il BrijO20 come surfattante;
2. Dei semplici protocolli di sintesi per precipitazione in ambiente acquoso.

Attraverso un'attenta analisi dei risultati sono stati individuati interessanti spunti per applicazioni e sviluppi futuri.

7.1 Sintesi in micelle inverse con BrijO20

Per valutare l'influenza del tensioattivo sulle caratteristiche del fotocatalizzatore sintetizzato, il protocollo di sintesi è stato ripetuto sostituendo il BrijC10 con il BrijO20.

Di seguito sono riportati i diffrattogrammi XRD e le principali proprietà cristallografiche dei campioni ottenuti.

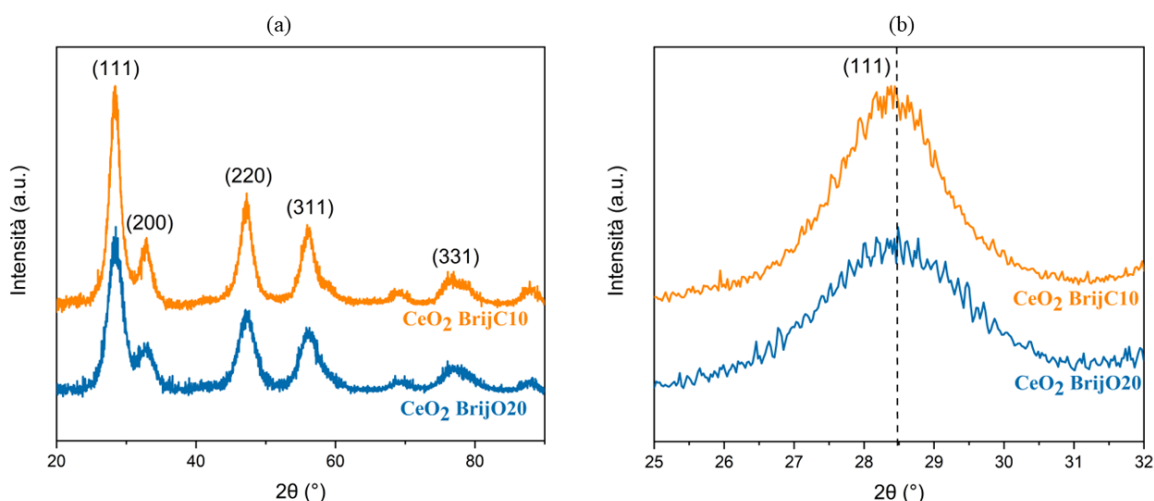


Figura 7.1: (a) Diffrattogramma XRD dei campioni di ceria pura sintetizzata con BrijC10 e BrijO20, (b) focus sul picco di diffrazione (111)

Tabella 7.1: Dati XRD dei campioni sintetizzati utilizzando diversi surfattanti *

Campione	Parametro di cella (Å)	Volume cella (Å ³)	Cristalliti (Å)
<i>CeO₂ BrijC10</i>	$5,4431 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$161,26 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	43
<i>CeO₂ BrijO20</i>	$5,4230 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$159,49 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	32

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

Nei diffrattogrammi non sono presenti particolari differenze, ad eccezione di una maggiore intensità dei picchi di diffrazione principali nei campioni sintetizzati con BrijC10.

La struttura cristallina dei catalizzatori è influenzata dal tipo di surfattante. I fattori che entrano in gioco sono numerosi: innanzitutto il BrijO20 [$C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \sim 20$] possiede una catena idrocarburica più lunga rispetto al BrijC10 [$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \sim 10$]. Inoltre, la presenza di un doppio legame nel BrijO20 cambia la polarità della coda del surfattante, favorendo delle interazioni elettrostatiche che respingono il cuore polare acquoso della micella. Quindi, in accordo con le ricerche condotte da Sumit Ghosh [41], le micelle inverse generate nella microemulsione con BrijO20 avranno una dimensione ridotta. Delle micelle più contenute

limitano la crescita dei cristalli giustificando i valori riportati nella *Tabella 7.1*. La dimensione dei cristalliti della CeO₂-BrijO20 (32 Å) è molto piccola tanto da avvicinarsi al range dei quantum dots [95].

Osservando i risultati delle tecniche di adsorbimento/desorbimento di N₂, il surfattante sembra essere meno incisivo sulla struttura porosa dei catalizzatori.

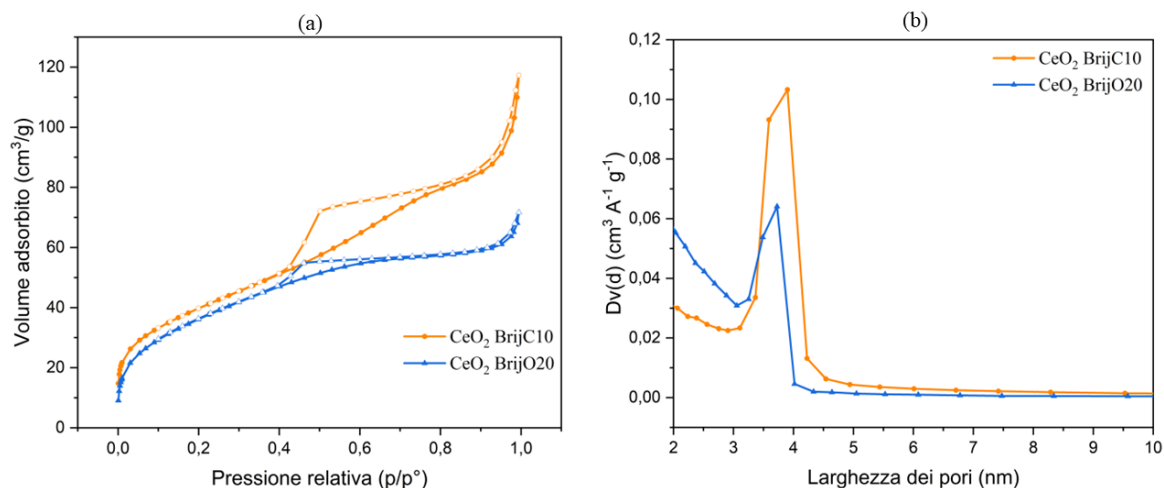


Figura 7.2: (a) Isotherme di adsorbimento/desorbimento, (b) Dimensione dei pori dei campioni di ceria pura sintetizzati BrijC10 e BrijO20

Tabella 7.2: Area superficiale e volume dei pori dei campioni di ceria pura sintetizzati con BrijC10 e BrijO20

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)
CeO ₂ BrijC10	143	0,182
CeO ₂ BrijO20	135	0,111

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

La forma delle isoterme (*Figura 7.2 (a)*) è molto simile, per cui entrambi i materiali saranno mesoporosi. Anche la distribuzione granulometrica dei pori è pressoché analoga. Le uniche differenze si riscontrano sull'area superficiale e il volume dei pori. In particolare, il campione con BrijC10 presenta sia un'area superficiale che un volume totale dei pori più alti.

Per caratterizzare i materiali dal punto di vista ottico sono stati valutati gli spettri UV-Vis riportati in *Figura 7.3 (a)*:

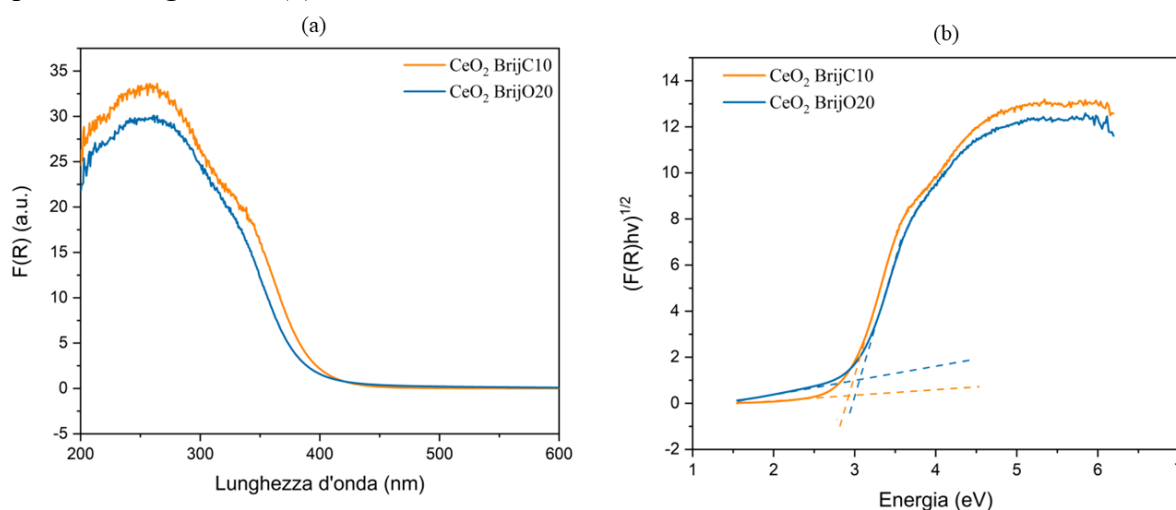


Figura 7.3: (a) Spettri UV-Vis, (b) tauc plot dei campioni di ceria con BrijC10 e BrijO20

Su entrambi i campioni si registrano le tre bande di assorbimento principali a 215, 275 e 340 nm. La differenza più evidente negli spettri è l'intensità del picco a 340 nm. Nel campione con BrijC10 tale picco è più prorompente, per cui le transizioni interbanda tendono ad essere più accentuate. Anche il band gap, riportato nella *Tabella 7.3*, è leggermente diverso. Il campione sintetizzato con il nuovo surfattante presenta un gap energetico medio tra la CB e VB più alto responsabile di una minore fotoattività alla luce solare.

Tabella 7.3: Band gap in funzione del surfattante*

Campione	Eg (eV)
CeO ₂ BrijC10	2,95
CeO ₂ BrijO20	3,06

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

Per concludere, vista la rilevanza del surfattante sulle proprietà dei catalizzatori, una degli aspetti fondamentali per garantire una corretta applicazione del materiale è la scelta del corretto tensioattivo utilizzato nel processo di sintesi.

7.2 Sintesi per precipitazione in ambiente acquoso

La sintesi per precipitazione in ambiente acquoso è stata testata per dimostrare l'importanza delle micelle inverse sul controllo della dimensione e della proprietà tessiturali delle nanoparticelle.

Inizialmente sono stati confrontati i risultati delle analisi XRD:

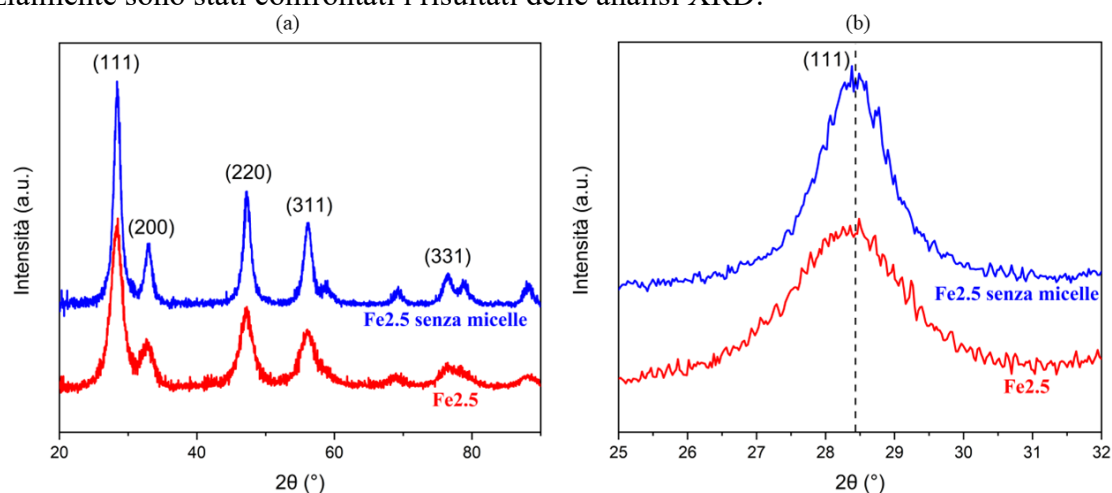


Figura 7.4: a) Diffrattogramma XRD dei campioni di Fe_{2.5} sintetizzati con e senza micelle, (b) focus sul picco di diffrazione (111)

Osservando i diffrattogrammi del campione Fe_{2.5} sintetizzato con e senza micelle è evidente che i picchi di diffrazione principali sono gli stessi. Quindi, la presenza delle micelle non va a modificare le fasi cristalline generate. Focalizzandoci sulla *Figura 7.4 (b)* si notano delle differenze nella forma e nell'allargamento del picco principale dovuti, con ogni probabilità, all'effetto di confinamento esercitato dalle micelle sul cristallo.

Tabella 7.4: Dati XRD del campione Fe_{2.5} sintetizzato con e senza micelle *

Campione	Parametro di cella (Å)	Volume cella (Å ³)	Cristalliti (Å)
Fe _{2.5}	$5,4286 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$159,98 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	40
Fe _{2.5} senza micelle	$5,4309 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$160,18 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	68

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

Analizzando i valori raccolti nella *Tabella 7.4*, è possibile notare che il campione di Fe2.5, sintetizzato per precipitazione in ambiente acquoso presenta una dimensione media dei cristalliti più alta (68Å). Nel processo di sintesi in micelle inverse, infatti, il nucleo acquoso dei microreattori micellari va ad esercitare un controllo molto stringente sulla crescita dei cristalli.

Le isoterme (*Figura 7.5 (a)*) di entrambi i campioni corrispondono alla forma di tipo IV con un ciclo di isteresi di tipo H2. Per cui entrambi i materiali saranno mesoporosi con pori a forma di “collo di bottiglia”. Nel campione ottenuto senza micelle, però, la distribuzione granulometrica dei pori tenderà ad essere meno omogenea (*Figura 7.5 (b)*).

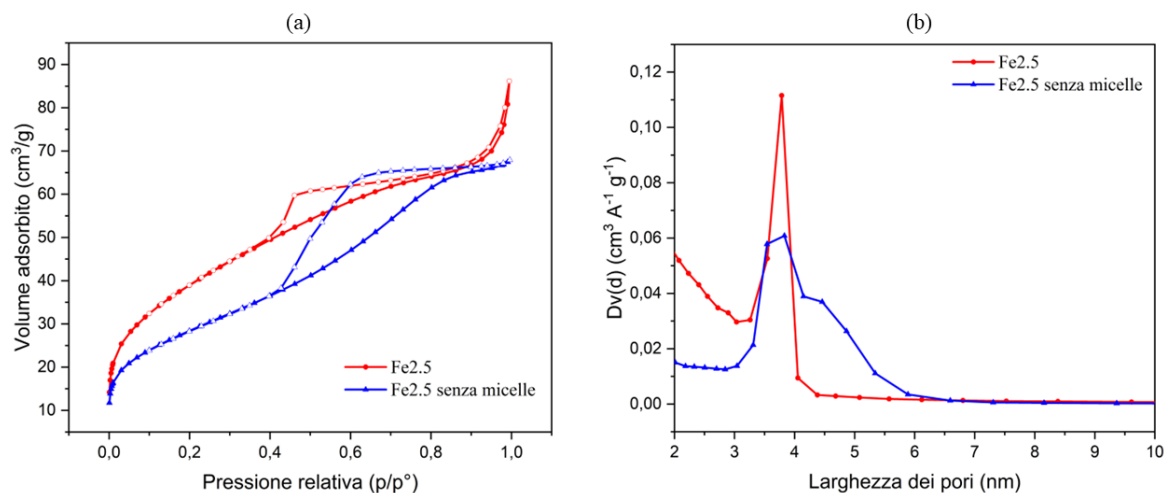


Figura 7.5: (a) *Isoterme di adsorbimento/desorbimento*, (b) *Dimensione dei pori dei campioni di Fe2.5 sintetizzati con e senza micelle*

Tabella 7.5: *Area superficiale e volume dei pori dei campioni di Fe2.5 sintetizzati con e senza micelle**

Campione	Area superficiale (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)
Fe2.5	141	0,133
Fe2.5 senza micelle	102	0,105

* *Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio*

Dalla *Tabella 7.5* si evince che il campione sintetizzato attraverso semplice precipitazione in ambiente acquoso presenta un volume totale dei pori ridotto ma, soprattutto, un'area superficiale più piccola rispetto al campione ottenuto con il supporto delle micelle inverse.

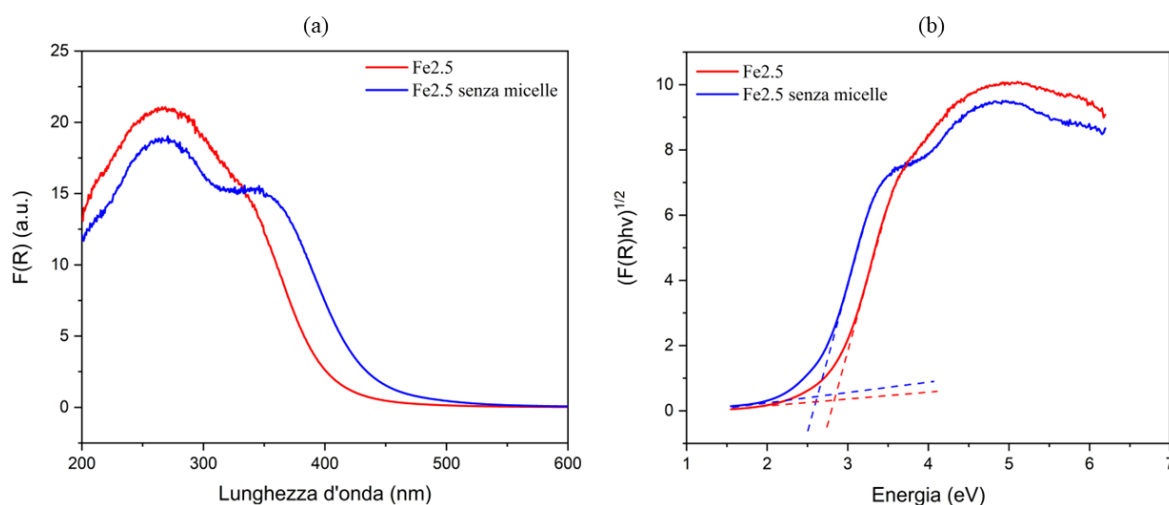


Figura 7.6: (a) *Spettri UV-Vis*, (b) *tauc plot dei campioni di Fe2.5 sintetizzati con e senza micelle*

Per confrontare le proprietà ottiche sono stati valutati di spettri UV-Vis delle polveri (*Figura 7.6 (a)*). Nel campione Fe2.5 senza micelle sono visibili due zone di assorbimento principali centrate a 275 nm e 380 nm. Le prime sono le transizioni tipiche della ceria, mentre le seconde potrebbero essere legate alla formazione di cluster oligomerici simili all'ematite (Fe_2O_3) [30]. In particolare, la presenza delle due gobbe distinte può essere legata alla formazione di un'etero-giunzione tra la CeO_2 e le nanoparticelle di Fe_2O_3 sviluppate a causa della sintesi condotta per precipitazione in un mezzo acquoso.

Tabella 7.6: Band gap in funzione del protocollo di sintesi*

Campione	Eg (eV)
Fe2.5	2,84
Fe2.5 senza micelle	2,63

* Gli stessi campioni sono stati sintetizzati più volte e in momenti diversi, i dati riportati indicano il valore medio

La formazione dell'etero-giunzione $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ha delle importanti ripercussioni anche sul band gap del materiale e sulla sua fotoattività [96].

Nel complesso confrontando i risultati ottenuti si giunge ad un'importante considerazione: quando la precipitazione viene condotta in un bulk acquoso, lo spazio a disposizione delle particelle generate è molto più ampio per cui possono formarsi dei cluster che rendono il sistema instabile e poco riproducibile. La via di sintesi in micelle inverse risulta molto vantaggiosa proprio perché avviene in degli spazi controllati, consentendoci di regolare in modo accurato le caratteristiche dei catalizzatori, ottimizzandone la fotoattività. Si hanno questi vantaggi non solo nei confronti della precipitazione senza micelle ma anche rispetto a delle procedure di sintesi alternative riportate in letteratura [97].

8 Conclusioni

I protocolli di sintesi per la preparazione di fotocatalizzatori efficienti in diversi campi di applicazione, come la rimozione di inquinanti organici emergenti attraverso processi fotocatalitici attivati dalla luce solare, sono in costante crescita e rapida evoluzione.

Questo lavoro si focalizza sull'ottimizzazione di un protocollo di sintesi basato sull'utilizzo delle micelle inverse al fine di ottenere un valido controllo delle proprietà cristallografiche ed elettroniche dei fotocatalizzatori nanostrutturati di ceria. Attraverso la precipitazione controllata condotta all'interno dei nanoreattori a micelle inverse sono state sintetizzate con successo nanoparticelle di ceria costituite da cristalli singoli, con dimensioni molto piccole ($4,0 \div 4,5$ nm), evitando la formazione di fasi separate, cristalline o amorfe, contenenti ferro. I campioni drogati (in cui il contenuto di ferro è stato variato da 0 a 2.5% rapporto molare) mostrano un'effettiva inclusione di ferro sostitutivo nel reticolo dell'ossido di cerio, come emerso dalla spettroscopia Raman e dalle misure XRD. La sostituzione isomorfa degli ioni Ce^{4+} (raggio atomico=0,97 Å, NC=8) con ioni Fe^{3+} (raggio atomico=0,78 Å, NC=8) è responsabile della contrazione del reticolo e della diminuzione progressiva della dimensione media dei cristalliti all'aumentare della % di Fe.

Valutando le caratteristiche dei campioni drogati è stato rilevato il ruolo fondamentale degli eteroatomi di ferro nel delicato equilibrio tra adsorbimento e relativa fotodegradazione dell'ibuprofene. Le prove catalitiche per la rimozione di IBU ci hanno consentito di relazionare le proprietà ottiche e strutturali dei catalizzatori preparati con la loro attività fotodegradativa, dando rilievo all'effetto benefico del drogaggio con Fe sulla fotoattività alla luce solare. I risultati delle tecniche di caratterizzazione condotte hanno, infatti, dimostrato che il drogaggio con Fe:

- Provoca una diminuzione del band gap del sistema, migliorando le prestazioni fotocatalitiche alla luce solare;
- Favorisce la formazione di vacanze di ossigeno, che giocano un ruolo fondamentale nell'adsorbimento di ibuprofene.

Dal punto di vista dell'adsorbimento di IBU, nonostante la presenza del ferro e delle vacanze sia molto vantaggiosa, sperimentalmente viene mostrato un andamento non lineare della capacità di adsorbimento con la % di Fe. Questa apparente contraddizione viene spiegata valutando il potenziale zeta di ciascun campione al pH di esercizio dell'ibuprofene, riscontrando un adsorbimento più efficace quando la superficie del catalizzatore è carica positivamente. Riguardo alla fotoattività, essendo il risultato di un delicato equilibrio tra adsorbimento e fotodegradazione, il catalizzatore più performante risulta essere il campione Fe2.5. Il campione citato, infatti, mostra dalle analisi preliminari XPS il più alto contenuto di Ce^{3+} , quindi, la più alta concentrazione di vacanze di ossigeno (VO). Tali vacanze rappresentano dei difetti in grado di intrappolare gli elettroni fotogenerati, limitando il tasso di ricombinazione e^-/h^+ (vedi analisi PL). Di conseguenza, le VO migliorano la separazione dei portatori di carica, l'adsorbimento degli inquinanti e la stabilità del materiale.

In questo scenario il metodo di sintesi proposto si è dimostrato estremamente efficace per la modellazione delle proprietà chimico-fisiche del catalizzatore, proprio perché la precipitazione avviene in dei nanoreattori micellari controllati che ci consentono di ottimizzare la fotoattività. La scelta del surfattante, utilizzato durante la preparazione del catalizzatore, è uno degli aspetti fondamentali per garantire una corretta applicazione del materiale.

Bibliografia

- [1] A. H. Shah and M. A. Rather, “Pharmaceutical residues: New emerging contaminants and their mitigation by nano-photocatalysis,” *Adv Nano Res*, vol. 10, no. 4, 2021, doi: 10.12989/anr.2021.10.4.397.
- [2] A. Gogoi, P. Mazumder, V. K. Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, A. K. An, and M. Kumar, “Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review,” *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, 2018. doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [3] K. D. Rainsford, “Ibuprofen: Pharmacology, efficacy and safety,” *Inflammopharmacology*, vol. 17, no. 6, 2009. doi: 10.1007/s10787-009-0016-x.
- [4] A. Ahmadi, M. Danialia, S. Kazemia, S. Azamia, and N. Alizadea, “Synthesis of Ibuprofen with Modified and Economical Process as an NSAID Drug,” 2014.
- [5] S. Chopra and D. Kumar, “Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation,” *Heliyon*, vol. 6, no. 6, 2020. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04087.
- [6] T. Dvořáková Březinová, J. Vymazal, M. Koželuh, and L. Kule, “Occurrence and removal of ibuprofen and its metabolites in full-scale constructed wetlands treating municipal wastewater,” *Ecol Eng*, vol. 120, 2018, doi: 10.1016/j.ecoleng.2018.05.020.
- [7] C. Rutere, K. Knoop, M. Posselt, A. Ho, and M. A. Horn, “Ibuprofen degradation and associated bacterial communities in hyporheic zone sediments,” *Microorganisms*, vol. 8, no. 8, 2020, doi: 10.3390/microorganisms8081245.
- [8] D. Shahidi, R. Roy, and A. Azzouz, “Advances in catalytic oxidation of organic pollutants - Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 174–175, 2015. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.02.042.
- [9] P. K. Pandis *et al.*, “Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review,” *ChemEngineering*, vol. 6, no. 1, 2022. doi: 10.3390/chemengineering6010008.
- [10] P. Kokkinos, D. Venieri, and D. Mantzavinos, “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Viral Disinfection. A Systematic Review,” *Food and Environmental Virology*, vol. 13, no. 3, 2021. doi: 10.1007/s12560-021-09481-1.
- [11] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems,” *Catal Today*, vol. 24, no. 1–2, 1995, doi: 10.1016/0920-5861(95)00005-Z.
- [12] A. O. Ibadon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, 2013. doi: 10.3390/catal3010189.
- [13] S. Zhu and D. Wang, “Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, 2017. doi: 10.1002/aenm.201700841.
- [14] B. A. Marinho, L. Suhadolnik, B. Likozar, M. Huš, Ž. Marinko, and M. Čeh, “Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 343, 2022. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131061.

- [15] M. Zhou, J. Yu, and B. Cheng, "Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 3, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.028.
- [16] S. C. Ameta and R. Ameta, *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology*. 2018.
- [17] E. Kusmierik, "A CeO₂ semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review," *Catalysts*, vol. 10, no. 12. 2020. doi: 10.3390/catal10121435.
- [18] R. Ma *et al.*, "A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants," *Catal Today*, vol. 335, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.016.
- [19] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Research*, vol. 44, no. 10. 2010. doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [20] J. Choina, H. Kosslick, C. Fischer, G. U. Flechsig, L. Frunza, and A. Schulz, "Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst," *Appl Catal B*, vol. 129, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.053.
- [21] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, "Mechanism of Photocatalysis," 2018. doi: 10.1007/978-981-13-2113-9_1.
- [22] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [23] L. Lou, J. Wang, Y. J. Lee, and S. S. Ramkumar, " Photocatalysis: Visible Light Photocatalytic Functional TiO₂ /PVDF Nanofibers for Dye Pollutant Degradation (Part. Part. Syst. Charact. 9/2019) ," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 36, no. 9, 2019, doi: 10.1002/ppsc.201970025.
- [24] G. Iervolino, I. Zammit, V. Vaiano, and L. Rizzo, "Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review," *Topics in Current Chemistry*, vol. 378, no. 1. 2020. doi: 10.1007/s41061-019-0272-1.
- [25] M. Sarafraz, M. M. Amini, M. Adiban, and A. Eslami, "Facile synthesis of mesoporous black N-TiO₂ photocatalyst for efficient charge separation and the visible-driven photocatalytic mechanism of ibuprofen degradation," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 120, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105258.
- [26] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 10. 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [27] K. Reed *et al.*, "ChemInform Abstract: Exploring the Properties and Applications of Nanoceria: Is There Still Plenty of Room at the Bottom?," *ChemInform*, vol. 46, no. 8, 2015, doi: 10.1002/chin.201508296.
- [28] X. Huang, K. Zhang, B. Peng, G. Wang, M. Muhler, and F. Wang, "Ceria-Based Materials for Thermocatalytic and Photocatalytic Organic Synthesis," *ACS Catalysis*, vol. 11, no. 15. 2021. doi: 10.1021/acscatal.1c02443.

- [29] S. Méndez-Salazar *et al.*, “Effect of the Oxygen Vacancies in CeO₂ by the Ce³⁺ Incorporation to Enhance the Photocatalytic Mineralization of Phenol,” *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 14, 2021, doi: 10.1002/slct.202100459.
- [30] S. Zolghadr, S. Kimiagar, and A. M. Davarpanah, “Magnetic Property of α -Fe₂O₃-GO Nanocomposite,” *IEEE Trans Magn*, vol. 53, no. 12, 2017, doi: 10.1109/TMAG.2017.2733503.
- [31] A. A. Atran and M. S. Hamdy, “Improving the Photocatalytic Performance of Porous Ceria under Visible Light Illumination via Mn Incorporation,” *Catalysts*, vol. 13, no. 3, 2023, doi: 10.3390/catal13030523.
- [32] F. Huang, A. Yan, and H. Zhao, “Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst,” in *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, 2016. doi: 10.5772/63234.
- [33] Y. Zhang, X. Wang, P. Dong, Z. Huang, X. Nie, and X. Zhang, “A green synthetic approach for self-doped TiO₂ with exposed highly reactive facets showing efficient CO₂ photoreduction under simulated solar light,” *Green Chemistry*, vol. 20, no. 9, 2018, doi: 10.1039/c7gc02963b.
- [34] V. Vaiano, D. Sannino, and O. Sacco, “Heterogeneous photocatalysis: How doping with nitrogen can improve the performance of semiconductor nanoparticles under visible light irradiation,” in *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00010-4.
- [35] A. A. Fauzi *et al.*, “A critical review on relationship of CeO₂-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant,” *Chemosphere*, vol. 286, 2022. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131651.
- [36] T. Tsoncheva *et al.*, “Formation of Catalytic Active Sites in Hydrothermally Obtained Binary Ceria-Iron Oxides: Composition and Preparation Effects,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 1, 2021, doi: 10.1021/acsami.0c16326.
- [37] T. R. Sahoo *et al.*, “Pure and Fe-doped CeO₂ nanoparticles obtained by microwave assisted combustion synthesis: Physico-chemical properties ruling their catalytic activity towards CO oxidation and soot combustion,” *Appl Catal B*, vol. 211, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.032.
- [38] A. Bumajdad, J. Eastoe, and A. Mathew, “Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 147–148, no. C, 2009. doi: 10.1016/j.cis.2008.10.004.
- [39] M. Nyoka, Y. E. Choonara, P. Kumar, P. P. D. Kondiah, and V. Pillay, “Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: Implications for biomedical applications,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, 2020. doi: 10.3390/nano10020242.
- [40] M. P. Pileni, “Reverse micelles as microreactors,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 27, 1993. doi: 10.1021/j100129a008.
- [41] S. Ghosh, “Comparative studies on brij reverse micelles prepared in benzene/surfactant/ethylammonium nitrate systems: Effect of head group size and polarity of the hydrocarbon chain,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 360, no. 2, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.05.006.
- [42] N. H. C. Marzuki, R. A. Wahab, and M. A. Hamid, “An overview of nanoemulsion: Concepts of development and cosmeceutical applications,” *Biotechnology and*

- Biotechnological Equipment*, vol. 33, no. 1. 2019. doi: 10.1080/13102818.2019.1620124.
- [43] M. L. Arsene, I. Răut, M. Călin, M. L. Jecu, M. Doni, and A. M. Gurban, “Versatility of reverse micelles: From biomimetic models to nano (bio)sensor design,” *Processes*, vol. 9, no. 2. 2021. doi: 10.3390/pr9020345.
- [44] Q. Liang *et al.*, “Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 372. 2019. doi: 10.1016/j.cej.2019.04.168.
- [45] V. Uskoković and M. Drogenik, “Synthesis of materials within reverse micelles,” *Surface Review and Letters*, vol. 12, no. 2. 2005. doi: 10.1142/S0218625X05007001.
- [46] D. L. Dorset, “X-ray Diffraction: A Practical Approach,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 4, no. 5, 1998, doi: 10.1017/S143192769800049X.
- [47] N. BROLL, “Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X,” *Techniques d’analyse*, 1996, doi: 10.51257/a-v2-p1080.
- [48] P. Bertier *et al.*, “On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales,” 2016. doi: 10.1346/cms-wls-21.12.
- [49] P. R. Newswire, “The 20 Leading Companies in Shale Gas 2015: Competitive Landscape Analysis,” *LON-Reportbuyer*. 2015.
- [50] C. T. Chiou, “Fundamentals of the Adsorption Theory,” in *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, 2002. doi: 10.1002/0471264326.ch4.
- [51] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [52] V. Barrón and J. Torrent, “Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides,” *Encyclopedia of surface and Colloid Science*, vol. 1, no. January 2002, 2002.
- [53] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,” *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 252, no. 8, 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [54] P. R. Jubu, F. K. Yam, V. M. Igba, and K. P. Beh, “Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃,” *J Solid State Chem*, vol. 290, 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121576.
- [55] T. S. West, “W.W. Wendlandt and H.G. Hecht, reflectance spectroscopy,” *Anal Chim Acta*, vol. 39, 1967, doi: 10.1016/s0003-2670(01)80527-4.
- [56] D. Caschera *et al.*, “Fabrication of Eu-TiO₂ NCs functionalized cotton textile as a multifunctional photocatalyst for dye pollutants degradation,” *Appl Surf Sci*, vol. 427, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.015.
- [57] T. Tachikawa, T. Ishigaki, J. G. Li, M. Fujitsuka, and T. Majima, “Defect-mediated photoluminescence dynamics of Eu³⁺-doped TiO₂ nanocrystals revealed at the single-particle or single-aggregate level,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 47, no. 29, 2008, doi: 10.1002/anie.200800528.
- [58] P. S. Vincett, E. M. Voigt, and K. E. Rieckhoff, “Phosphorescence and fluorescence of phthalocyanines,” *J Chem Phys*, vol. 55, no. 8, 1971, doi: 10.1063/1.1676714.

- [59] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a2510.
- [60] I. Durickovic, "Using Raman Spectroscopy for Characterization of Aqueous Media and Quantification of Species in Aqueous Solution," in *Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*, 2016. doi: 10.5772/64550.
- [61] C. V. Raman, "A new radiation," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 37, no. 3, 1953, doi: 10.1007/BF03052651.
- [62] D. H. Auston, "Picosecond Photoconductivity: High-Speed Measurements of Devices and Materials," *Semiconductors and Semimetals*, vol. 28, no. C, 1990, doi: 10.1016/S0080-8784(08)62785-4.
- [63] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [64] R. S. Houk, "Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas," *Anal Chem*, vol. 58, no. 1, 1986, doi: 10.1021/ac00292a003.
- [65] S. E. O'Brien, B. W. Acon, S. F. Boulyga, J. S. Becker, H. J. Dietze, and A. Montaser, "Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry," *J Anal At Spectrom*, vol. 18, no. 3, 2003, doi: 10.1039/b209047n.
- [66] F. S. Freyria *et al.*, "Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO₂ Phases Photocatalytically Active Towards the Degradation of N-Phenylurea," *ChemistryOpen*, vol. 9, no. 9, 2020, doi: 10.1002/open.202000127.
- [67] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential - What they are and what they are not?," *Journal of Controlled Release*, vol. 235, 2016. doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [68] O. H. Laguna, M. A. Centeno, M. Boutonnet, and J. A. Odriozola, "Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions," *Appl Catal B*, vol. 106, no. 3–4, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.025.
- [69] P. Venkataswamy, D. Jampaiah, A. E. Kandjani, Y. M. Sabri, B. M. Reddy, and M. Vithal, "Transition (Mn, Fe) and rare earth (La, Pr) metal doped ceria solid solutions for high performance photocatalysis: Effect of metal doping on catalytic activity," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 44, no. 4, 2018, doi: 10.1007/s11164-017-3244-5.
- [70] B. Liu *et al.*, "Co-construction of oxygen vacancies and heterojunctions on CeO₂ via one-step Fe doping for enhanced photocatalytic activity in Suzuki reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 442, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136226.
- [71] H. Bao, K. Qian, J. Fang, and W. Huang, "Fe-doped CeO₂ solid solutions: Substituting-site doping versus interstitial-site doping, bulk doping versus surface doping," *Appl Surf Sci*, vol. 414, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.018.
- [72] P. Min, S. Zhang, Y. Xu, and R. Li, "Enhanced oxygen storage capacity of CeO₂ with doping-induced unstable crystal structure," *Appl Surf Sci*, vol. 448, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.103.
- [73] B. Zhao *et al.*, "Yeast-template synthesized Fe-doped cerium oxide hollow microspheres for visible photodegradation of acid orange 7," *J Colloid Interface Sci*, vol. 511, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.09.077.

- [74] L. Yue and X. M. Zhang, "Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles," *J Alloys Compd*, vol. 475, no. 1–2, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.07.096.
- [75] M. El-Hagary, E. R. Shaaban, S. H. Moustafa, and G. M. A. Gad, "The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO₂ nanoparticles," *Solid State Sci*, vol. 91, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.005.
- [76] H. Liu *et al.*, "Three-dimensionally ordered macroporous Fe-doped ceria catalyst with enhanced activity at a wide operating temperature window for selective catalytic reduction of NO_x," *Appl Surf Sci*, vol. 498, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143780.
- [77] E. Shafia *et al.*, "Al/Fe isomorphous substitution versus Fe₂O₃ clusters formation in Fe-doped aluminosilicate nanotubes (imogolite)," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 8, 2015, doi: 10.1007/s11051-015-3130-2.
- [78] J. Calvache-Muñoz *et al.*, "Structural and Optical Properties of CeO₂ Nanoparticles Synthesized by Modified Polymer Complex Method," *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 29, no. 3, 2019, doi: 10.1007/s10904-018-01056-1.
- [79] R. Kobayashi, J. A. Warren, and W. C. Carter, "A continuum model of grain boundaries," *Physica D*, vol. 140, no. 1–2, 2000, doi: 10.1016/S0167-2789(00)00023-3.
- [80] D. A. Andersson, S. I. Simak, N. V. Skorodumova, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, "Redox properties of CeO₂-MO₂ (M=Ti, Zr, Hf, or Th) solid solutions from first principles calculations," *Appl Phys Lett*, vol. 90, no. 3, 2007, doi: 10.1063/1.2431775.
- [81] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan, and C. H. F. Peden, "Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO₂(1 1 1)," *Surf Sci*, vol. 526, no. 1–2, 2003, doi: 10.1016/S0039-6028(02)02657-2.
- [82] S. Tiwari *et al.*, "Defect mediated changes in structural, optical and photoluminescence properties of Ni substituted CeO₂," *Japanese journal of industrial health*, vol. 8, no. 5, 2018.
- [83] R. Schmitt *et al.*, "A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions," *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 2, 2020. doi: 10.1039/c9cs00588a.
- [84] Z. Wu, M. Li, D. R. Mullins, and S. H. Overbury, "Probing the surface sites of CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes via methanol adsorption and desorption," *ACS Catal*, vol. 2, no. 11, 2012, doi: 10.1021/cs300467p.
- [85] Z. D. Dohčević-Mitrović *et al.*, "The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders," *Solid State Commun*, vol. 137, no. 7, 2006, doi: 10.1016/j.ssc.2005.12.006.
- [86] Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović, "Evidence of charge delocalization in Ce_{1-x}Fe_xO₂+(3+)O_{2-y} nanocrystals (x=0, 0.06, 0.12)," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 85, no. 1, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.014302.
- [87] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, "Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂," *Phys Rev B*, vol. 50, no. 18, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.13297.
- [88] G. V. Lowry *et al.*, "Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS," *Environ Sci Nano*, vol. 3, no. 5, 2016, doi: 10.1039/c6en00136j.

- [89] E. Paparazzo, "Use and mis-use of x-ray photoemission spectroscopy Ce3d spectra of Ce₂O₃ and CeO₂ Related content," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, 2018.
- [90] T. X. Bui and H. Choi, "Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15," *J Hazard Mater*, vol. 168, no. 2–3, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.072.
- [91] J. Engel, E. Schwartz, C. R. A. Catlow, and A. Roldan, "The influence of oxygen vacancy and Ce³⁺ ion positions on the properties of small gold clusters supported on CeO₂: X(111)," *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 31, 2020, doi: 10.1039/d0ta01398f.
- [92] F. Khan, S. H. Baek, and J. H. Kim, "Influence of oxygen vacancies on surface charge potential and transportation properties of Al-doped ZnO nanostructures produced via atomic layer deposition," *J Alloys Compd*, vol. 709, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.133.
- [93] S. N. Matussin, F. Khan, M. H. Harunsani, Y. M. Kim, and M. M. Khan, "Visible-Light-Induced Photocatalytic and Photoantibacterial Activities of Co-Doped CeO₂," *ACS Omega*, vol. 8, no. 13, 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c07058.
- [94] B. Xu *et al.*, "Design and Synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO₂ with a broom-like hierarchical structure: a photocatalyst with enhanced oxidation performance," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 9, 2020, doi: 10.1002/cctc.201902309.
- [95] P. Kambhampati, "Nanoparticles, Nanocrystals, and Quantum Dots: What are the Implications of Size in Colloidal Nanoscale Materials?," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 20, 2021. doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c00754.
- [96] F. Chen, K. Bian, H. Li, Y. Tang, C. Hao, and W. Shi, "A novel CeO₂/MIL101(Fe) heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 97, no. 7, 2022, doi: 10.1002/jctb.7061.
- [97] B. Zhang, Y. Huyan, J. Wang, W. Wang, Q. Zhang, and H. Zhang, "Synthesis of CeO₂ nanoparticles with different morphologies and their properties as peroxidase mimic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 4, 2019, doi: 10.1111/jace.16071.