

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

**Progettazione e sintesi di catalizzatori
nanostrutturati per la (foto)degradazione di
inquinanti emergenti**



Relatrice

Prof.ssa Serena Esposito

Candidata

Erica Sidoti

Marzo 2026

Indice

1	Inquinamento delle acque.....	5
1.1	Inquinanti emergenti	7
1.1.1	Tensioattivi.....	8
1.1.2	Classificazione	9
1.2	Tecniche di rimozione dei tensioattivi	12
1.2.1	Biodegradazione.....	12
1.2.2	Coagulazione e flocculazione.....	12
1.2.3	Filtrazione con membrane	13
1.2.4	Adsorbimento	13
1.2.5	Fotocatalisi e ossidazione avanzata.....	14
1.3	Tensioattivi oggetto di studio	15
1.3.1	Dietilenglicole dietil etere (DEGDEE)	15
1.3.2	Polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100).....	16
2	Fotocatalisi	19
2.1	Principi teorici.....	19
2.2	Meccanismo di fotodegradazione.....	20
3	Materiali usati per la degradazione fotocatalitica	25
3.1	Ossido di zinco (ZnO)	26
3.1.1	Caratteristiche cristallografiche e l'anisotropia dei piani.....	26
3.1.2	Struttura elettronica e difetti intrinseci di ZnO	28
3.1.3	Applicazioni, vantaggi e limiti.....	29
3.2	Ossido di cerio (CeO ₂)	30
3.2.1	Caratteristiche cristallografiche.....	31
3.2.2	Struttura elettronica e vacanze di ossigeno	31
3.2.3	Applicazioni, vantaggi e limiti	32
3.3	Modifiche ai fotocatalizzatori	33
3.3.1	Nanostrutturazione	33
3.3.2	Drogaggio di semiconduttori.....	35
3.3.3	Eterostrutturazione	36
4	Tecniche di caratterizzazione	39
4.1	Diffrazione a raggi X.....	39
4.1.1	Principi teorici e Legge di Bragg	39
4.1.2	Generazione dei raggi X e funzionamento del tubo radiogeno	40
4.1.3	Il diffrattometro e l'analisi dei dati	41
4.1.4	Calcolo della dimensione media dei cristalliti (Equazione di Scherrer)	42
4.1.5	Calcolo del coefficiente di texture (Equazione di Harris).....	42

4.1.6	Parametri sperimentali dell'analisi	42
4.2	Adsorbimento/desorbimento di N ₂	43
4.2.1	Il modello di Brunauer-Emmett-Teller (BET)	43
4.2.2	Isoterme di adsorbimento e cicli di isteresi	45
4.2.3	Porosimetria e Modello BJH	47
4.2.4	Protocollo sperimentale.....	48
4.3	Spettroscopia UV-vis	48
4.3.1	Fondamenti fisici dell'interazione radiazione-materia	48
4.3.2	Teoria di Kubelka-Munk e funzione di remissione.....	49
4.3.3	Determinazione del band gap: Grafici di Tauc	50
4.3.4	Procedura sperimentale	50
4.4	Spettroscopia di fotoluminescenza.....	50
4.4.1	Fondamenti teorici e dinamiche di eccitazione	51
4.4.2	Protocollo sperimentale.....	52
4.5	Microscopia a scansione elettronica.....	52
4.5.1	Principi teorici e schema di funzionamento	52
4.5.2	Procedura sperimentale	54
5	Procedura sperimentale	56
5.1	Sintesi di ossido di zinco ZnO.....	56
5.2	Sintesi di ossido di cerio drogato con ferro Fe(2.5%)-CeO ₂	59
5.3	Sintesi di eterostruttura ZnO/Fe-CeO ₂	60
5.4	Prove fotocatalitiche.....	61
5.4.1	Prove fotocatalitiche del dietilenglicole dietil etere (DEGDEE)	62
5.4.2	Prove fotocatalitiche del polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100)	63
6	Risultati	65
6.1	Analisi XRD.....	65
6.2	Microscopia FESEM	69
6.3	Spettroscopia UV-Vis	70
6.4	Band gap dei campioni.....	71
6.5	Spettroscopia di Fotoluminescenza.....	73
6.6	Adsorbimento/desorbimento di N ₂	75
6.7	Test di fotodegradazione UV sul DEGDEE.....	77
6.8	Test di mineralizzazione (TOC) UV sul DEGDEE	79
6.9	Test di fotodegradazione solare sul DEGDEE.....	82
6.10	Test di fotodegradazione UV e solare sul Triton X-100	83
6.11	Test di mineralizzazione (TOC) UV e solare sul Triton X-100.....	85
6.12	Confronto tra DEGDEE e Triton X-100 nell'attività catalitica	87
6.13	Test di intrappolamento dei radicali usando molecole scavenger.....	88

6.14	Struttura a bande di ZnO/Fe-CeO ₂ mediante Mulliken	89
7	Conclusioni e prospettive future	93
	Ringraziamenti	94
	Bibliografia.....	96

Indice delle figure

Figura 1.1: Classificazione degli inquinanti nei corpi d'acqua [5].....	6
Figura 1.2: Principali fonti di inquinamento nei corsi d'acqua europei [6]	6
Figura 1.3: Schematizzazione degli inquinanti emergenti [7].....	8
Figura 1.4: Formazione ed orientazione delle micelle in acqua ed olio [11].....	9
Figura 1.5: Tensioattivi anionici comuni [9].....	10
Figura 1.6: Tensioattivi non ionici comuni [9]	10
Figura 1.7: Tensioattivi cationici comuni [9].....	11
Figura 1.8: Tensioattivi zwitterionici comuni [9]	11
Figura 1.9: Struttura del DEGDEE [15].....	16
Figura 1.10: Struttura del Triton X-100 [18].....	16
Figura 2.1: Rappresentazione della struttura a bande semplificata per un semiconduttore [25]	20
Figura 2.2: Schematizzazione del processo catalitico [24]	21
Figura 2.3: Diverse possibilità di reazione (A) Riduzione, (B) Ossidazione, (C) Reazione redox, (D) Nessuna reazione [23].....	22
Figura 2.4: Generazione delle specie reattive dell'ossigeno (ROS) [26].....	23
Figura 3.1: Struttura esagonale dell'ossido di zinco [36]	26
Figura 3.2: Rappresentazione grafica dei piani dell'ossido di zinco [38].....	27
Figura 3.3: Densità degli stati dell'ossido di zinco [42]	28
Figura 3.4: Difetti intrinseci dell'ossido di zinco e corrispondenti livelli energetici associati alle loro emissioni [44]	29
Figura 3.5: Struttura cristallina della ceria [48]	31
Figura 3.6: a) Struttura cristallina della ceria, b) Struttura cristallina della ceria in presenza di una vacanza di ossigeno	32
Figura 3.7: Tipi di nanostrutture ottenibili [61]	34
Figura 3.8: Modifica della struttura a bande a seguito di un drogaggio (A) di tipo n e (B) di tipo p [62]	35
Figura 4.1: Principio fisico della diffrazione dei raggi X [74].....	39
Figura 4.2: Intensità dei raggi X in funzione della lunghezza d'onda [74].....	40
Figura 4.3: Configurazione geometrica del diffrattometro [74].....	41
Figura 4.4: Rappresentazione della formazione degli strati [80]	44
Figura 4.5: Classificazione delle isoterme secondo IUPAC [81].....	46
Figura 4.6: Classificazione cicli di isteresi [81].....	47
Figura 4.7: Schematizzazione del cammino della luce per il modello di Kubelka-Munk [84]	49
Figura 4.8: Rappresentazione schematica della fluorescenza e fosforescenza [87].....	51
Figura 4.9: Schema di un'apparecchiatura SEM [90].....	53
Figura 4.10: a) Dipendenza della pera d'interazione e della profondità in funzione del numero atomico e dell'energia cinetica [91], b) Segnali generati dal SEM [92].....	54
Figura 5.1: Soluzione dopo l'aggiunta di tutti i precursori	57
Figura 5.2: Autoclave in acciaio inossidabile rivestita internamente in Teflon.....	58
Figura 5.3: Aggiunta di ammoniaca in modo graduale alla sospensione (a) Sospensione risultante dopo 30 minuti.....	59
Figura 5.4: Sospensione dopo 10 minuti di agitazione	60
Figura 5.5: Precipitato dopo l'ultimo lavaggio	61
Figura 5.6: Spettro di massa ESI FT-ICR rappresentativo ad alta risoluzione (modalità ioni positivi) del DEGDEE, che mostra l'addotto sodico ($m/z = 184$)	62
Figura 5.7: Sistema di reazione	63
Figura 6.1: Spettri XRD dei campioni di ossido di zinco	65

Figura 6.2: Rappresentazione dei piani cristallografici dell'ossido di zinco [95].....	66
Figura 6.3: Spettri XRD di ferroceria ed eterostruttura	68
Figura 6.4: Immagini FESEM di a) ZnO 2h_100 200Kx, b) ZnO 2h_100 300Kx, c) ZnO 2h_150 200Kx,.....	69
Figura 6.5: Spettri UV-vis dei campioni di ossido di zinco	70
Figura 6.6: Spettri UV-vis dei campioni di ferro-ceria ed eterostruttura	71
Figura 6.7: Grafici Tauc dei campioni di ossidi di zinco (band gap diretto)	72
Figura 6.8: Grafici Tauc dei campioni di ferro-ceria ed eterostruttura a) band gap diretto, b) band gap indiretto.....	72
Figura 6.9: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ossido di zinco ed eterostruttura	74
Figura 6.10: a) Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C dei campioni di ZnO. I rami di adsorbimento e desorbimento sono indicati rispettivamente con simboli pieni e vuoti. b) Distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) ottenuta dal ramo di adsorbimento dell'isoterma per i campioni di ZnO. Il grafico a) è stato traslato per chiarezza.	75
Figura 6.11: a) Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N ₂ a -196 °C di ferro ceria ed eterostruttura. I rami di adsorbimento e desorbimento sono indicati rispettivamente con simboli pieni e vuoti. b) Distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) ottenuta dal ramo di desorbimento dell'isoterma per ferro ceria ed eterostruttura	76
Figura 6.12: Degradazione fotocatalitica del DEGDEE sotto radiazione UV usando i campioni di ZnO sintetizzati, l'eterostruttura e il riferimento commerciale	77
Figura 6.13: Mineralizzazione fotocatalitica del DEGDEE in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento UV usando ZnO commerciale, i campioni di ossido di zinco sintetizzati e l'eterostruttura.....	80
Figura 6.14: Degradazione fotocatalitica del DEGDEE sotto irraggiamento solare simulato usando usando la ferroceria.....	82
Figura 6.15: Degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sotto irraggiamento UV usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO ₂	83
Figura 6.16: Degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sotto irraggiamento solare simulato usando.....	84
Figura 6.17: Mineralizzazione fotocatalitica del Triton X-100 in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento UV usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO ₂	85
Figura 6.18: Mineralizzazione fotocatalitica del Triton X-100 in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento solare simulato usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO ₂	86
Figura 6.19: Cinetiche di degradazione fotocatalitica del Triton X-100 usando ZnO/Fe-CeO ₂ sotto irraggiamento solare simulato in presenza di molecole scavenger	89
Figura 6.20: Struttura elettronica a bande dell'eterostruttura con rappresentazione della generazione dei ROS sotto irraggiamento solare	90

Indice delle tabelle

Tabella 5.1: Prodotti chimici usati per la sintesi dell'ossido di zinco (* indica la quantità utilizzata per le operazioni di lavaggio)	57
Tabella 5.2: Tabella riassuntiva dei campioni in funzione delle variazioni dei parametri di sintesi.....	58
Tabella 5.3: Prodotti chimici usati per la sintesi dell'ossido di cerio dopato con ferro.....	59
Tabella 5.4: Prodotti chimici usati per i test catalitici.....	61
Tabella 6.1: Picchi di diffrazione dei campioni di ossido di zinco e dell'eterostruttura	65
Tabella 6.2: Calcolo dei parametri di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ossido di zinco ed eterostruttura.....	66
Tabella 6.3: Calcolo del texture coefficient per i campioni di ossido di zinco ed eterostruttura	67
Tabella 6.4: Tabella riassuntiva dei band gap di tutti i campioni	73
Tabella 6.5: Area superficiale e volume dei pori di tutti i campioni sintetizzati	77
Tabella 6.6: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione UV nei confronti del DEGDEE per i campioni analizzati.....	81
Tabella 6.7: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione UV nei confronti del Triton X-100 per i campioni analizzati	85
Tabella 6.8: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione solare simulata nei confronti del Triton X-100 per i campioni analizzati	86
Tabella 6.9: Percentuale di DEGDEE e Triton X-100 adsorbito ai differenti campioni in condizioni di buio.....	87
Tabella 6.10: Valori delle bande dei materiali sintetizzati rispetto all'elettrodo normale a idrogeno.....	90

Abstract

Oggigiorno, i tensioattivi sono considerati una classe emergente di inquinanti organici persistenti (POP). La loro biodegradazione incompleta porta alla formazione di intermedi di lunga durata, talvolta anche più tossici della molecola originale. L'obiettivo di questa tesi è la degradazione dei tensioattivi non ionici, in particolare il dietilenglicole dietil etere (DEGDEE) e il polietilene glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100), attraverso processi fotocatalitici.

A tal fine, è stata sintetizzata una serie di nanostrutture di ossido di zinco (ZnO) tramite un processo idrotermale. Per valutare l'effetto dei parametri di sintesi sulle proprietà chimico-fisiche, sono stati preparati tre campioni diversi variando la temperatura e il tempo di reazione: ZnO 2h_100, ZnO 2h_150 e ZnO 6h_150.

Per caratterizzare i campioni sono state impiegate diverse metodologie, tra cui la diffrazione dei raggi X, la spettroscopia UV-Vis, la spettroscopia di fotoluminescenza, la micrografia FESEM, il fisisorbimento e il desorbimento di N₂ e i test fotocatalitici.

Il campione ZnO 2h_150, costituito da particelle con una morfologia a "nano plates" con piani polari {0001} preferenzialmente esposti, ha mostrato le prestazioni di degradazione più elevate nei confronti del DEGDEE.

Poiché lo ZnO è attivo prevalentemente sotto irradiazione UV, ZnO 2h_150 è stato accoppiato con Fe-CeO₂ in un rapporto ponderale 50:50 al fine di estendere l'attività fotocatalitica del sistema alla regione del visibile, formando l'eterostruttura, denominata ZnO/Fe-CeO₂. Questo campione è stato sottoposto alla stessa caratterizzazione dei catalizzatori ZnO, il quale ha mantenuto la crescita preferenziale lungo {0001}, incorporando senza distorsioni la Fe-CeO₂. Inoltre, dal confronto tra ZnO e l'eterostruttura, quest'ultima ha mostrato un incremento dell'area BET e una minore intensità nello spettro di fotoluminescenza, indicando che le ricombinazioni delle coppie elettrone-lacuna avvengono più lentamente, mentre il band gap è rimasto inalterato.

Nei confronti del DEGDEE, l'eterostruttura ha esibito un'efficienza di degradazione inferiore alla luce UV rispetto a ZnO 2h_150, attribuibile al mascheramento parziale delle facce polari di ZnO da parte delle particelle di Fe-CeO₂ e a processi di ricombinazione non-radiativa all'interfaccia. Nonostante ciò, l'eterostruttura ha mostrato un rapporto tra carbonio mineralizzato e degradato significativamente più elevato rispetto a ZnO 2h_150, il cui valore risultava trascurabile.

Nei confronti del Triton X-100, ZnO/Fe-CeO₂ ha raggiunto una degradazione quasi completa sotto irradiazione UV e una degradazione totale sotto irradiazione solare simulata, dimostrando il contributo fotocatalitico del Fe-CeO₂ nella regione del visibile. Inoltre, il sistema ha raggiunto un rapporto di mineralizzazione/degradazione sensibilmente elevato sotto radiazione UV.

Al fine di chiarire il meccanismo di reazione, sono stati applicati scavenger di specie reattive, i quali hanno evidenziato che le lacune rappresentano le specie maggiormente coinvolte nei processi di degradazione.

Questi risultati dimostrano che la combinazione di ZnO con Fe-CeO₂ abilita percorsi complementari di degradazione e mineralizzazione, fornendo una strategia promettente per la rimozione di tensioattivi non ionici per vie fotocatalitiche.

1 Inquinamento delle acque

L'inquinamento delle risorse idriche costituisce una problematica ambientale di primaria importanza, derivante principalmente dalle crescenti attività umane.

L'inquinamento delle acque è stato definito da Olaniran et al. come la presenza di concentrazioni eccessive di sostanze pericolose o contaminanti tali da rendere l'acqua non più idonea per usi fondamentali quali consumo umano, preparazione dei cibi, balneazione o altre attività domestiche e ricreative [1].

Lo sviluppo industriale e l'urbanizzazione, unitamente all'espansione del settore agricolo, hanno indotto un rilascio massivo di sostanze contaminanti nei bacini idrici. Tale fenomeno non solo minaccia gli equilibri biologici e la biodiversità acquatica, ma pone seri rischi per la salute pubblica, rendendo necessari interventi mirati per il monitoraggio e il risanamento ambientale. Al fine di contrastare tali fenomeni, l'Unione Europea ha introdotto un articolato quadro normativo per la tutela delle risorse idriche. Il principale riferimento legislativo è rappresentato dalla Direttiva Quadro sulle Acque (2000/60/CE), che stabilisce un approccio integrato alla gestione delle acque superficiali e sotterranee e fissa come obiettivo il raggiungimento di un buono stato ecologico e chimico dei corpi idrici [2].

Tale direttiva è stata successivamente integrata da ulteriori strumenti normativi, tra cui la Direttiva 2008/105/CE sugli standard di qualità ambientale per le sostanze prioritarie e la Direttiva 2013/39/UE, che ne ha aggiornato l'elenco introducendo limiti più stringenti per alcune sostanze di particolare rilevanza ambientale [3], [4].

Secondo la review di Shekhar et. al, le sostanze che contribuiscono all'inquinamento delle acque possono essere suddivise in diverse categorie principali (Figura 1.1), sulla base della loro origine, della composizione chimica e della modalità di azione [5]:

a) Basate sull'origine:

- Da fonti puntuali: sono inquinanti che sono rilasciati direttamente nei corpi d'acqua. Sono facilmente monitorabili e localizzabili dato che la loro locazione è confinata. Esempi tipici sono rappresentati da scarti industriali, impianti di trattamento delle acque e raffinerie.
- Da fonti diffuse: sono inquinanti che non vengono immessi direttamente nei corpi idrici ma che, a causa di diversi fattori, finiscono comunque per raggiungerlo. Sono difficili da monitorare a causa dell'incertezza sulla loro posizione. Tra le principali fonti diffuse rientrano i deflussi agricoli, le acque meteoriche urbane e le attività forestali.

b) Basate sulla composizione chimica:

- Inquinanti organici: sono composti contenenti carbonio, spesso associato ad elementi quali idrogeno, ossigeno, azoto o zolfo, e possono derivare da scarichi domestici, rifiuti agricoli o effluenti industriali. In questa categoria rientrano numerosi contaminanti di crescente interesse ambientale detti "emergenti", tra cui pesticidi, detersivi, prodotti farmaceutici e composti fenolici.
- Inquinanti inorganici: comprendono principalmente metalli e sali, tra cui metalli pesanti, nitrati e fosfati.

c) Basate sulla modalità di azione: gli inquinanti possono essere classificati anche in base alla modalità di azione sull'ambiente acquatico. In questo caso si distinguono, ad esempio, gli inquinanti biodegradabili, che possono essere degradati dai microrganismi ma che durante il processo possono ridurre il contenuto di ossigeno disciolto nelle acque, e gli inquinanti non biodegradabili, che tendono a persistere nell'ambiente e ad accumularsi negli ecosistemi. Altre categorie comprendono gli inquinanti tossici e chimici, capaci di provocare effetti dannosi sugli organismi viventi anche a basse concentrazioni, gli inquinanti nutritivi, responsabili di fenomeni come

l'eutrofizzazione, e gli inquinanti patogeni e fisici, che possono compromettere la qualità dell'acqua attraverso la diffusione di microrganismi o l'introduzione di particelle solide negli ecosistemi acquatici.

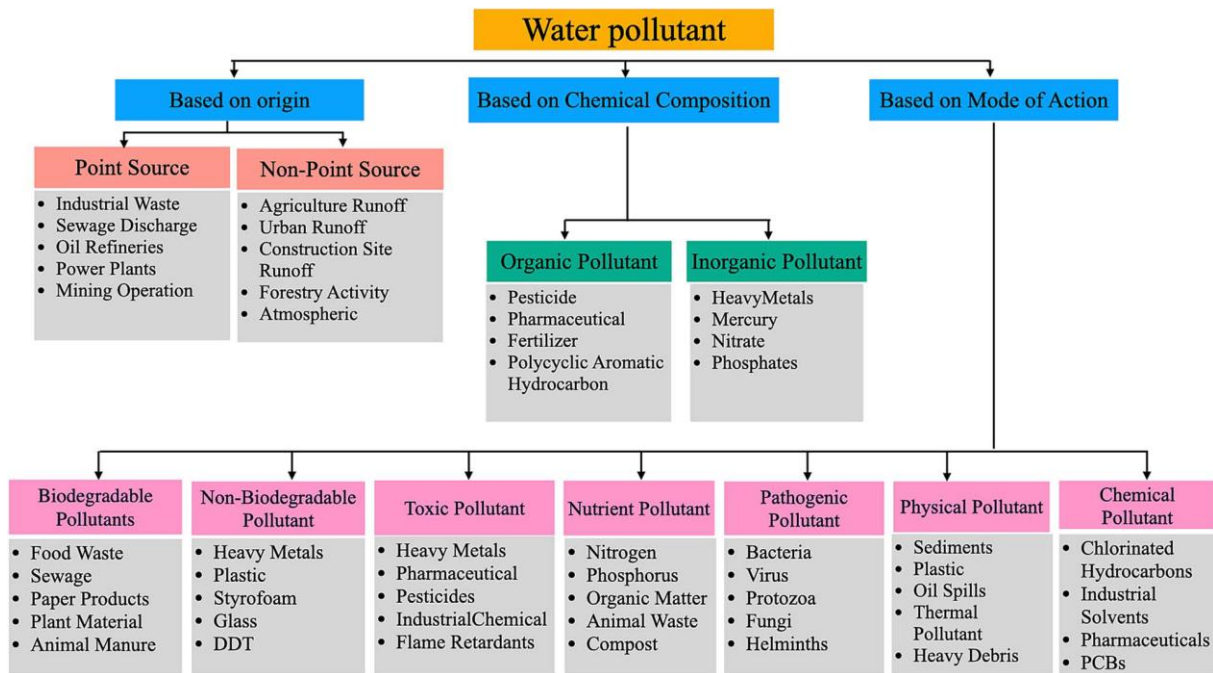


Figura 1.1: Classificazione degli inquinanti nei corpi d'acqua [5]

Nonostante le normative e le strategie di gestione adottate negli ultimi decenni, l'inquinamento delle risorse idriche continua a rappresentare una problematica ambientale di grande rilevanza. Secondo i recenti rapporti dell'European Environment Agency (EEA), nel 2021 solo il 37% delle acque superficiali europee ha raggiunto uno stato ecologico buono o elevato, mentre appena il 29% soddisfa i requisiti di buono stato chimico stabiliti dalla Direttiva Quadro sulle Acque [6]. Le principali cause responsabili del deterioramento della qualità delle acque sono attribuite all'inquinamento diffuso derivante dalle attività agricole, all'immissione di sostanze chimiche persistenti e agli scarichi industriali e urbani. In particolare, la presenza di contaminanti persistenti, come metalli pesanti e composti organici stabili, rappresenta una delle principali cause del mancato raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale.

Questi dati evidenziano come, nonostante i progressi compiuti in ambito normativo e tecnologico, la qualità delle risorse idriche rimanga una sfida ambientale rilevante. Ciò sottolinea la necessità di sviluppare strategie di monitoraggio sempre più efficaci e tecnologie di trattamento avanzate in grado di ridurre la presenza di contaminanti nelle acque e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici.

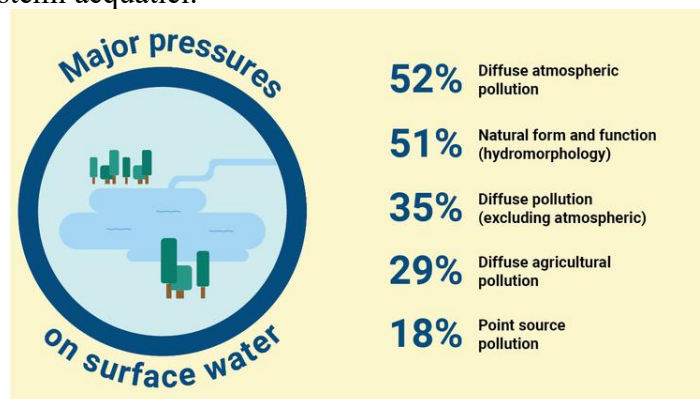


Figura 1.2: Principali fonti di inquinamento nei corsi d'acqua europei [6]

1.1 Inquinanti emergenti

Negli ultimi decenni, l'attenzione della comunità scientifica si è progressivamente concentrata su una nuova classe di contaminanti noti come inquinanti emergenti (emerging contaminants, ECs). Con questo termine si indicano sostanze chimiche di origine naturale o antropica che, pur essendo presenti nell'ambiente da tempo o essendo state introdotte recentemente, non sono ancora completamente regolamentate dalle normative ambientali ma sono state rilevate con crescente frequenza nelle matrici ambientali, in particolare nelle risorse idriche.

La crescente presenza di questi composti nelle acque è dovuta principalmente allo sviluppo industriale, all'aumento della produzione di prodotti chimici e farmaceutici e alla diffusione di numerosi prodotti di uso quotidiano. Molti di questi contaminanti vengono immessi nell'ambiente attraverso scarichi industriali, effluenti urbani, attività agricole e acque reflue domestiche. I sistemi convenzionali di trattamento delle acque reflue, infatti, sono stati progettati principalmente per la rimozione di contaminanti tradizionali, come sostanze organiche biodegradabili e nutrienti, e risultano spesso inefficaci nella rimozione completa di composti organici complessi presenti in concentrazioni molto basse ma potenzialmente dannosi per gli ecosistemi e la salute umana [7].

Tra i principali inquinanti emergenti identificati in letteratura rientrano diverse categorie di composti chimici, schematizzate in Figura 1.3 [7]:

- a) **Pesticidi:** Sono sostanze ampiamente utilizzate in agricoltura per il controllo degli organismi nocivi e per migliorare la resa delle colture. Comprendono erbicidi, insetticidi e fungicidi. Queste sostanze possono raggiungere i corpi idrici principalmente attraverso il ruscellamento proveniente dalle aree agricole e dalle attività di manutenzione delle aree verdi urbane. Una volta introdotti negli ambienti acquatici, i pesticidi possono accumularsi negli organismi viventi, interferire con il sistema endocrino e deteriorare la qualità delle acque.
- b) **Metalli pesanti:** Costituiscono importanti contaminanti ambientali derivanti principalmente da processi industriali, attività minerarie e scarichi urbani. Alcuni esempi sono il cadmio, il piombo, il mercurio e il cromo. Tali elementi sono caratterizzati da elevata persistenza e non sono biodegradabili. Attraverso fenomeni di bioaccumulo lungo la catena alimentare, i metalli pesanti possono provocare gravi effetti sulla salute, tra cui danni neurologici, disturbi riproduttivi e disfunzioni renali.
- c) **Prodotti farmaceutici e per la cura personale (PPCPs):** Questa categoria comprende un'ampia gamma di sostanze, tra cui farmaci, cosmetici, fragranze, ormoni e detergenti. Tali contaminanti sono rilevati nelle acque reflue urbane e ospedaliere a causa del loro ampio utilizzo in medicina umana oppure possono raggiungere i corpi idrici attraverso attività quotidiane come il lavaggio, la balneazione e l'escrezione di residui farmaceutici. Anche a basse concentrazioni, i PPCPs possono influenzare gli organismi acquatici interferendo con i processi riproduttivi, la crescita e il comportamento, spesso attraverso meccanismi di interferenza endocrina. Inoltre, possono favorire lo sviluppo di batteri farmacoresistenti, rappresentando una significativa problematica di salute pubblica.
- d) **Plasticizzanti:** Sono additivi chimici utilizzati per migliorare la flessibilità e la durabilità dei materiali plastici. Tra gli esempi più comuni si trovano gli ftalati e il bisfenolo A (BPA). Queste sostanze possono essere rilasciate nei sistemi idrici durante la produzione, l'utilizzo o lo smaltimento dei prodotti plastici. I plasticizzanti rappresentano una fonte di preoccupazione ambientale poiché possono persistere negli ambienti acquatici, bioaccumularsi negli organismi e agire come interferenti endocrini, influenzando i processi riproduttivi e lo sviluppo degli organismi viventi.

- e) **Nanomateriali:** sono particelle con dimensioni comprese tra 1 e 100 nanometri, ampiamente utilizzate in ambiti quali elettronica, cosmetica, medicina e applicazioni industriali. Essi possono raggiungere i sistemi acquatici principalmente attraverso gli impianti di trattamento delle acque reflue e gli scarichi industriali. A causa delle loro dimensioni estremamente ridotte e della loro elevata reattività, i nanomateriali possono persistere negli ambienti acquatici e causare effetti tossici, tra cui stress ossidativo, danni al DNA e riduzione della capacità riproduttiva negli organismi acquatici.

Nel paragrafo successivo verrà approfondita in modo più dettagliato una specifica categoria di composti inquinanti diffusi nelle acque, ovvero i tensioattivi.

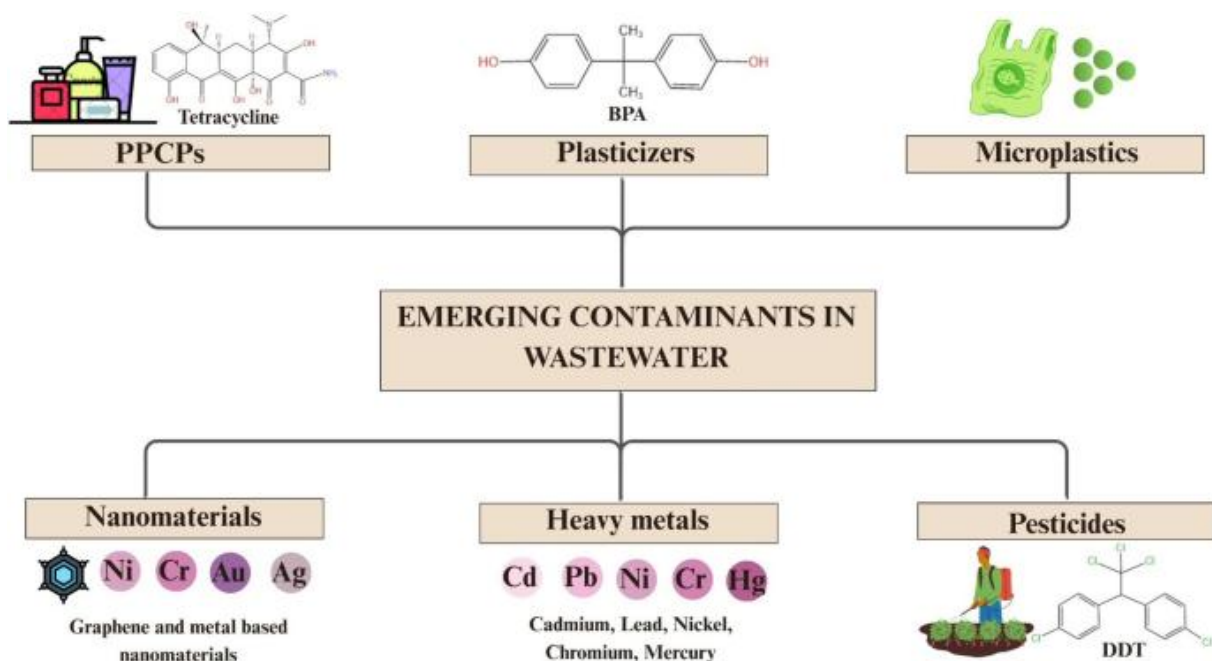


Figura 1.3: Schematizzazione degli inquinanti emergenti [7]

1.1.1 Tensioattivi

I tensioattivi sono composti chimici comunemente presenti nei detersivi, nei prodotti per la pulizia e in numerose formulazioni industriali. Essi vengono frequentemente rilasciati nelle acque reflue attraverso attività domestiche e industriali. I tensioattivi possono influenzare negativamente gli organismi acquatici poiché possono alterare l'integrità delle membrane cellulari, ridurre il trasferimento di ossigeno nell'acqua e aumentare la tossicità di altri contaminanti presenti nell'ambiente [7].

A livello chimico, secondo la IUPAC (Internation Union of Pure and Applied Chemistry), un tensioattivo è una sostanza che si adsorbe all'interfaccia tra due fasi e riduce la tensione superficiale o interfacciale [8]. Questo spiega la denominazione inglese surfactant, che è una contrazione di surface-active agent (agente attivo in superficie).

La loro caratteristica comune è quella di essere molecole anfifiliche: nella loro struttura chimica è presente una testa idrofila e una coda idrofoba (vide infra).

Questa conformazione permette ai tensioattivi di essere affini sia a solventi polari che apolari. Da ciò deriva la capacità di autoassemblaggio alle interfacce; infatti, in soluzione formano aggregati compatti denominati micelle.

Le micelle si formano quando la concentrazione di tensioattivo nel solvente supera un determinato valore critico. Esiste infatti una concentrazione alla quale le micelle iniziano a formarsi, chiamata concentrazione critica micellare (critical micelle concentration, CMC) [9], [10]. A tale concentrazione, le micelle tendono ad orientarsi in base al solvente in cui sono immerse e possono assumere diverse configurazioni.

Le micelle cosiddette normali si formano in solventi polari. In questo caso, le teste polari sono rivolte verso il solvente, mentre le code sono inglobate all'interno. Le micelle reverse si autoassemblano in solventi apolari e il loro funzionamento è opposto a quello delle micelle normali (Figura 1.4).

La proprietà di autoassemblaggio è ciò che permette ai tensioattivi di essere efficaci in diversi ambiti, sia domestici che industriali. In particolare, essi trovano impiego in campo biomedicale (drug delivery, monitoraggio cellulare), nell'industria dei cosmetici e dei detersivi, nel settore agricolo, nell'industria alimentare e petrolifera [11].

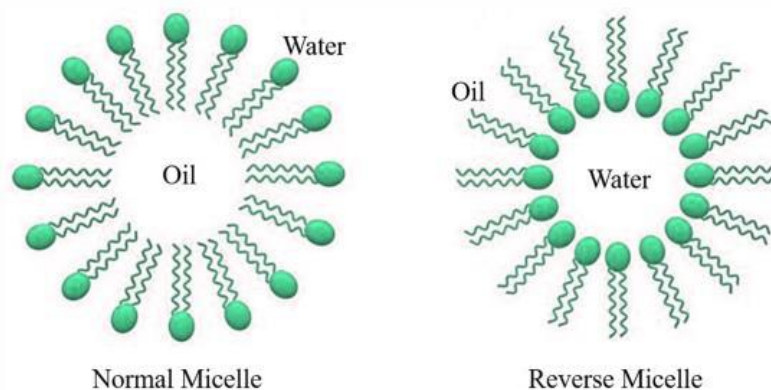


Figura 1.4: Formazione ed orientazione delle micelle in acqua ed olio [11]

1.1.2 Classificazione

Come discusso precedentemente, i tensioattivi sono formati da una testa idrofila e una coda idrofoba. Il gruppo idrofobo è solitamente formato da una catena idrocarburica (lineare, ramificata o ciclica), ma in alcuni casi tale catena può presentare eteroatomi come ossigeno o alogeni [10].

Il gruppo idrofilo è variabile ed infatti i tensioattivi possono essere classificati in base alla loro testa polare e sono stati messi in ordine in base alla loro diffusione sul mercato [9]:

- a) Anionici: sono caratterizzati dalla presenza di una carica negativa nella testa polare, quando la molecola è disciolta in acqua. Tale carica deriva generalmente da gruppi carbossilati, solfati, solfonati e fosfati. Sono i tensioattivi più utilizzati in termini di volume, principalmente dalla facilità e il basso costo di produzione. I controioni più comunemente utilizzati sono sodio, potassio, ammonio e calcio, che conferiscono diverse solubilità nei solventi. Ad esempio, sodio e potassio conferiscono solubilità in acqua, mentre calcio e magnesio favoriscono la solubilità negli oli. I tensioattivi anionici sono utilizzati nella maggior parte delle formulazioni detersivi.

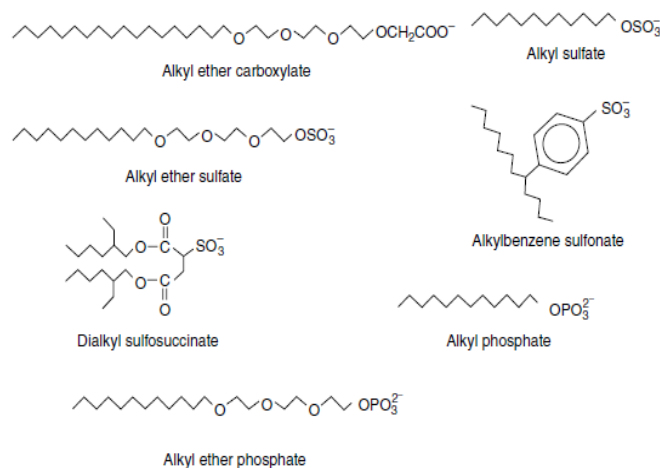


Figura 1.5: Tensioattivi anionici comuni [9]

b) Non ionici: sono caratterizzati dall'assenza di una carica elettrica netta nella testa polare della molecola. Possiedono come gruppo polare un'unità polietere o poliossidrilica. I tensioattivi basati su polietere predominano e il polietere è costituito da unità ossietileniche ottenute tramite polimerizzazione dell'ossido di etilene. L'etossilazione, ovvero l'aggiunta di gruppi ossietilenici alla molecola, avviene solitamente effettuata in condizioni alcaline. Tale struttura conferisce loro una buona stabilità chimica e una minore sensibilità alla presenza di elettroliti o variazioni di pH rispetto ai tensioattivi ionici. Il tipo più importante di tensioattivo non ionico è rappresentato dagli etossilati degli alcoli grassi. Essi sono utilizzati nei detergenti liquidi e in polvere, oltre che in una varietà di applicazioni industriali. Sono frequentemente utilizzati per stabilizzare emulsioni olio-in-acqua. Tuttavia, subiscono una lenta ossidazione all'aria e alcuni prodotti di ossidazione, come aldeidi e idroperossidi, risultano più irritanti per la pelle rispetto al tensioattivo intatto.

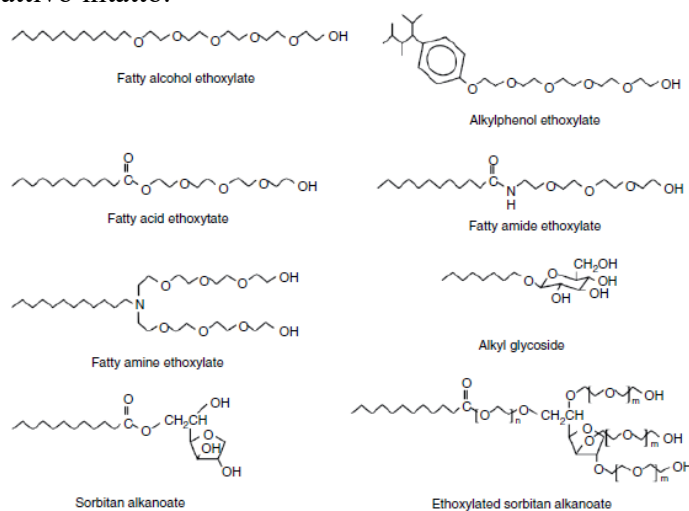


Figura 1.6: Tensioattivi non ionici comuni [9]

c) Cationici: presentano una testa polare con carica positiva, generalmente costituita da ammine o gruppi ammonio quaternari. Quando etossilate, le ammine possiedono proprietà caratteristiche sia dei tensioattivi cationici sia dei non ionici. Più lunga è la catena di poliossietilene, più il carattere di questo tipo di tensioattivo diventa non ionico. Non sono generalmente utilizzati come detergenti, a causa della bassa solubilità in acqua combinata con una bassa stabilità idrolitica. Questi tensioattivi mostrano una forte affinità per superfici caricate negativamente, come le membrane cellulari, e sono spesso

utilizzati come agenti antimicrobici e disinfettanti. Infatti, i principali usi derivano proprio dalla forte interazione tra tensioattivo e superficie. Altri esempi di superfici cariche negativamente con cui interagiscono i tensioattivi cationici sono metalli, minerali e plastiche.

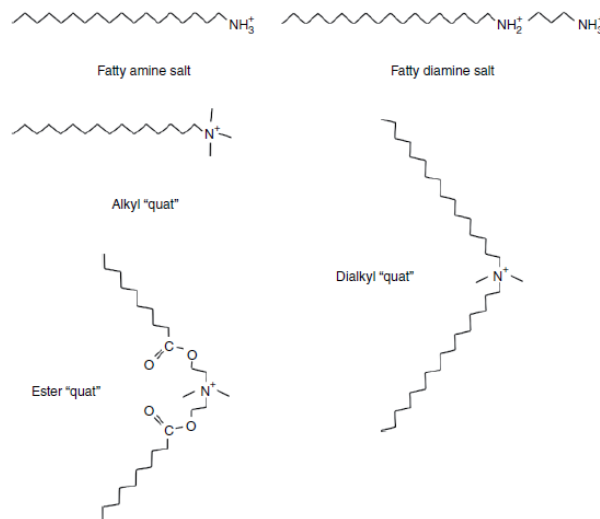


Figura 1.7: Tensioattivi cationici comuni [9]

- d) Zwitterionici: contengono due gruppi carichi di segno opposto. La carica positiva è generalmente costituita dallo ione ammonio, mentre l'origine della carica negativa può variare, sebbene il gruppo carbossilato sia di gran lunga il più comune. La variazione della carica con il pH dei tensioattivi zwitterionici influenza naturalmente proprietà come la formazione di schiuma, la bagnabilità, la detergenza e così via. Queste proprietà dipendono quindi fortemente dal pH della soluzione. Al punto isoelettrico, ovvero il valore del pH al quale una molecola presenta una carica elettrica netta nulla, il comportamento fisico-chimico assomiglia spesso a quello dei tensioattivi non ionici. Al di sotto e al di sopra del punto isoelettrico si verifica uno spostamento graduale verso il carattere rispettivamente cationico e anionico. Gli zwitterionici come gruppo sono caratterizzati da eccellenti proprietà dermatologiche. Presentano anche una bassa irritazione oculare e sono frequentemente utilizzati negli shampoo e in altri prodotti cosmetici, anche se costituiscono la classe meno diffusa di tensioattivi.

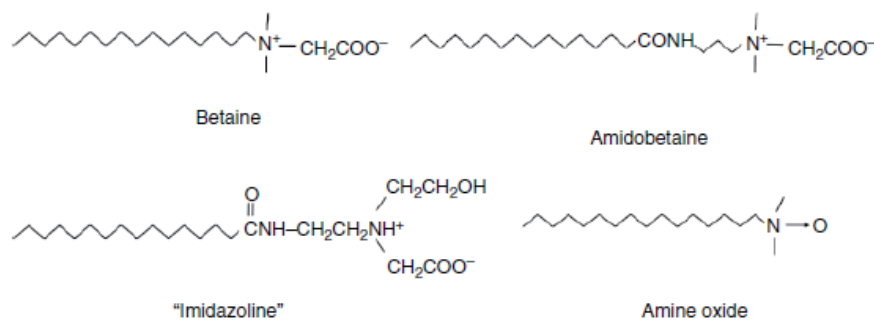


Figura 1.8: Tensioattivi zwitterionici comuni [9]

1.2 Tecniche di rimozione dei tensioattivi

La crescente presenza di tensioattivi negli ambienti acquatici ha portato allo sviluppo di diverse tecnologie per la loro rimozione dalle acque reflue. I metodi più comunemente impiegati includono trattamenti biologici, coagulazione-flocculazione, tecnologie a membrana, processi di adsorbimento e processi di ossidazione avanzata. Ognuna di queste tecniche presenta specifici vantaggi e limitazioni in termini di efficienza, costi operativi e impatto ambientale

1.2.1 Biodegradazione

La biodegradazione dei tensioattivi avviene quando i microrganismi modificano la struttura della molecola originaria, determinando la perdita delle sue proprietà tensioattive. Nelle acque reflue, i tensioattivi vengono biodegradati dai microrganismi che li utilizzano per produrre energia e nutrienti, attraverso processi catabolici. Durante questo processo, i microrganismi degradano il tensioattivo portando alla formazione di prodotti come anidride carbonica, acqua e sali minerali. Questo meccanismo è controllato dal tipo e dal numero di microrganismi, dalle condizioni di crescita aerobiche o anaerobiche, dalla temperatura, dal pH, dalla disponibilità di nutrienti, dal contenuto d'acqua e dalla biodisponibilità del substrato.

Il processo di biodegradazione è inoltre fortemente influenzato dalla composizione chimica del tensioattivo e dalle condizioni ambientali aerobiche o anaerobiche.

Durante il processo di degradazione, elevate concentrazioni di tensioattivi possono depolarizzare le pareti cellulari batteriche, causando la formazione di schiuma e limitando l'apporto di aria. Tuttavia, la biodegradazione è generalmente limitata alle acque reflue contenenti concentrazioni moderate di tensioattivi, sollevando dubbi sulla sua applicabilità nei corpi idrici caratterizzati da elevate concentrazioni di tali composti.

Pertanto, sebbene la biodegradazione dei tensioattivi sia un fenomeno comunemente osservato per la loro rimozione negli impianti di trattamento delle acque reflue, questo processo da solo appare insufficiente. Infatti, i prodotti derivati dalla biodegradazione dei tensioattivi rilasciati nei corpi idrici vicini sono spesso resistenti a ulteriori processi di degradazione e possono imitare l'azione degli ormoni negli organismi acquatici, influenzandone negativamente il ciclo vitale.

Inoltre, a causa della loro possibile biodegradazione incompleta, molti tensioattivi rappresentano un grave rischio per l'ambiente e, per tali motivi, non è considerata una tecnica completamente affidabile per la mitigazione dei tensioattivi, nonostante la biodegradazione rappresenti uno dei processi più ecologici e sostenibili dal punto di vista ambientale [12].

1.2.2 Coagulazione e flocculazione

La coagulazione e la flocculazione rappresentano processi fondamentali nel trattamento delle acque reflue e vengono impiegati congiuntamente per eliminare particelle sospese attraverso la loro destabilizzazione e successiva aggregazione. Di conseguenza, questi processi facilitano la rimozione delle impurità sospese presenti nell'acqua, come i tensioattivi, mediante sedimentazione o filtrazione.

Il meccanismo di coagulazione per l'eliminazione dei tensioattivi consiste principalmente nella neutralizzazione delle cariche presenti sulle molecole e nella conseguente formazione di aggregati più grandi. Le tecniche di coagulazione-flocculazione possono spesso raggiungere elevate percentuali di rimozione, riducendo efficacemente la concentrazione di tensioattivi nelle acque reflue.

Una variante di tale tecnica è rappresentata dalla flocculazione micellare adsorbitiva (Adsorptive Micellar Flocculation, AMF), una tecnica di separazione basata sui tensioattivi che

consente di eliminare contaminanti solubili in acqua. In questa tecnica, i contaminanti vengono inizialmente solubilizzati all'interno delle micelle dei tensioattivi, che successivamente flocculano e precipitano dalla soluzione. La capacità dei tensioattivi di formare micelle, in grado di incapsulare e concentrare i contaminanti, viene quindi sfruttata per la loro rimozione. L'aggiunta di cationi polivalenti provoca la flocculazione, favorendo l'aggregazione delle micelle in flocculi di dimensioni maggiori, che possono essere facilmente rimossi mediante sedimentazione o filtrazione. Grazie alla loro elevata efficienza nella rimozione degli inquinanti, i processi di coagulazione-flocculazione nel trattamento delle acque reflue hanno ricevuto notevole attenzione. Tra i coagulanti più comunemente utilizzati, si annoverano il cloruro ferrico, l'allume e la calce.

I coagulanti chimici sono efficaci nel trattamento dei tensioattivi negli impianti di trattamento delle acque, ma sono generalmente costosi, potenzialmente pericolosi e associati a problemi di salute, risultando quindi poco sostenibili. Per questo motivo, negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso l'impiego di coagulanti naturali. Questi rappresentano un'alternativa rinnovabile, poiché sono facilmente reperibili, economici, semplici da utilizzare, biodegradabili, non tossici e più compatibili con un approccio di chimica verde. Inoltre, producono quantità minori di fanghi. Tuttavia, la loro diffusione, commercializzazione e applicazione industriale su larga scala sono ancora limitate [12].

1.2.3 Filtrazione con membrane

Nella metodologia di filtrazione a membrana vengono utilizzate membrane porose caratterizzate da specifici diametri dei pori. I tensioattivi possono formare micelle o strutture aggregate più grandi, a seconda della loro concentrazione e del grado di aggregazione. Questi aggregati, essendo più grandi dei pori della membrana, vengono fisicamente trattenuti e non possono attraversarla, consentendo così la loro separazione dal flusso d'acqua.

Il meccanismo principale alla base della separazione dei tensioattivi nelle tecniche di microfiltrazione (MF) e ultrafiltrazione (UF) è l'esclusione dimensionale, in cui il diametro dei pori può variare da micrometri a nanometri. Utilizzando una membrana semipermeabile, la tecnica di filtrazione sfrutta una differenza di pressione per separare i componenti presenti nelle soluzioni acquose. Questo meccanismo permette alle molecole più piccole di attraversare la membrana, mentre quelle di dimensioni maggiori vengono trattenute.

La tecnica si basa su fattori come la dimensione molecolare, le proprietà chimiche o la carica delle specie presenti in soluzione. La microfiltrazione viene frequentemente utilizzata come pretrattamento per rimuovere diversi componenti dalle sospensioni di acque reflue, mentre l'ultrafiltrazione rappresenta una possibile soluzione per eliminare i tensioattivi da soluzioni acquose con concentrazione superiore alla concentrazione critica micellare (CMC). Tuttavia, la nanofiltrazione risulta più efficace quando la concentrazione dei tensioattivi è molto bassa.

Nonostante i vantaggi della filtrazione a membrana nel trattamento delle acque reflue, soprattutto per il riutilizzo dell'acqua e dei detergenti, il fouling delle membrane e i processi di rigenerazione possono limitarne significativamente le prestazioni, in particolare quando il sistema opera ad alte pressioni osmotiche. La resistenza chimica e la robustezza della membrana sono parametri fondamentali che influenzano l'efficienza del processo di filtrazione [12].

1.2.4 Adsorbimento

I tensioattivi vengono adsorbiti sulle superfici adsorbenti principalmente attraverso forze elettrostatiche e interazioni di van der Waals. I tensioattivi cationici si adsorbono quando la carica positiva del gruppo polare viene attratta dalle cariche negative presenti sulla superficie adsorbente, mentre i tensioattivi anionici, caratterizzati da una carica negativa nel gruppo

polare, possono essere attratti elettrostaticamente da superfici adsorbenti caricate positivamente. Il principale meccanismo di adsorbimento per i tensioattivi non ionici, invece, è il legame a idrogeno.

In sintesi, l'adsorbimento dei tensioattivi è determinato da diverse forze, tra cui attrazioni elettrostatiche, interazioni idrofobiche e legami a idrogeno. Inoltre, dipende sia dalle caratteristiche del tensioattivo sia da quelle della superficie adsorbente.

L'adsorbimento è influenzato da numerose proprietà fisico-chimiche degli adsorbenti e dalle condizioni ambientali circostanti. La dimensione dei pori, la temperatura, la quantità di adsorbente, la concentrazione del tensioattivo da rimuovere, il pH e i gruppi funzionali presenti sull'adsorbente sono tra i principali fattori che controllano il processo. L'efficienza dell'adsorbimento dipende dalla capacità della superficie del materiale e dalla struttura molecolare dei tensioattivi.

Gli adsorbenti tradizionali includono silicati, alluminati e carbone attivo. L'adsorbimento è quindi considerato una tecnica relativamente economica ed ecologicamente compatibile per la rimozione dei tensioattivi. Tuttavia, la saturazione dell'adsorbente e la conseguente necessità di rigenerazione o sostituzione del materiale rappresentano importanti limitazioni operative. Inoltre, la degradazione dei tensioattivi tramite l'applicazione di un singolo adsorbente risulta problematica, rappresentando un altro limite di questo metodo. Una strategia efficace per migliorare la rimozione dei tensioattivi e ridurre i costi del processo consiste nella combinazione dell'adsorbimento con altre tecniche di trattamento che favoriscano la degradazione dei contaminanti [12].

1.2.5 Fotocatalisi e ossidazione avanzata

La degradazione dei contaminanti organici presenti nelle acque può essere ottenuta attraverso diverse tecnologie di trattamento, tra cui i processi di ossidazione avanzata (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Tali metodi si basano sulla generazione di specie reattive dell'ossigeno, in particolare i radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$), caratterizzati da un elevato potenziale ossidante e in grado di reagire in modo non selettivo con numerose molecole organiche, portando alla loro degradazione e, in alcuni casi, alla completa mineralizzazione in prodotti finali innocui come anidride carbonica e acqua.

Attraverso i processi di ossidazione avanzata, è possibile ridurre la concentrazione di inquinanti organici da diverse centinaia di parti per milione a meno di cinque parti per miliardo. Gli AOPs generano un radicale organico ($\bullet\text{R}$) rimuovendo un atomo di idrogeno da una molecola organica (RH) mediante il radicale $\bullet\text{OH}$. Le numerose trasformazioni chimiche subite da questo radicale organico portano alla formazione di diversi prodotti di ossidazione.

Tra i principali processi di ossidazione avanzata utilizzati nel trattamento delle acque si annoverano il sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, il processo di Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), il photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e la fotocatalisi eterogenea [13].

Nel sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, l'irraggiamento ultravioletto provoca la fotolisi del perossido di idrogeno generando radicali ossidrilici altamente reattivi, responsabili dell'ossidazione dei composti organici presenti in soluzione.

La reazione di Fenton si basa sul ciclo redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, che catalizza la decomposizione del perossido di idrogeno (H_2O_2) generando radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$) e altre specie reattive dell'ossigeno (ROS), tra cui radicali superossido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$).

Nel processo Photo-Fenton, la presenza di radiazione UV favorisce la produzione di radicali ossidrilici attraverso reazioni tra sali di ferro e perossido di idrogeno. In questo sistema, gli ioni Fe^{2+} reagiscono con H_2O_2 generando Fe^{3+} e radicali $\bullet\text{OH}$ altamente reattivi. Lo ione Fe^{3+} formato può essere successivamente ridotto fotochimicamente a Fe^{2+} sotto irraggiamento UV,

consentendo la rigenerazione dello ione ferroso e incrementando l'efficienza complessiva del processo [14].

Tra gli AOP, un ruolo particolarmente rilevante è rivestito dalla fotocatalisi eterogenea, che utilizza materiali semiconduttori fotoattivi per promuovere reazioni di ossidazione e riduzione sulla superficie del catalizzatore. Quando il semiconduttore viene irradiato con luce avente energia pari o superiore al suo band gap, si generano coppie elettrone-lacuna che possono reagire con specie adsorbite sulla superficie del materiale, portando alla formazione di specie reattive dell'ossigeno, tra cui radicali ossidrilici e radicali superossido. Tra i materiali semiconduttori più utilizzati nelle applicazioni fotocatalitiche vi è il biossido di titanio (TiO_2) e l'ossido di zinco (ZnO).

I processi di ossidazione avanzata sono in grado di degradare un'ampia gamma di tensioattivi, oltre a numerosi pesticidi, coloranti e altre sostanze chimiche pericolose.

In particolare, la fotocatalisi rappresenta un approccio promettente per l'ossidazione degli inquinanti presenti nelle acque, grazie alla possibilità di operare in condizioni relativamente miti di temperatura e pressione e al ridotto impiego di reagenti chimici rispetto ad altri processi di ossidazione tradizionali.

Tuttavia, gli effetti strutturali dei tensioattivi possono portare alla formazione di prodotti di fotodegradazione con tossicità maggiore rispetto alla molecola originale. I prodotti derivati dai tensioattivi non ionici mostrano generalmente minore tossicità, seguiti da quelli anionici, mentre, al contrario i prodotti dei tensioattivi cationici risultano associati a un impatto negativo più marcato, in quanto i più tossici. Tra le principali limitazioni delle tecniche AOP vi sono la necessità di ampi spazi, gli elevati costi operativi, l'elevato consumo di reagenti e il significativo fabbisogno energetico [12].

I principi e i meccanismi alla base della fotocatalisi verranno approfonditi nel secondo capitolo.

1.3 Tensioattivi oggetto di studio

Tra i numerosi tensioattivi presenti nelle acque reflue e negli ambienti acquatici, alcuni composti vengono frequentemente utilizzati come molecole modello negli studi di degradazione dei contaminanti organici. Nel presente lavoro sono stati selezionati il dietilenglicole dietil etere (DEGDEE) e il polietilene glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100), impiegati per valutare l'efficacia dei semiconduttori sintetizzati nei processi di degradazione e mineralizzazione fotocatalitica. Di seguito verranno descritte la struttura chimica e le principali applicazioni di questi tensioattivi non ionici.

1.3.1 Dietilenglicole dietil etere (DEGDEE)

Il dietilenglicole dietil etere è un composto organico appartenente alla famiglia degli eteri glicolici, la cui formula molecolare è $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$. Tale composto è caratterizzato dalla presenza di una catena di dietilenglicole legata a due gruppi etilici terminali.

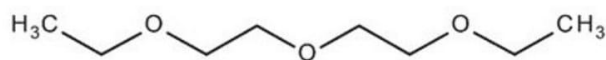


Figura 1.9: Struttura del DEGDEE [15]

Il DEGDEE è spesso apprezzato per la sua elevata capacità solvente, il basso tasso di evaporazione e la buona stabilità in diverse condizioni operative. Queste caratteristiche lo rendono particolarmente adatto a numerose applicazioni industriali. La sua struttura molecolare gli conferisce, inoltre, una notevole versatilità, permettendogli di solubilizzare sia sostanze polari sia non polari. Tali proprietà risultano fondamentali in applicazioni come vernici, rivestimenti e adesivi, dove è necessario mantenere un adeguato equilibrio tra prestazioni e stabilità del prodotto.

Oltre a queste applicazioni, il DEGDEE trova impiego anche nei settori farmaceutico e cosmetico. La sua capacità di solubilizzare diversi principi attivi consente di migliorare l'efficacia delle formulazioni. Inoltre, è caratterizzato da un odore relativamente basso, caratteristica che rappresenta un vantaggio in molti prodotti destinati al consumo [16].

Anche se il DEGDEE è considerato uno degli eteri glicolici con la minore tossicità, tale famiglia di composti è stata associata a diversi effetti sulla salute umana, tra cui malformazioni fetali ed effetti teratogenici, leucopenia, tossicità a livello del midollo osseo ed effetti emolitici [17].

1.3.2 Polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100)

Il polietilen glicole tert-ottilfenil etere, il cui nome commerciale è Triton X-100, è un tensioattivo non ionico appartenente alla famiglia degli alchilfenoli etossilati, la cui formula molecolare è $C_{16}H_{26}O_2$. La sua struttura è costituita da un gruppo idrofobico derivato dal tert-ottilfenolo legato a una catena idrofila di unità poliossietileniche, che conferisce alla molecola proprietà anfifiliche. Grazie a questa struttura, il Triton X-100 è in grado di ridurre la tensione superficiale e di favorire la formazione di micelle in soluzione acquosa.

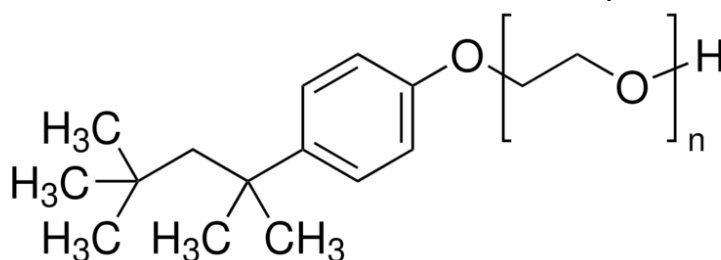


Figura 1.10: Struttura del Triton X-100 [18]

Per queste proprietà, il Triton X-100 è ampiamente utilizzato in numerosi ambiti industriali e di laboratorio, tra cui formulazioni detergenti, processi di emulsificazione e applicazioni biochimiche. In particolare, trova largo impiego nei laboratori di biologia molecolare e biochimica come agente detergente, impiegato per la lisi cellulare e la solubilizzazione delle proteine di membrana, consentendo l'estrazione di proteine, DNA e organelli cellulari e la

permeabilizzazione delle cellule vive per applicazioni come immunofluorescenza, western blot ed elettroforesi [19].

Nonostante le sue numerose applicazioni, il Triton X-100 è oggetto di crescente attenzione in ambito ambientale. Gli alchilfenoli etossilati possono infatti degradarsi formando composti più persistenti e potenzialmente tossici, come l'ottilfenolo, che possono esercitare effetti negativi sugli organismi acquatici e manifestare attività di interferenza endocrina [20].

Inoltre, il Triton X-100 è considerato un composto irritante: il contatto con gli occhi può causare danni significativi, spesso associati a opacizzazione della cornea, mentre il contatto con la pelle può provocare irritazione o un lieve effetto di secchezza [19].

2 Fotocatalisi

Il termine catalisi fu introdotto dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius nel 1835 ed è oggi un concetto centrale nella chimica, entrato anche nel linguaggio comune. Secondo la definizione convenzionale, un catalizzatore è una sostanza che accelera una reazione senza subire una variazione chimica netta. Questo effetto è possibile perché la reazione segue un percorso alternativo dovuto all'interazione tra i reagenti e il catalizzatore, che porta a una riduzione dell'energia di attivazione. Di conseguenza, la velocità della reazione può aumentare anche di diversi ordini di grandezza. È importante sottolineare che la catalisi modifica la cinetica dei processi ma non la loro termodinamica; pertanto, può favorire soltanto reazioni spontanee, cioè reazioni caratterizzate da un'energia libera di Gibbs negativa.

I fotocatalizzatori, tuttavia, possiedono la capacità di convertire l'energia luminosa in energia chimica. Questa caratteristica mette in discussione la definizione convenzionale di catalisi, poiché permette di promuovere anche reazioni non spontanee [21].

Per questo motivo, la fotocatalisi presenta un grande potenziale per l'immagazzinamento dell'energia solare sotto forma di energia chimica. Un esempio è rappresentato dai processi di fotosintesi artificiale, come la scissione dell'acqua (water splitting) e la fotoriduzione della CO₂. Al contrario, le reazioni di ossidazione, come quelle utilizzate nei processi di trattamento degli inquinanti, sono processi termodinamicamente favoriti ($\Delta G < 0$) e non comportano accumulo di energia, anche se devono comunque superare la barriera di attivazione necessaria alla rottura di legami chimici forti, come i legami C-C [22].

2.1 Principi teorici

La fotocatalisi è un processo catalitico attivato dalla luce in cui un materiale, detto fotocatalizzatore, accelera una reazione chimica quando viene irradiato da radiazione luminosa. Come suggerisce il termine stesso, la parola fotocatalizzatore deriva dalla combinazione di due parole: foto, che si riferisce al fotone, e catalizzatore, ovvero una sostanza in grado di modificare la velocità di una reazione chimica in sua presenza [23].

Un fotone è un quanto di energia della radiazione elettromagnetica, ossia una particella elementare priva di massa e di carica elettrica che trasporta energia e quantità di moto. L'energia di un fotone è descritta dalla relazione di Planck-Einstein, che associa l'energia del fotone con la frequenza della radiazione elettromagnetica. Poiché la frequenza è legata alla lunghezza d'onda ($\nu = c/\lambda$), l'energia del fotone può essere espressa come:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Questo fenomeno è collegato al funzionamento dei fotocatalizzatori, che generalmente sono di natura semiconduttrice. Tra i materiali semiconduttori più utilizzati in ambito fotocatalitico, si annoverano il biossido di titanio (TiO₂), l'ossido di zinco (ZnO) e l'ossido di cerio (CeO₂) [24], la cui trattazione approfondita verrà presentata nel Capitolo 3.

I materiali presenti in natura possono essere classificati in base alla loro capacità di condurre corrente elettrica, proprietà che dipende dalla loro struttura elettronica a bande. Nei solidi, gli elettroni non occupano livelli energetici discreti come negli atomi isolati, ma sono distribuiti in intervalli energetici continui, chiamati bande energetiche, che derivano dalla combinazione degli orbitali atomici.

In particolare, nei semiconduttori si distinguono due bande principali: la banda di valenza (Valence Band, VB) e la banda di conduzione (Conduction Band, CB).

La banda di valenza è generalmente occupata dagli elettroni ed è caratterizzata da livelli energetici relativamente bassi, mentre la banda di conduzione si trova a energie più elevate ed è normalmente vuota o solo parzialmente occupata.

Tra queste due bande è presente una regione energetica priva di stati elettronici accessibili, definita band gap (E_g), riportato in Figura 2.1. Il band gap è la differenza di energia tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza.

Il valore di band gap, espresso in elettronvolt (eV), tipico dei materiali semiconduttori, risulta compreso tra 1,5 e 3,0 eV [23].

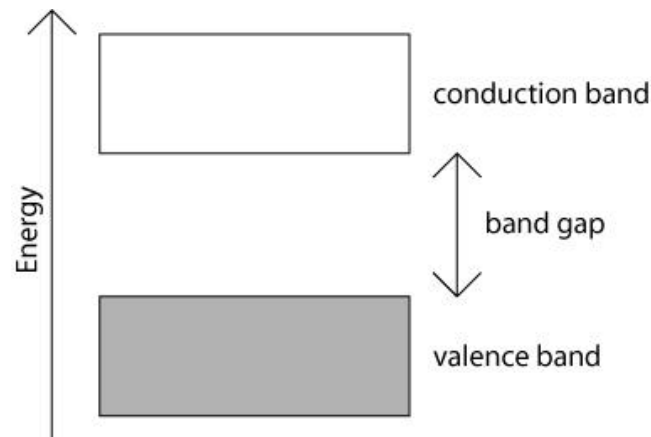


Figura 2.1: Rappresentazione della struttura a bande semplificata per un semiconduttore [25]

Quando un fotocatalizzatore è irradiato con luce avente una lunghezza d'onda appropriata, ovvero con energia uguale o superiore all'energia del band gap, i fotoni della radiazione incidente vengono assorbiti dal materiale.

L'energia assorbita promuove un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando nella banda di valenza una lacuna, ovvero una particella con carica uguale in valore assoluto ed opposta a quella dell'elettrone. Questo processo porta alla formazione di una coppia elettrone-lacuna (e^-/h^+).

La formazione della coppia elettrone-lacuna è descritta come eccitone, ovvero una quasiparticella costituita da un elettrone eccitato nella banda di conduzione e dalla lacuna lasciata nella banda di valenza, legati tra loro da un'interazione elettrostatica di tipo coulombiano[23], [24].

Nei materiali semiconduttori l'eccitone rappresenta quindi uno stato eccitato del sistema, che può migrare all'interno del materiale oppure dissociarsi in cariche libere. La separazione dell'elettrone e della lacuna è un passaggio fondamentale nei processi fotocatalitici, poiché consente alle due specie di partecipare alle reazioni di ossidoriduzione sulla superficie del semiconduttore.

Nel caso in cui l'eccitone non venga separato, può verificarsi il fenomeno di ricombinazione elettrone-lacuna, durante il quale l'elettrone ritorna nella banda di valenza rilasciando energia sotto forma di calore o radiazione.

2.2 Meccanismo di fotodegradazione

Il processo di fotocatalisi nei materiali semiconduttori comprende una sequenza di passaggi (Figura 2.2) che avvengono in seguito all'irraggiamento luminoso. Tali passaggi possono essere generalmente suddivisi nelle seguenti fasi [24]:

1. assorbimento della luce;

2. generazione delle cariche;
3. separazione e ricombinazione delle cariche;
4. adsorbimento dei reagenti e desorbimento dei prodotti;
5. reazioni catalitiche sulla superficie del materiale.

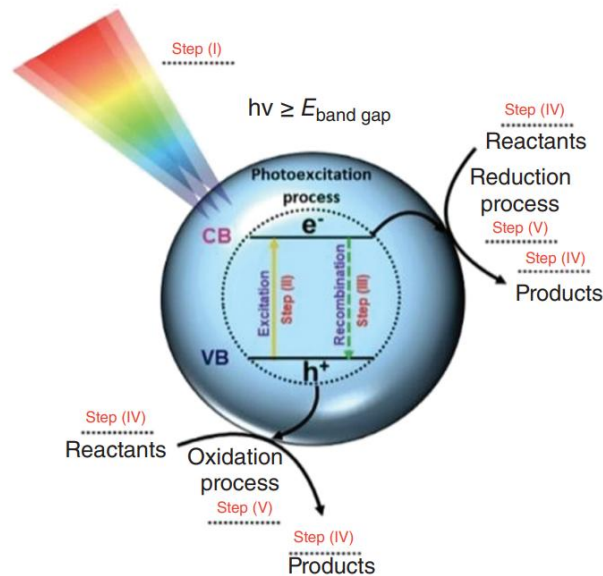


Figura 2.2: Schematizzazione del processo catalitico [24]

Il comportamento dell'elettone eccitato e della lacuna fotogenerata dipende dalla posizione energetica relativa della banda di conduzione e della banda di valenza del semiconduttore rispetto ai potenziali redox delle specie coinvolte nella reazione.

L'interazione tra il semiconduttore e il substrato può quindi manifestarsi in diverse modalità, determinate dall'allineamento energetico tra le bande del materiale e i livelli redox delle specie presenti nel sistema (Figura 2.3). In particolare, si possono distinguere quattro situazioni principali [23]:

1. Riduzione del substrato: si verifica quando il potenziale redox del substrato è energeticamente più basso rispetto alla banda di conduzione del semiconduttore, consentendo agli elettroni presenti nella banda di conduzione di essere trasferiti al substrato.
2. Ossidazione del substrato: avviene quando il livello redox del substrato è energeticamente più alto della banda di valenza del semiconduttore, permettendo alle lacune presenti in tale banda di ossidare la specie coinvolta.
3. Ossidazione e riduzione simultanee: entrambe le reazioni possono avvenire quando il livello redox del substrato si trova energeticamente al di sopra della banda di valenza e al di sotto della banda di conduzione, permettendo sia il trasferimento di elettroni sia quello di lacune.
4. Assenza di reazione redox: in questo caso non si verificano né processi di ossidazione né di riduzione, poiché il livello redox del substrato si colloca energeticamente tra la banda di conduzione e la banda di valenza del semiconduttore.

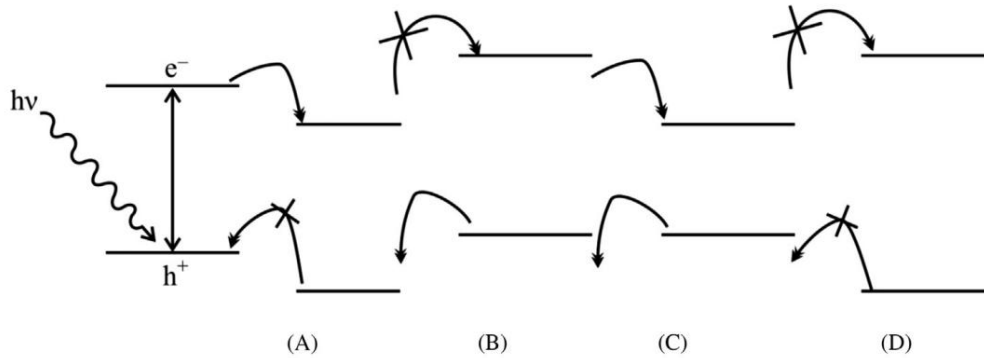


Figura 2.3: Diverse possibilità di reazione (A) Riduzione, (B) Ossidazione, (C) Reazione redox, (D) Nessuna reazione [23]

A seguito della separazione degli elettroni e delle lacune fotogenerate, tali portatori di carica possono partecipare a reazioni che avvengono sulla superficie del materiale semiconduttore. Tali processi possono coinvolgere specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore, come acqua o composti organici.

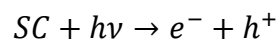
Nel contesto della degradazione degli inquinanti organici, la fotocatalisi su semiconduttori comporta frequentemente la formazione di specie reattive dell'ossigeno (Reactive Oxygen Species, ROS), tra cui radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$), anioni superossido ($\bullet\text{O}_2^-$) e ossigeno singoletto ($^1\text{O}_2$). Queste specie si generano attraverso reazioni che coinvolgono gli elettroni e le lacune fotogenerate e molecole presenti nel sistema, come acqua o ossigeno.

Le ROS sono altamente reattive e possono reagire con i composti organici presenti nel sistema, promuovendone la degradazione fino alla formazione di prodotti meno tossici o completamente mineralizzati.

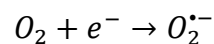
La comprensione e il controllo di questi passaggi risultano fondamentali per migliorare l'efficienza delle reazioni fotocatalitiche. In particolare, uno degli obiettivi principali della ricerca è rappresentato dall'aumento dell'efficienza di separazione della coppia elettrone-lacuna e dalla riduzione dei processi di ricombinazione, al fine di ottenere una maggiore attività catalitica [24].

Come già discusso, le specie reattive dell'ossigeno si formano attraverso una serie di reazioni che coinvolgono gli elettroni e le lacune fotogenerate. Le principali reazioni fotocatalitiche in ambiente acquoso sono riportate di seguito ed inoltre schematizzate in Figura 2.4:

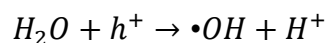
Generazione della coppia elettrone-lacuna:



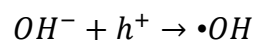
Riduzione dell'ossigeno molecolare:



Formazione del radicale ossidrilico:



oppure



Formazione del perossido di idrogeno:

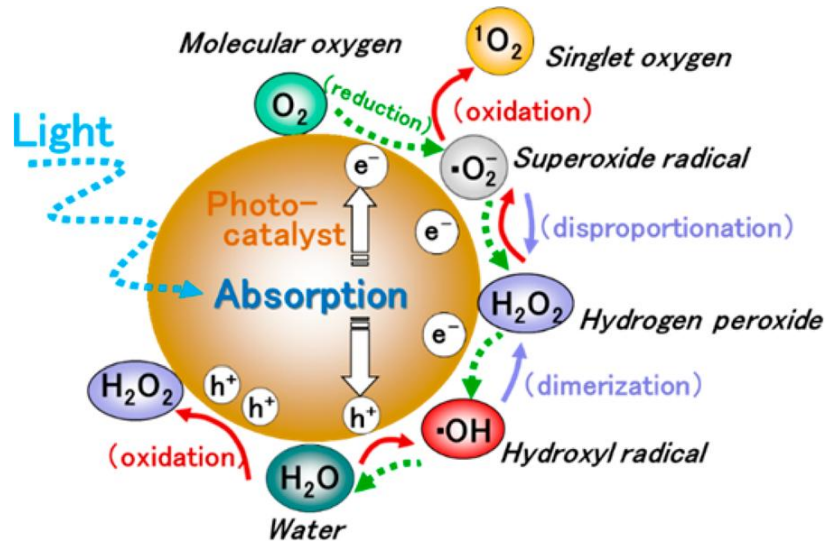
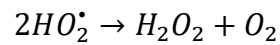
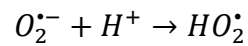


Figura 2.4: Generazione delle specie reattive dell'ossigeno (ROS) [26]

La generazione di tali radicali porta alla degradazione delle molecole organiche presenti nel sistema e rappresenta il principio alla base dell'utilizzo della fotocatalisi nei processi di trattamento delle acque contaminate. Infatti, i ROS sono in grado di attaccare i legami presenti nelle molecole organiche, portando alla formazione di molecole sempre più semplici fino ad arrivare alla completa mineralizzazione dei composti originari in CO_2 e H_2O [26].

3 Materiali usati per la degradazione fotocatalitica

Il presente capitolo è dedicato all'analisi dei materiali impiegati come fotocatalizzatori per la rimozione di inquinanti organici da matrici acquose. Le prime applicazioni della fotocatalisi, alla degradazione di contaminanti organici in acqua risalgono alla metà degli anni Settanta, quando Carey et. al dimostrarono la possibilità di degradare composti aromatici clorurati in sospensioni acquose di titania (TiO_2) sotto irraggiamento UV, aprendo la strada allo sviluppo della fotocatalisi ambientale [27].

Ancora oggi, la titania rappresenta il materiale di riferimento nel panorama della fotocatalisi grazie alla sua elevata fotostabilità, al basso costo e alla ridotta tossicità. La titania può cristallizzare in tre principali fasi polimorfiche: anatasio, rutilo e brookite. Tra queste, l'anatasio è generalmente la fase più utilizzata nei processi fotocatalitici [28].

Tuttavia, l'ampio valore del band gap (circa 3,2 eV) limita l'attivazione della titania alla sola regione ultravioletta dello spettro solare, analogamente ad altri ossidi semiconduttori a largo band gap [29]. Oltre allo sfruttamento inefficiente della radiazione visibile, le applicazioni pratiche risultano limitate anche da altri fattori, tra cui la ridotta capacità di adsorbimento nei confronti di contaminanti idrofobici, la marcata tendenza all'aggregazione delle particelle e la difficoltà di separazione e recupero del catalizzatore dal mezzo di reazione [30].

In questo contesto, l'ossido di zinco (ZnO) è stato proposto come materiale alternativo e complementare al TiO_2 . Pur presentando un band gap di entità simile, lo ZnO presenta alcune peculiarità strutturali ed elettroniche di interesse, tra cui una maggiore mobilità dei portatori di carica, una struttura cristallina caratterizzata da superfici polari reattive e una maggiore versatilità morfologica [31].

Tali caratteristiche rendono lo ZnO non soltanto un sistema modello alternativo per lo studio dei meccanismi fotocatalitici, ma anche una piattaforma idonea alla progettazione di materiali modificati ed eterostrutturati.

Nonostante tali vantaggi, anche lo ZnO presenta alcune limitazioni. L'attivazione avviene prevalentemente sotto irraggiamento UV, che rappresenta soltanto il 5-8% dello spettro solare, e la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna ne riduce l'efficienza sotto irraggiamento solare. Da ciò deriva la necessità di adottare strategie di ingegnerizzazione in grado di migliorare la separazione delle cariche e modulare la struttura elettronica del sistema [32].

Tra gli ossidi metallici di interesse per superare queste limitazioni, la ceria (CeO_2) rappresenta un materiale particolarmente promettente per la sua peculiare capacità redox, associata alla reversibile transizione tra Ce^{4+} e Ce^{3+} . Tale caratteristica, strettamente legata alla presenza di vacanze di ossigeno nel reticolo, conferisce al materiale una significativa flessibilità elettronica e lo rende idoneo a favorire i processi di trasferimento di carica.

Tuttavia, anche la ceria nella sua forma non modificata presenta limiti intrinseci legati alla posizione delle bande e alla ricombinazione delle cariche. Per questo motivo, il drogaggio con metalli di transizione, quali il ferro costituisce una strategia efficace per modulare le proprietà elettroniche del materiale e migliorarne la risposta ottica.

L'accoppiamento tra ZnO e CeO_2 drogato con Fe consente quindi di integrare le proprietà complementari dei due ossidi in un sistema eterostrutturato, progettato per favorire una più efficiente gestione delle cariche fotogenerate e migliorare le prestazioni complessive del processo fotocatalitico.

Per comprendere in modo approfondito il comportamento fotocatalitico dei vari materiali oggetti di studio, il capitolo proseguirà con una descrizione dettagliata dell'ossido di zinco (ZnO) e, in seguito, della ceria (CeO_2) dopata con ferro, ponendo particolare enfasi sulle loro proprietà strutturali, elettroniche e sui fattori che ne influenzano l'attività.

3.1 Ossido di zinco (ZnO)

Lo zinco (Zn), elemento chimico di numero atomico 30, appartiene al gruppo IIb della tavola periodica ed è un metallo di transizione con configurazione elettronica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Lo zinco è noto per presentare prevalentemente uno stato di ossidazione pari a +2, corrispondente alla perdita dei due elettroni dall'orbitale 4s [33].

La stabilità dello ione Zn^{2+} e le sue caratteristiche elettroniche e dimensionali risultano determinanti nella formazione dell'ossido corrispondente, ovvero l'ossido di zinco (ZnO), influenzandone sia la struttura cristallina che le proprietà elettroniche.

L'ossido di zinco è un semiconduttore appartenente alla famiglia dei composti II-VI che cristallizza prevalentemente in una struttura esagonale (EC) di tipo wurtzite (gruppo spaziale $P6_3mc$), termodinamicamente stabile in condizioni ambientali (Figura 3.1). In tale configurazione, ciascun anione O^{2-} è coordinato con quattro cationi Zn^{2+} , e viceversa, formando un reticolo costituito da tetraedri leggermente distorti. La coordinazione tetraedrica è tipica di legami con ibridazione sp^3 ; tuttavia, nel caso dello ZnO, il legame Zn-O presenta un marcato carattere ionico, con un contributo covalente moderato.

Oltre alla fase wurtzite, ZnO può cristallizzare in strutture metastabili quali la fase cubica tipo zincoblenda e la fase tipo rock-salt. La fase zincoblenda può essere stabilizzata mediante crescita epitassiale su substrati cubici, mentre la struttura rock-salt si forma tipicamente in condizioni di pressione elevata. Tuttavia, in condizioni standard di temperatura e pressione, la fase wurtzite risulta la più stabile dal punto di vista termodinamico [34]. La cella unitaria dell'ossido di zinco è descritta da tre parametri reticolari, indicati come a, b e c, dove $a = b$, con valori tipici di $a \approx 3,25 \text{ \AA}$ e $c \approx 5,20 \text{ \AA}$. [35].

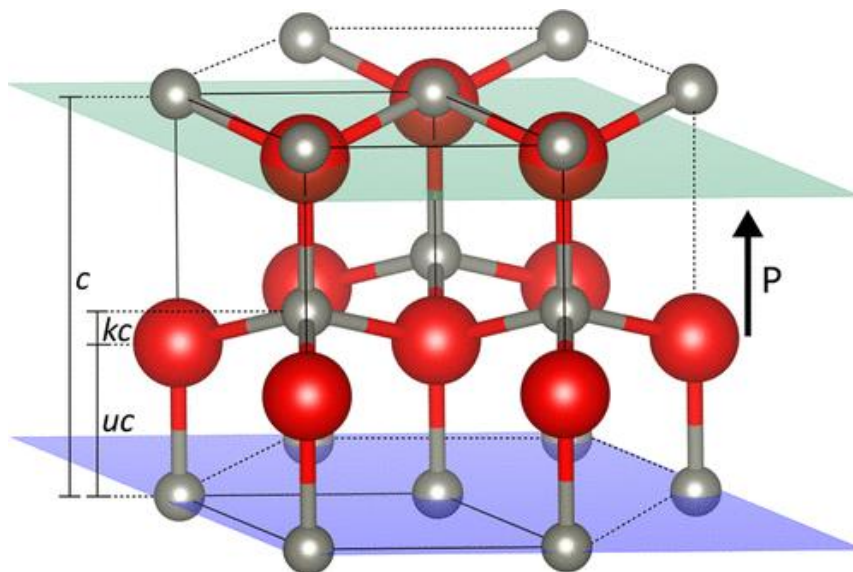


Figura 3.1: Struttura esagonale dell'ossido di zinco [36]

3.1.1 Caratteristiche cristallografiche e l'anisotropia dei piani

Nei cristalli esagonali, sono utilizzati due diversi sistemi di notazione per descrivere i piani cristallografici, ovvero:

- Indici di Miller (hkl), costituito da tre indici ed è tipico dei sistemi cubici;
- Indici di Miller-Bravais (hkil), una notazione a quattro indici per i sistemi esagonali;

L'introduzione del quarto indice deriva dalla presenza di tre assi equivalenti giacenti nel piano basale, denominanti a_1 , a_2 e a_3 , separati tra loro da angoli di 120° , oltre all'asse c , perpendicolare al piano basale.

Nella notazione di Miller-Bravais, il quarto indice i non è indipendente, ma è definito dalla relazione:

$$i = -(h + k)$$

Tale formulazione consente di descrivere in modo univoco i piani cristallografici, evitando possibili ambiguità [37].

Come già accennato, la struttura cristallina esagonale dello ZnO presenta una disposizione alternata di ioni Zn^{2+} e O^{2-} lungo l'asse c , che determina la formazione di superfici cristallografiche con diversa natura chimica. La struttura è priva di centro di inversione e il taglio del cristallo perpendicolarmente all'asse c dà origine a due superfici strutturalmente differenti. Di conseguenza, le due facce opposte di una lamella orientata lungo la direzione $[0001]$ risultano terminate ciascuna da un solo tipo di ione [38].

Tra le superfici più comuni dell'ossido di zinco si distinguono in [38], [39]:

- Superfici polari (basali): il piano (0001) termina esclusivamente con ioni Zn^{2+} , mentre la superficie $(000\bar{1})$ presenta ioni O^{2-} . La presenza di una sola specie ionica per superficie comporta una carica netta in superficie e un'elevata energia superficiale, rendendo tali piani particolarmente reattivi.
- Superfici non polari: appartengono a questa categoria i piani $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, detti piani prismatici. In queste superfici, è presente un'alternanza di ioni Zn e O all'interno dello stesso piano, che comporta una compensazione della carica superficiale. Tale configurazione riduce l'energia superficiale rispetto ai piani polari e conferisce una maggiore stabilità termodinamica.
- Superfici semipolari: comprendono piani inclinati rispetto all'asse c , come il piano piramidale $(10\bar{1}1)$. In tali configurazioni sono presenti sia atomi di Zn sia di O, ma con un'impilatura asimmetrica che non consente la completa compensazione del dipolo superficiale. Di conseguenza, queste superfici presentano energie superficiali intermedie tra quelle dei piani polari e non polari e sono frequentemente associate a morfologie piramidali o a superfici a gradini [40].

Le orientazioni dei piani sono riportate graficamente in Figura 3.2.

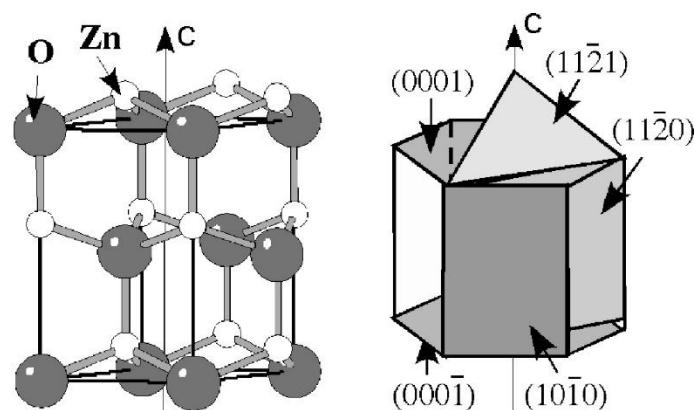


Figura 3.2: Rappresentazione grafica dei piani dell'ossido di zinco [38]

La differente stabilità energetica tra superfici polari e non polari influenza significativamente la crescita cristallina. Le superfici polari risultano termodinamicamente meno stabili a causa della loro elevata energia superficiale; tuttavia, studi cinetici hanno evidenziato che le specie

precursori in fase di crescita tendono ad adsorbirsi preferenzialmente su tali superfici, contribuendo alla minimizzazione dell'energia superficiale complessiva del sistema. Questo comportamento può indurre una crescita anisotropa del materiale, con sviluppo preferenziale lungo determinate direzioni cristallografiche [39].

Dal punto di vista diffrattometrico, la presenza di una crescita preferenziale lungo l'asse *c* si riflette nell'intensità del picco associato al piano (002) nello spettro XRD. Il piano (002) è perpendicolare alla direzione [0001]; pertanto, un incremento dell'intensità relativa di tale riflessione rispetto ai valori di riferimento indica un orientamento preferenziale dei cristalliti lungo l'asse *c* e, di conseguenza, una maggiore esposizione delle superfici polari {0001}. La valutazione quantitativa di tale orientazione può essere effettuata attraverso il calcolo del coefficiente di texture (discusso nel dettaglio nel paragrafo 4.1.5), consentendo di correlare direttamente i risultati strutturali con le proprietà superficiali del materiale.

3.1.2 Struttura elettronica e difetti intrinseci di ZnO

L'ossido di zinco è un semiconduttore, caratterizzato da un band gap diretto compreso tra 3,2 e 3,3 eV [41] a temperatura ambiente. La natura diretta del band gap consente transizioni elettroniche verticali nel diagramma *E-k*, favorendo un'elevata probabilità di assorbimento nella regione ultravioletta.

Dal punto di vista della struttura elettronica, la banda di valenza è costituita principalmente dagli orbitali 2p dell'ossigeno, mentre la banda di conduzione deriva prevalentemente dagli orbitali 4s dello zinco. Gli orbitali 3d¹⁰ dello Zn²⁺ risultano completamente riempiti e si collocano energeticamente al di sotto del massimo della banda di valenza; tuttavia, l'interazione p-d tra gli stati 3d dello zinco e gli orbitali 2p dell'ossigeno contribuisce alla modulazione della struttura elettronica del materiale [35].

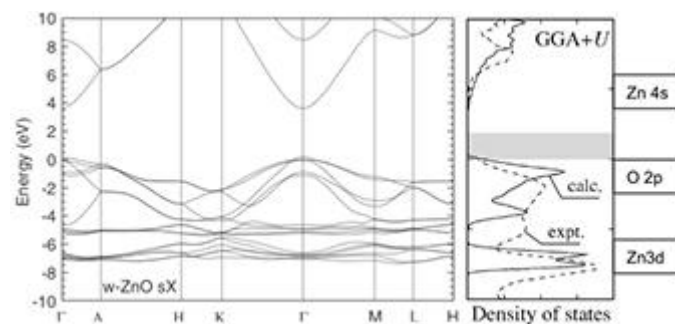


Figura 3.3: Densità degli stati dell'ossido di zinco [42]

In letteratura, l'ossido di zinco è spesso descritto come un materiale con una chimica dei difetti particolarmente ricca, soprattutto in forma nanostrutturata, e il controllo di tali difetti è riconosciuto come un aspetto determinante per modulare le proprietà elettroniche e superficiali e, di conseguenza, le prestazioni funzionali del materiale [43].

I difetti puntuali intrinseci nello ZnO possono essere classificati in quattro categorie principali: vacanze anioniche, vacanze cationiche, interstiziali e antisiti.

Tra questi, i difetti maggiormente studiati e rilevanti per le proprietà elettroniche e fotocatalitiche del materiale sono [39]:

- Vacanze di ossigeno (V_o): Difetti di tipo donatore, associati alla rimozione di un anione O^{2-} dal reticolo cristallino. Possono introdurre livelli energetici localizzati nel band gap e sono frequentemente correlate alla natura intrinsecamente di tipo n dello ZnO. La loro formazione è favorita in condizioni riducenti o a bassa pressione parziale di ossigeno.

- Interstiziali di zinco (Zn_i): Atomi di zinco localizzati in siti interstiziali del reticolo. Anch'essi presentano comportamento donatore e risultano più probabili in condizioni ricche di zinco durante la sintesi.
- Vacanze di zinco (V_{Zn}): Difetti di tipo accettore, derivanti dalla rimozione di un catione Zn^{2+} . Possono agire come centri compensatori nei materiali di tipo n e favorire fenomeni di ricombinazione.
- Interstiziali di ossigeno (O_i): Difetti meno comuni rispetto ai precedenti, generalmente associati a condizioni ricche di ossigeno.

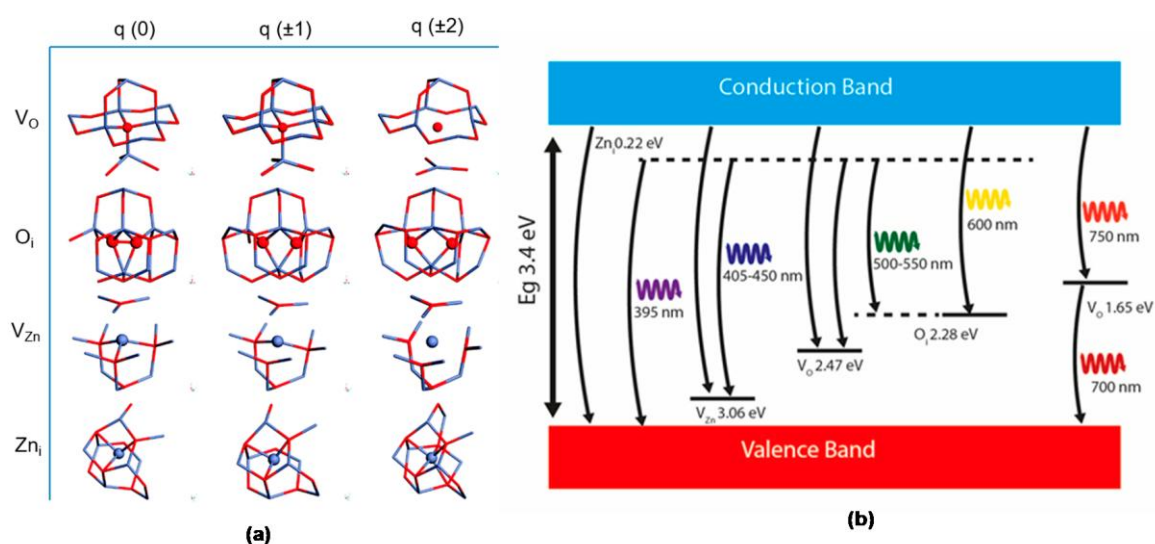


Figura 3.4: Difetti intrinseci dell'ossido di zinco e corrispondenti livelli energetici associati alle loro emissioni [44]

I difetti intrinseci descritti, rappresentati in Figura 3.4, possono presentarsi sia in forma neutra che in forma carica, influenzando le emissioni ottiche del materiale [44].

Dal punto di vista energetico, la stabilità relativa di tali difetti dipende fortemente dalle condizioni di crescita, influenzando in modo significativo la concentrazione dei portatori di carica e i meccanismi di ricombinazione.

I difetti di volume possono favorire la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna, riducendo l'efficienza del processo fotocatalitico; al contrario, i difetti superficiali possono agire come centri di intrappolamento delle cariche, promuovendone la separazione e facilitando il trasferimento verso specie adsorbite, con conseguente miglioramento dell'attività fotocatalitica. La presenza di V_O e Zn_i può introdurre livelli energetici intermedi all'interno del band gap, determinando uno spostamento del bordo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori e contribuendo alla riduzione della ricombinazione elettrone-lacuna. Tuttavia, il controllo della concentrazione di tali difetti rappresenta una sfida cruciale: un'eccessiva densità può trasformarli in centri di ricombinazione, compromettendo le prestazioni del materiale e richiedendo un'ottimizzazione fine delle condizioni di sintesi [39].

3.1.3 Applicazioni, vantaggi e limiti

L'ossido di zinco presenta numerose caratteristiche che lo rendono un materiale di grande interesse nel campo della fotocatalisi ambientale. L'interesse verso tale materiale deriva infatti dalla combinazione di proprietà strutturali ed elettroniche favorevoli: esso è un semiconduttore a band gap diretto ampio, caratteristica che consente la generazione efficiente di coppie elettrone-lacuna sotto irraggiamento UV. L'elevata mobilità elettronica, la bassa massa efficace

dei portatori e l'elevata energia di legame eccitonico (~60 meV) favoriscono il trasferimento di carica verso le specie adsorbite sulla superficie, promuovendo la formazione di specie radicaliche ossidanti (ROS) responsabili delle reazioni di degradazione degli inquinanti [34], [35].

La struttura cristallina wurtzite, caratterizzata da polarità lungo l'asse c, consente inoltre la crescita di nanostrutture anisotrope con elevata area superficiale e significativa densità di siti attivi, aspetti particolarmente vantaggiosi nei processi fotocatalitici eterogenei [45].

Un ulteriore punto di forza è rappresentato dalla notevole versatilità sintetica del materiale: metodologie quali sintesi idrotermale, solvotermale e precipitazione controllata permettono di modulare morfologia, dimensione cristallina, orientazione e concentrazione di difetti, influenzando direttamente le proprietà ottiche e la dinamica dei portatori di carica [34].

La ricca chimica dei difetti, se opportunamente controllata, può introdurre stati elettronici intermedi e migliorare la separazione delle cariche fotogenerate, contribuendo all'incremento dell'attività fotocatalitica [35].

Oltre alla fotocatalisi ambientale, ZnO è oggetto di ampio interesse in diversi ambiti tecnologici. Le sue proprietà consentono l'impiego in dispositivi optoelettronici operanti nella regione UV, quali LED, laser e fotodetector, nonché in sensori di gas e biosensori, nei quali la risposta elettrica è fortemente influenzata dall'interazione tra superficie e specie adsorbite [34]. Inoltre, la sua versatilità morfologica ne ha consentito l'utilizzo come strato di trasporto elettronico in celle solari a colorante e dispositivi fotovoltaici ibridi [46].

Accanto a tali vantaggi, ZnO presenta tuttavia alcune limitazioni intrinseche. L'ampio band gap ne restringe l'attivazione alla sola regione ultravioletta dello spettro solare. Tale limitazione costituisce un ostacolo significativo in un'ottica di applicazione su larga scala, dove risulta fondamentale sfruttare in modo efficiente la frazione predominante dello spettro solare, ricadente nella regione del visibile. Inoltre, l'elevata probabilità di ricombinazione, sia radiativa sia non radiativa, delle coppie elettrone-lacuna e la possibile presenza di difetti che agiscono come centri di ricombinazione possono ridurre l'efficienza quantica complessiva del processo [35].

In ambienti acquosi e in condizioni operative prolungate, possono inoltre verificarsi fenomeni di fotocorrosione o dissoluzione superficiale, compromettendo la stabilità a lungo termine del materiale [34].

Alla luce di tali considerazioni, ZnO può essere considerato un semiconduttore modello per lo studio dei meccanismi fotocatalitici; tuttavia, l'ottimizzazione delle sue prestazioni richiede strategie di ingegnerizzazione strutturale ed elettronica, quali il drogaggio controllato o la formazione di eterostrutture con altri semiconduttori, al fine di estenderne l'assorbimento alla regione del visibile e migliorare l'efficienza di separazione delle cariche. Tali strategie verranno approfondite nelle sezioni successive.

3.2 Ossido di cerio (CeO₂)

Il cerio (Ce), elemento chimico con numero atomico 58, appartiene alla serie dei lantanidi ed è il più abbondante tra gli elementi comunemente indicati come terre rare. Dal punto di vista elettronico, il cerio è il primo elemento della tavola periodica a presentare un elettrone nello stato fondamentale in un orbitale 4f; la sua configurazione elettronica può essere descritta come [Xe]4f¹5d¹6s².

Una caratteristica distintiva del cerio è la presenza di stati di ossidazione multipli, principalmente Ce³⁺ e Ce⁴⁺, che derivano dalla ridotta differenza energetica tra gli orbitali 4f e 6s. Gli ossidi associati a questi due stati di ossidazione sono il sesquiossido di cerio (Ce₂O₃), contenente cerio nello stato Ce³⁺, e il diossido di cerio (CeO₂), caratterizzato dallo stato Ce⁴⁺. Il Ce⁴⁺ risulta termodinamicamente più stabile, in quanto associato alla configurazione

elettronica $[Xe]4f^0$, energeticamente più favorevole rispetto alla configurazione $[Xe]4f^1$ tipica del Ce^{3+} [47].

3.2.1 Caratteristiche cristallografiche

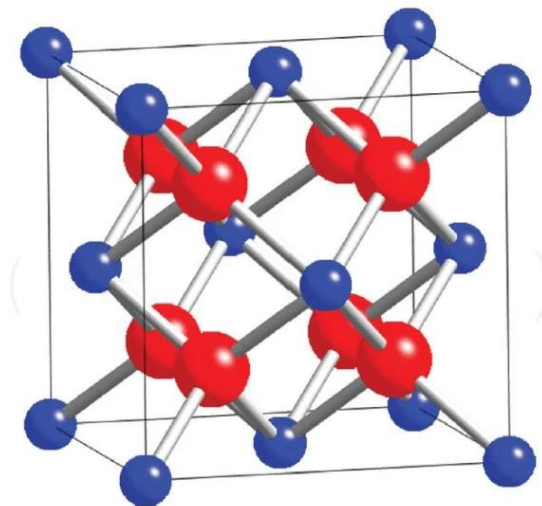


Figura 3.5: Struttura cristallina della ceria [48]

Dal punto di vista strutturale, il diossido di cerio cristallizza nella struttura cubica di tipo fluorite (Figura 3.5), appartenente al gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$. In questa struttura gli ioni cerio occupano le posizioni di un reticolo cubico a facce centrate (FCC), mentre gli ioni ossigeno si dispongono nei siti tetraedrici. La cella elementare ha un parametro reticolare di circa 5,41 Å e contiene quattro atomi di cerio e otto atomi di ossigeno. Ogni catione Ce^{4+} risulta coordinato da otto anioni ossigeno, mentre ciascun anione O^{2-} è coordinato da quattro ioni cerio.

La forma più ridotta dell'ossido di cerio, Ce_2O_3 , presenta invece una struttura esagonale appartenente al gruppo spaziale $P\bar{3}m1$. In questa configurazione strutturale gli ioni cerio sono coordinati da sette anioni ossigeno, con una distribuzione delle distanze di coordinazione non equivalente. Tuttavia, nelle composizioni intermedie CeO_{2-x} , che si formano a seguito della riduzione parziale del materiale, la struttura cristallina rimane generalmente quella di tipo fluorite e le vacanze di ossigeno risultanti possono essere ordinate che distribuite in modo casuale [49].

3.2.2 Struttura elettronica e vacanze di ossigeno

Una delle proprietà più rilevanti della ceria è la sua capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno in modo reversibile, fenomeno strettamente legato alla facile interconversione tra gli stati di ossidazione Ce^{4+} e Ce^{3+} . Questo comportamento consente al materiale di passare dallo stato completamente ossidato (CeO_2) a forme parzialmente ridotte (CeO_{2-x}). Durante questo processo, l'ossigeno può essere temporaneamente rilasciato attraverso la riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} , mentre la successiva riossidazione di Ce^{3+} a Ce^{4+} permette al materiale di riassorbire ossigeno. La formazione di vacanze di ossigeno nella struttura cristallina conferisce alla ceria una notevole capacità di partecipare a cicli redox, mantenendo al contempo una buona stabilità strutturale [50].

A livello microscopico (Figura 3.6), la generazione di tali difetti è associata alla rimozione di un atomo di ossigeno dal reticolo in condizioni riducenti. Questo processo comporta il rilascio di due elettroni che tendono a localizzarsi su due atomi di cerio situati nelle immediate vicinanze della vacanza, determinando la riduzione di Ce^{4+} a Ce^{3+} . La formazione di ceria

parzialmente ridotta può quindi essere interpretata come la presenza di complessi costituiti da vacanze di ossigeno associate a ioni Ce^{3+} .

Questo comportamento è reso possibile dalla particolare configurazione elettronica del cerio, in cui gli elettroni degli orbitali 4f possono manifestare fenomeni di localizzazione e delocalizzazione, contribuendo alle proprietà redox del materiale e alla sua capacità di partecipare a cicli di ossidazione e riduzione mantenendo al contempo una buona stabilità strutturale [51].

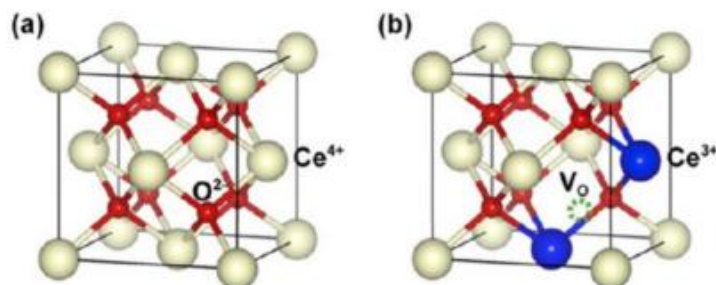


Figura 3.6: a) Struttura cristallina della ceria, b) Struttura cristallina della ceria in presenza di una vacanza di ossigeno

La concentrazione di vacanze di ossigeno può essere valutata indirettamente attraverso il rapporto tra le specie Ce^{3+} e Ce^{4+} presenti nel materiale. Tale proprietà è spesso espressa mediante il parametro OSC (oxygen storage capacity), che rappresenta la quantità di ossigeno che il materiale è in grado di rilasciare e riassorbire reversibilmente, generalmente espressa in micromoli di ossigeno per grammo di catalizzatore [52].

Le vacanze di ossigeno svolgono un ruolo fondamentale nel migliorare le prestazioni fotocatalitiche della ceria. Agendo come siti di intrappolamento per gli elettroni della banda di conduzione, esse riducono la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna e favoriscono la separazione dei portatori di carica fotogenerati. Inoltre, l'interconversione tra Ce^{4+} e Ce^{3+} promuove la formazione di vacanze di ossigeno, aumentando il numero di lacune disponibili e facilitando le reazioni fotocatalitiche; l'ossigeno rilasciato può inoltre contribuire alla formazione di radicali ossidrilici altamente reattivi [53].

Il rapporto $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ è strettamente correlato alle proprietà strutturali e morfologiche della ceria e può essere modulato attraverso il metodo di sintesi o mediante strategie di modifica del materiale. In letteratura è stato osservato che un aumento della concentrazione di Ce^{3+} comporta generalmente un incremento delle vacanze di ossigeno, mentre una maggiore presenza di Ce^{4+} può contribuire alla riduzione del band gap del materiale; di conseguenza, è necessario individuare un rapporto ottimale tra le due specie in funzione dell'applicazione specifica [54]. Nel caso della ceria, la banda di conduzione è associata agli orbitali Ce 4f, mentre la banda di valenza è dominata dagli orbitali O 2p. Ne deriva un band gap compreso tra 2,8 e 3,1 eV, valore relativamente elevato che limita l'attività del materiale sotto luce visibile, sebbene l'assorbimento della ceria risulti leggermente spostato verso il visibile rispetto a quello dell'ossido di zinco [55].

3.2.3 Applicazioni, vantaggi e limiti

L'ossido di cerio (CeO_2) è ampiamente studiato come materiale funzionale in numerosi ambiti della catalisi e della scienza dei materiali grazie alla combinazione di proprietà strutturali, elettroniche e redox particolarmente favorevoli. Come discusso nella sezione precedente, la ceria è caratterizzata da una notevole capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno, associata alla reversibile transizione tra gli stati di ossidazione Ce^{4+} e Ce^{3+} . Questa proprietà favorisce la

formazione e la mobilità di vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino, che svolgono un ruolo chiave nei processi catalitici e fotocatalitici, facilitando il trasferimento di carica e l'attivazione delle specie adsorbite sulla superficie del materiale [56].

Grazie a queste caratteristiche, la ceria trova impiego in diversi settori tecnologici. In ambito catalitico, è ampiamente utilizzata nei catalizzatori automobilistici a tre vie, dove la sua capacità di scambiare ossigeno contribuisce alla conversione di CO, NO_x e idrocarburi in prodotti meno dannosi [50]. Inoltre, CeO₂ è studiato come supporto catalitico per metalli nobili, come componente di elettrodi in celle a combustibile a ossidi solidi e come materiale attivo in processi di ossidazione avanzata e fotocatalisi ambientale [56].

Nel campo della fotocatalisi, la presenza di vacanze di ossigeno e la possibilità di modulare lo stato di ossidazione del cerio favoriscono la separazione delle coppie elettrone-lacuna e la formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS), rendendo la ceria un materiale promettente per la degradazione di contaminanti organici in matrici acquose.

Il valore del band gap della ceria può variare in funzione del metodo di sintesi e può essere modulato mediante strategie quali il drogaggio con altri elementi o la riduzione delle dimensioni delle particelle. Tuttavia, l'influenza delle vacanze di ossigeno sul band gap della ceria rimane oggetto di discussione nella letteratura, poiché dipende dalla loro concentrazione, posizione e distribuzione nel reticolo cristallino [57].

Accanto a tali vantaggi, la ceria presenta anche alcune limitazioni. In particolare, la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna può ridurre l'efficienza fotocatalitica del materiale, mentre la posizione delle bande elettroniche non sempre risulta ottimale per promuovere simultaneamente le reazioni di ossidazione e riduzione coinvolte nei processi fotocatalitici. Inoltre, il valore relativamente elevato del band gap limita l'assorbimento della radiazione alla regione ultravioletta dello spettro solare.

Per questo motivo, numerose strategie sono state sviluppate per migliorare le prestazioni della ceria, tra cui il drogaggio con metalli di transizione, la formazione di eterostrutture con altri semiconduttori e la progettazione di nanostrutture con elevata area superficiale, in grado di favorire una più efficiente separazione delle cariche e un migliore sfruttamento della radiazione visibile [56].

Alla luce di queste considerazioni, la ceria rappresenta un materiale di grande interesse sia come catalizzatore sia come componente di sistemi eterostrutturati progettati per migliorare la separazione delle cariche e ampliare la risposta ottica dei semiconduttori nei processi fotocatalitici.

3.3 Modifiche ai fotocatalizzatori

Nonostante le proprietà descritte nei paragrafi precedenti, sono state sviluppate diverse strategie volte a migliorare ulteriormente l'attività fotocatalitica dei materiali fotoattivi. Tali approcci consentono di modificare le proprietà strutturali, elettroniche e ottiche, influenzando direttamente l'efficienza dei processi fotocatalitici. Le principali soluzioni, ovvero la nanostrutturazione, il drogaggio e la formazione di eterostrutture mediante l'accoppiamento di due o più ossidi, verranno trattate nei paragrafi successivi.

3.3.1 Nanostrutturazione

Le nanoparticelle (NPs) sono particelle con dimensioni inferiori a 100 nanometri, mentre i nanomateriali sono definiti come materiali che presentano almeno una dimensione nella scala nanometrica. Tali materiali possono essere classificati in base alla loro natura o origine, distinguendo ad esempio tra nanomateriali inorganici, nanomateriali a base polimerica e materiali nanocompositi [58].

In generale, la nanotecnologia si occupa dello studio e della manipolazione dei materiali alla scala nanometrica. I materiali allo stato bulk presentano proprietà diverse rispetto agli stessi materiali quando vengono ridotti alla scala nanometrica. In particolare, al diminuire delle dimensioni delle particelle aumenta significativamente il rapporto superficie/volume. Questa caratteristica risulta particolarmente rilevante nei processi catalitici, poiché un aumento del rapporto superficie/volume determina un incremento del numero di siti attivi disponibili per le reazioni chimiche e, di conseguenza, un miglioramento dell'efficienza catalitica rispetto ai materiali bulk.

I nanomateriali presentano numerose proprietà di interesse, tra cui attività fotocatalitica, elevata area superficiale specifica, elevato rapporto di forma, proprietà elettrostatiche, porosità modulabile, proprietà magnetiche, brevi distanze di diffusione intra-particellare e la possibilità di presentare superfici con carattere idrofobico o idrofilo.

Per questo motivo, nell'ambito della fotocatalisi, i materiali nanostrutturati trovano applicazione nel settore energetico, come la produzione di idrogeno, e nel settore ambientale, per la depurazione delle acque, con l'obiettivo di aumentare l'efficienza dei processi rispetto ai materiali bulk [59].

Tali proprietà dei materiali nanostrutturati dipendono dalla loro microstruttura, ovvero dalla composizione chimica, dalla disposizione degli atomi e dalle dimensioni del solido nelle tre dimensioni spaziali [60].

È inoltre possibile ottenere diverse morfologie nanostrutturate variando il metodo di sintesi o i parametri del processo produttivo. Alcuni esempi di nanostrutture sono riportati in Figura X.

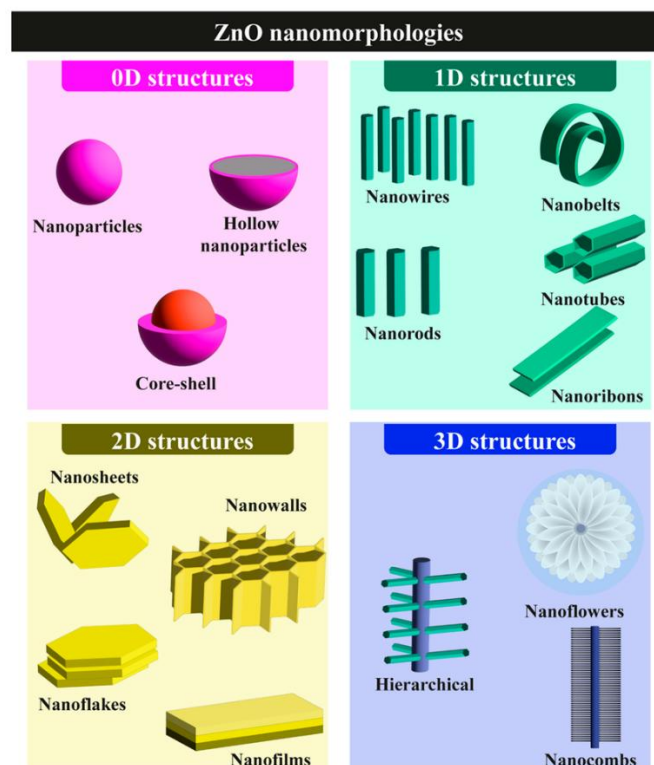


Figura 3.7: Tipi di nanostrutture ottenibili [61]

La riduzione delle dimensioni alla scala nanometrica può influenzare significativamente i processi di trasferimento di carica nei semiconduttori. In particolare, la diminuzione delle dimensioni delle particelle riduce la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna nel bulk e favorisce il trasferimento delle cariche verso la superficie, contribuendo a migliorare l'efficienza dei processi fotocatalitici. Questo comportamento è legato anche agli effetti di confinamento quantistico, che diventano rilevanti nei materiali nanostrutturati [62]

Tuttavia, l'elevata area superficiale delle nanostrutture può anche favorire la formazione di difetti superficiali che agiscono come centri di ricombinazione, riducendo la concentrazione di portatori di carica liberi e limitando l'efficienza complessiva del processo fotocatalitico [63]. Risulta quindi necessario progettare attentamente le dimensioni e la microstruttura del fotocatalizzatore in funzione dell'applicazione specifica.

3.3.2 Drogaggio di semiconduttori

Il drogaggio è un processo versatile mediante il quale una piccola quantità di impurezze controllate viene introdotta all'interno della struttura cristallina di un semiconduttore con lo scopo di modificare le proprietà elettroniche intrinseche [64]. L'introduzione di atomi dopanti può generare livelli energetici aggiuntivi all'interno del band gap del materiale, modificando la concentrazione e la natura dei portatori di carica; in questo caso il semiconduttore è definito estrinseco. In base al tipo di specie introdotta nella struttura cristallina, il drogaggio può essere classificato in due categorie principali:

- Drogaggio di tipo n: si verifica quando l'atomo introdotto possiede un numero di elettroni di valenza superiore rispetto all'atomo presente nel semiconduttore intrinseco che viene sostituito ed è definito donatore. In questo caso si generano elettroni liberi che agiscono come portatori di carica maggioritari.
- Drogaggio di tipo p: si verifica quando l'atomo introdotto possiede un numero di elettroni di valenza inferiore rispetto all'atomo sostituito ed è definito accettore, determinando la formazione di lacune che fungono da portatori di carica maggioritari

Come anticipato, il drogaggio comporta l'introduzione di livelli energetici aggiuntivi all'interno del band gap. Una rappresentazione grafica è riportata in figura X. In particolare, nel caso di drogaggio di tipo n, si aggiunge un livello donatore poco sopra la banda di valenza, mentre nel caso di drogaggio di tipo p, si ha un livello accettore poco sotto la banda di conduzione.

La presenza di questi livelli intermedi può facilitare l'assorbimento di radiazione a energia inferiore rispetto al band gap del materiale intrinseco, consentendo la fotoattivazione del semiconduttore anche sotto irraggiamento nella regione del visibile [62].

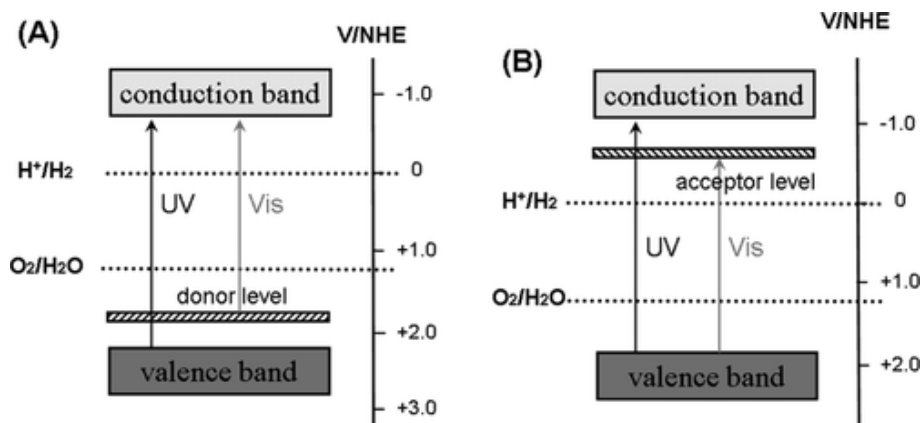


Figura 3.8: Modifica della struttura a bande a seguito di un drogaggio (A) di tipo n e (B) di tipo p [62]

Nel presente lavoro di tesi, l'ossido di cerio è stato dopato attraverso l'introduzione di un elemento metallico, ovvero il ferro, appartenente ai metalli di transizione. La sintesi è stata effettuata mediante un processo di precipitazione convenzionale. La scelta di questo elemento è motivata dalla sua buona compatibilità ambientale, l'elevata disponibilità e il costo relativamente inferiore rispetto ad altri dopanti [65].

L'incorporazione del ferro nel reticolo della ceria permette inoltre di incrementare la capacità di scambio dell'ossigeno rispetto alla ceria tal quale. Tale processo è favorito dall'effetto sinergico tra le coppie redox del cerio (Ce^{4+}/Ce^{3+}) e del ferro (Fe^{3+}/Fe^{2+}), che facilita i processi di riduzione e riossidazione del materiale e riduce l'energia di attivazione associata al rilascio di ossigeno, migliorando sensibilmente l'efficienza fotocatalitica del materiale [66].

Il sistema ceria-ferro è molto utilizzato nell'ambito della fotocatalisi sia nel settore energetico per la produzione di idrogeno [67], che nel settore ambientale per la depurazione delle acque da contaminanti emergenti, come l'ibuprofene [68].

Tuttavia, il drogaggio non garantisce necessariamente un miglioramento delle prestazioni fotocatalitiche del materiale. In presenza di quantità eccessive di ferro, possono formarsi secondi fasi o cluster che agiscono come centri di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna riducendo l'efficienza complessiva del sistema [66].

3.3.3 Eterostrutturazione

Una delle strategie più studiate per migliorare l'efficienza dei materiali fotocatalitici consiste nella realizzazione di eterostrutture tra differenti semiconduttori. L'accoppiamento di due o più materiali con proprietà elettroniche diverse può infatti favorire una migliore gestione dei portatori di carica fotogenerati, riducendo i fenomeni di ricombinazione tra elettroni e lacune e migliorando l'attività fotocatalitica complessiva. Inoltre, la combinazione di materiali con differenti band gap può contribuire ad ampliare lo spettro di assorbimento della luce e a modulare le proprietà ottiche ed elettroniche del sistema.

Con il termine eterostruttura si indica un sistema costituito dall'integrazione di due o più materiali con caratteristiche chimiche e strutturali differenti, che formano un'interfaccia a livello nanometrico. Nel caso dei semiconduttori, tale interfaccia può influenzare il comportamento dei portatori di carica e facilitare il trasferimento di elettroni o lacune tra i materiali accoppiati. Le proprietà delle eterostrutture dipendono da diversi fattori, tra cui la natura dei materiali coinvolti, l'allineamento delle bande elettroniche, la morfologia e la qualità dell'interfaccia [69].

Questo approccio risulta particolarmente versatile, poiché consente di combinare le proprietà di differenti semiconduttori per migliorare le prestazioni fotocatalitiche del sistema. In letteratura sono stati sviluppati numerosi sistemi eterostrutturati basati su diverse combinazioni di semiconduttori, a dimostrazione della flessibilità di questa strategia nella progettazione di materiali fotocatalitici con proprietà ottiche ed elettroniche ottimizzate. Tra gli esempi riportati in letteratura si possono citare sistemi TiO_2 - ZnO , studiati per la degradazione fotocatalitica di antibiotici come la tetraciclina [70] e diverse eterostrutture basate su ossidi di bismuto, quali $BiVO_4/WO_3$ o $Co-Pi/BiVO_4/WO_3$, investigate per applicazioni di water splitting [71]. Numerosi altri esempi di eterostrutture semiconduttore-semiconduttore sono stati inoltre riportati in letteratura per migliorare l'efficienza dei processi fotocatalitici [72].

Nel presente lavoro di tesi è stata sviluppata un'eterostruttura basata su ossido di zinco e ceria dopata con ferro, con l'obiettivo di investigarne le prestazioni nella degradazione fotocatalitica di tensioattivi in soluzione acquosa. L'interesse verso sistemi basati su ZnO e CeO_2 deriva dalla combinazione delle proprietà fotocatalitiche dei due ossidi semiconduttori. In particolare, studi presenti in letteratura, come quello riportato da Cerrato et al. [73], hanno evidenziato che sistemi compositi basati su ZnO e CeO_2 possono mostrare attività fotocatalitica anche sotto irraggiamento nella regione del visibile, rendendo questi materiali particolarmente promettenti per applicazioni nel campo della fotocatalisi ambientale.

Sebbene non siano stati individuati in letteratura studi specifici relativi alla degradazione fotocatalitica di tensioattivi non ionici mediante sistemi ZnO-CeO₂ sia con ceria pura sia con ceria drogata, tali materiali risultano comunque promettenti per questo tipo di applicazione.

4 Tecniche di caratterizzazione

Per lo studio approfondito delle proprietà che caratterizzano i vari materiali, è necessario avvalersi di diverse tecniche di analisi. Tali tecniche consentono di analizzare la morfologia e i parametri strutturali e superficiali, i quali influenzano le prestazioni e le potenziali applicazioni. In questo capitolo verranno descritte le tecniche di caratterizzazione utilizzate in questo lavoro: diffrazione a raggi X (XRD), analisi di adsorbimento/desorbimento d'azoto (BET), spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis), misura di fotoluminescenza (PL) e microscopia elettronica a scansione ad effetto di campo (FESEM).

4.1 Diffrazione a raggi X

Una delle metodologie analitiche più rilevanti per l'indagine dei solidi a struttura cristallina è la diffrazione dei raggi X (XRD). Questa tecnica, apprezzata per la sua rapidità e per il carattere non distruttivo, consente di identificare con precisione le fasi cristalline, definire l'architettura del reticolo e calcolare la grandezza media dei domini coerenti di diffrazione (cristalliti).

Il principio operativo si basa sull'interazione tra un fascio di raggi X e il campione sotto esame, che funge da reticolo di diffrazione. Sotto il profilo fisico, i raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda (λ) comprese nell'intervallo tra 10^{-3} nm e 10 nm, collocandosi pertanto tra i raggi γ e i raggi UV. Nelle applicazioni inerenti alla scienza dei materiali, si impiegano tipicamente radiazioni con λ inferiore a 0,1-0,2 nm, definite "raggi X duri" per la loro elevata energia, distinguendosi dai "raggi molli" che possiedono lunghezze d'onda maggiori e minore potere penetrante.

4.1.1 Principi teorici e Legge di Bragg

La capacità dei raggi X di diffrangere attraverso un cristallo deriva dal fatto che le distanze interatomiche nel reticolo sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Se interpretiamo il cristallo come una sequenza di piani paralleli, i raggi deviati da tali piani possono dare origine a fenomeni di interferenza. A seconda dell'orientamento del reticolo e dell'angolo di incidenza, l'interferenza risultante può essere di tipo costruttivo o distruttivo. Nello specifico, si ottiene un segnale utile (interferenza costruttiva) solo quando lo sfasamento tra le onde deviate corrisponde a un multiplo di 2π (Figura 4.1).

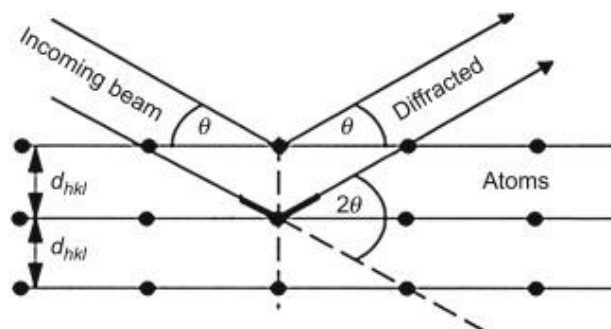


Figura 4.1: Principio fisico della diffrazione dei raggi X [74]

Tale condizione geometrica è formalizzata dalla Legge di Bragg, la quale stabilisce che l'interferenza costruttiva si manifesta se la differenza di cammino ottico tra i raggi riflessi da piani adiacenti è pari a un multiplo intero della lunghezza d'onda:

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

Dove:

- n rappresenta l'ordine di riflessione (numero intero positivo);
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- d indica la distanza interplanare tra strati atomici adiacenti;
- θ è l'angolo compreso tra il fascio incidente e i piani reticolari.

La disposizione dei piani nel cristallo è univocamente identificata dai numeri interi h, k, l , noti come indici di Miller. Per un sistema cristallino cubico semplice, dove la cella unitaria è definita dal parametro a , la distanza interplanare può essere calcolata come:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Combinando le due relazioni precedenti, si ottiene l'equazione di Bragg specifica per le strutture cubiche:

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

4.1.2 Generazione dei raggi X e funzionamento del tubo radiogeno

La produzione della radiazione avviene solitamente all'interno di un tubo radiogeno, un'ampolla di vetro in cui viene mantenuto l'alto vuoto. Il dispositivo ospita un catodo (un filamento di tungsteno) e un anodo metallico. Attraverso l'effetto termoionico indotto dal passaggio di corrente, il catodo emette elettroni che, accelerati da una elevata differenza di potenziale verso l'anodo (posto a potenziale nullo), lo bombardano ad alta velocità. Quando gli elettroni incidenti colpiscono l'anodo, possono avvenire due meccanismi distinti con il quale si generano i raggi X (Figura 4.2):

- Radiazione di frenamento (Bremsstrahlung): gli elettroni carichi subiscono una rapida decelerazione a seguito dell'impatto. L'energia cinetica persa durante il rallentamento viene convertita in fotoni X. Questo produce uno spettro continuo, in quanto la decelerazione è variabile in intensità.
- Radiazioni caratteristiche: derivano dall'espulsione di elettroni dagli strati interni (guscio K) degli atomi dell'anodo; la successiva transizione di un elettrone da un guscio più esterno verso la lacuna generata provoca l'emissione di un fotone con una lunghezza d'onda specifica e dipendente dal metallo costituente l'anodo [75].

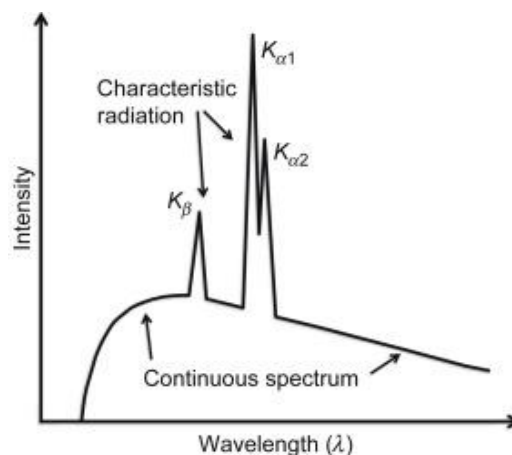


Figura 4.2: Intensità dei raggi X in funzione della lunghezza d'onda [74]

L'efficienza del processo di generazione dei raggi X è estremamente ridotta: meno dell'1% dell'energia elettrica viene convertita in radiazione, mentre la quasi totalità si trasforma in calore, rendendo indispensabile un sistema di raffreddamento ad acqua per l'anodo.

L'analisi XRD prevede l'utilizzo della sola radiazione caratteristica K_α rimuovendo il resto del segnale tramite monocromatori.

Sotto il profilo energetico, la massima frequenza e, di conseguenza, la minima lunghezza d'onda della radiazione prodotta dipende dalla tensione applicata, secondo la relazione:

$$e V = h\nu_{max} = h \frac{c}{\lambda_{min}}$$

Dove:

- e , la carica dell'elettrone
- V , tensione applicata al catodo
- h , costante di Planck
- ν_{max} , massima frequenza prodotta
- λ_{min} , minima lunghezza prodotta
- c , velocità della luce

4.1.3 Il diffrattometro e l'analisi dei dati

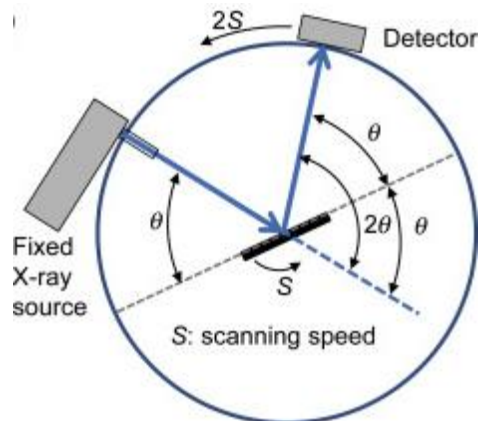


Figura 4.3: Configurazione geometrica del diffrattometro [74]

Lo strumento preposto alla misurazione è il diffrattometro, i cui componenti principali sono la sorgente (tubo radiogeno), il supporto per il campione e il detector. Nella configurazione standard, il campione rimane in posizione fissa mentre la sorgente e il rivelatore ruotano in modo sincronizzato. Come mostrato in Figura 4.3, il sistema è progettato affinché, per una rotazione angolare della sorgente pari a θ , il detector si sposti di un angolo 2θ , permettendo di intercettare i segnali diffratti. L'intensità rilevata viene convertita in conteggi elettronici e visualizzata in funzione dell'angolo 2θ nel grafico denominato diffrattogramma [76]. L'interpretazione dei risultati avviene attraverso la comparazione con i database standardizzati (come i file JCPDS), al fine di validare la struttura cristallina del materiale analizzato.

4.1.4 Calcolo della dimensione media dei cristalliti (Equazione di Scherrer)

L'analisi XRD permette inoltre di quantificare la dimensione dei cristalliti, ovvero i singoli domini monocristallini che costituiscono il materiale policristallino. Tale stima si effettua mediante l'equazione di Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{FWHM \cos\theta}$$

Dove:

- K è un fattore di forma adimensionale (solitamente assunto pari a 0,9).
- λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente.
- $FWHM$ (Full Width at Half Maximum) rappresenta l'allargamento del picco di diffrazione misurato a metà della sua altezza massima.
- θ è la posizione angolare del picco considerato.

4.1.5 Calcolo del coefficiente di texture (Equazione di Harris)

Un ulteriore parametro ricavabile dai diffrattogrammi è il coefficiente di texture (TC), che fornisce un'indicazione quantitativa del grado di crescita preferenziale dei cristalliti lungo una specifica direzione cristallografica. Tale parametro permette di valutare quanto la distribuzione spaziale dei piani cristallini si discosti da una condizione di completa isotropia. Il coefficiente di texture è calcolato secondo l'equazione di Harris [77]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

Dove:

- $I(hkl)$ è l'intensità misurata del picco associato al piano (hkl)
- $I_0(hkl)$ è l'intensità relativa riportata nella scheda di riferimento JCPDS
- n è il numero di picchi considerati nel calcolo

L'interpretazione dei valori ottenuti segue un criterio comparativo: valori di TC prossimi all'unità indicano che una distribuzione casuale dei cristalliti, mentre valori superiori ad 1 denotano una crescita preferenziale lungo la direzione [hkl]. Al contrario, valori compresi tra 0 e 1 indicano una carenza di grani orientati secondo quel particolare piano rispetto alla distribuzione statistica teorica.

4.1.6 Parametri sperimentali dell'analisi

Le indagini XRD sui campioni sintetizzati in questo lavoro sono state eseguite utilizzando un diffrattometro X'Pert Philips PW3040. La misura è stata eseguita utilizzando una radiazione $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) con una tensione di accelerazione di 40 kV. L'acquisizione dei dati ha coperto un intervallo angolare 2θ compreso tra 5° e 90° , adottando uno step di scansione di $0,02^\circ$ con un tempo di integrazione di 1 secondo per ogni passo. Per la determinazione della dimensione media dei cristalliti tramite l'equazione di Scherrer, è stato adottato un fattore di forma K pari a 0,9.

4.2 Adsorbimento/desorbimento di N₂

L'analisi dell'area superficiale e della porosità rappresenta un aspetto centrale nella caratterizzazione dei catalizzatori solidi, poiché tali proprietà influenzano in modo diretto l'accessibilità dei siti attivi e, di conseguenza, l'attività catalitica complessiva. Queste informazioni vengono ottenute attraverso tecniche basate sul fenomeno dell'adsorbimento, che si verifica quando molecole appartenenti ad una fase fluida (adsorbato) interagiscono con la superficie di un solido (adsorbente).

In funzione dell'intensità e della natura delle interazioni coinvolte, è possibile distinguere due modalità principali di adsorbimento: fisisorbimento e chemisorbimento. Il fisisorbimento è governato da forze intermolecolari deboli, quali le interazioni di Van der Waals, ed è caratterizzato da un processo reversibile, fortemente dipendente dalle proprietà fisiche del materiale adsorbente. Al contrario, il chemisorbimento implica la formazione di legami chimici forti tra adsorbato e superficie, risultando generalmente irreversibile e sensibile alle caratteristiche chimiche specifiche di entrambe le specie coinvolte.

Per lo studio della tessitura dei materiali porosi, si impiega il fisisorbimento di un gas inerte (solitamente azoto). La misura della quantità di gas adsorbito in condizioni isoterme, al variare della pressione, consente di ottenere informazioni quantitative sulla superficie accessibile e sulla morfologia dei pori.

Questi ultimi vengono classificati secondo la convenzione IUPAC in base al diametro [78]:

- micropori (< 2 nm),
- mesopori (tra 2 e 50 nm)
- macropori (> 50 nm)

L'adsorbimento viene descritto attraverso le isoterme di adsorbimento, ovvero relazioni matematiche che mettono in correlazione la quantità di specie adsorbita, indicata con n , con le condizioni di equilibrio termodinamico del sistema. In particolare, l'isoterma esprime la dipendenza di n dalla pressione di equilibrio p della fase gassosa a temperatura costante oppure, più frequentemente, dalla pressione relativa p/p_0 , dove p_0 rappresenta la tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura di misura.

La quantità adsorbita è generalmente espressa come volume di gas riferito alle condizioni standard (cm³ STP/g) oppure come numero di moli di adsorbato per unità di massa di adsorbente (mmol/g). Esistono diversi modelli per accostare i risultati sperimentali: in questo lavoro, è usato il modello BET, spiegato nel prossimo paragrafo.

4.2.1 Il modello di Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La metodologia standard per l'elaborazione dei dati di adsorbimento è il modello BET, formulato nel 1938 come estensione della teoria di Langmuir. Mentre Langmuir ipotizzava un adsorbimento limitato a un singolo strato molecolare, la teoria BET introduce il concetto di adsorbimento multistrato, basandosi su quattro postulati cardine:

- Le molecole di gas possono stratificarsi fisicamente sul solido in strati multipli.
- Le interazioni avvengono esclusivamente tra molecole di strati contigui.
- Ogni singolo strato può essere descritto secondo l'approccio di Langmuir.
- L'entalpia di adsorbimento del primo strato è costante e superiore a quella degli strati successivi (assimilabile quest'ultima all'entalpia di condensazione del gas).

Nel modello BET la superficie del solido viene concettualmente descritta come un insieme di siti di adsorbimento che possono trovarsi in differenti stati di occupazione: siti liberi, siti

occupati da un singolo strato di molecole, siti ricoperti da due strati e, più in generale, siti coperti da un numero i di strati adsorbiti. Ogni strato di molecole funge da supporto per la formazione dello strato successivo, dando luogo a un processo di adsorbimento multilayer (Figura 4.4) [79].

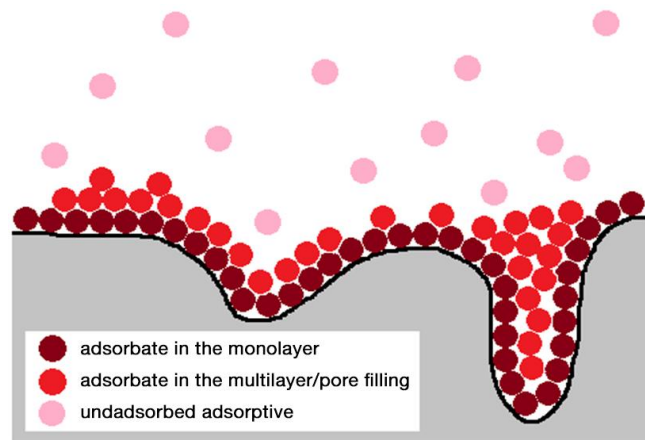


Figura 4.4: Rappresentazione della formazione degli strati [80]

Considerando gli equilibri di adsorbimento che coinvolgono i diversi strati, per il primo strato, direttamente a contatto con la superficie solida, vale l'equazione di Langmuir:

$$K_1 = \frac{[A_{\text{ads}}]_1}{P[S]} = \frac{\theta_1}{P\theta_0}$$

dove θ_1 rappresenta la frazione di superficie occupata dal monostrato e θ_0 la frazione di superficie non ricoperta.

Per il secondo strato, che si forma su siti già occupati da una molecola del primo strato, l'equilibrio è descritto da:

$$K_2 = \frac{[A_{\text{ads}}]_2}{P[A_{\text{ads}}]_1} = \frac{\theta_2}{P\theta_1}$$

che, sostituendo l'espressione di θ_1 , conduce a:

$$\theta_2 = K_2 K_1 P^2 \theta_0$$

dove θ_2 indica la frazione di superficie coperta dal doppio strato.

In modo analogo, per lo strato i -esimo si ottiene:

$$K_i = \frac{[A_{\text{ads}}]_i}{P[A_{\text{ads}}]_{i-1}} = \frac{\theta_i}{P\theta_{i-1}}$$

che descrive l'equilibrio tra le molecole della fase gassosa e i siti già occupati da $i - 1$ molecole dando luogo a siti ricoperti da i strati.

Nel modello BET si assume che tutte le costanti di equilibrio a partire dal secondo strato siano uguali tra loro ($K_2 = K_3 = \dots = K_i = K_m$), poiché le interazioni coinvolte sono di tipo adsorbato-adsorbato e quindi energeticamente simili. La costante K_1 , invece, è differente, in quanto il primo strato è soggetto a interazioni dirette tra adsorbato e superficie solida.

Esprese in termini di frazione di copertura, le relazioni assumono la forma:

$$\begin{aligned}\theta_1 &= K_1 P \theta_0 \\ \theta_2 &= K_m K_1 P^2 \theta_0 \\ &\vdots \\ \theta_i &= K_m^{i-1} K_1 P^i \theta_0\end{aligned}$$

dove θ_i rappresenta la frazione di siti occupati da i strati di molecole.

Indicando con S_0 il numero totale di siti di adsorbimento sulla superficie e con $[A] = \sum_{i=1}^{\infty} [A]_i$ la concentrazione complessiva delle molecole adsorbite nel multilayer, e introducendo le sostituzioni $x = P/P_0$ e $c = K_1/K_m$, è possibile ricavare l'espressione dell'isoterma BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{xc}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$

dove V è il volume totale di gas adsorbito (comprensivo di monostrato e multistrato) e V_m rappresenta il volume di gas necessario a ricoprire completamente la superficie con un singolo strato molecolare.

La forma linearizzata dell'equazione BET è:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)x}{V_m c}$$

che consente un'analisi grafica dei dati sperimentali.

Il modello BET fornisce una buona descrizione dell'isoterma sperimentale solo a bassi valori di pressione relativa, corrispondenti alla regione di formazione del monostrato. In questa zona, l'equazione consente di determinare la quantità di gas necessaria a formare il monostrato e, di conseguenza, la superficie specifica del materiale.

Operativamente, i dati sperimentali vengono riportati in un grafico di $\frac{x}{V(1-x)}$ in funzione di x . Se i punti relativi al campo di basse p/p_0 risultano allineati, il modello BET può essere considerato valido. L'intercetta della retta fornisce il valore $1/(V_m c)$, mentre la pendenza è pari a $(c-1)/(V_m c)$, permettendo così di ricavare sia V_m , sia la costante c .

Una volta determinato V_m , è possibile calcolare il numero di moli n_m adsorbite in condizioni standard e, da questo, il numero di molecole N_m che costituiscono il monostrato. Poiché ogni molecola adsorbita occupa un'area ben definita (ad esempio, una molecola di N_2 occupa circa $16,2 \text{ \AA}^2$), l'area superficiale specifica può essere calcolata come:

$$S = N_m A$$

Questo approccio rende il modello BET particolarmente adatto alla determinazione della superficie specifica totale dei materiali porosi (S_{BET}).

È importante sottolineare che il modello rimane valido anche nel caso in cui la superficie non sia effettivamente ricoperta da un monostrato continuo, purché il numero totale di molecole adsorbite corrisponda a quello necessario per formarlo. Per questo motivo, l'applicazione del modello BET è limitata all'intervallo di ricoprimento associato al monostrato, ovvero per un range di pressione tra 0.05 e 0.30 [79].

4.2.2 Isoterme di adsorbimento e cicli di isteresi

Il risultato sperimentale è rappresentato dall'isoterma di adsorbimento, un grafico che correla il volume di gas adsorbito alla pressione relativa P/P_0 . La IUPAC classifica queste curve in sei tipologie fondamentali, la cui forma riflette la struttura porosa del materiale (Figura 4.5):

- Tipo I: Tipiche dei materiali microporosi (ad esempio zeoliti); presentano un rapido riempimento a basse pressioni e un plateau orizzontale. Esse sono ben rappresentate dal modello di Langmuir.
- Tipo II: Caratteristiche di solidi non porosi o macroporosi, dove l'adsorbimento multistrato cresce illimitatamente verso $p/p_0 = 1$. Il punto B in figura rappresenta la completa copertura superficiale e dunque al monostrato.
- Tipo III: Indicate per sistemi con interazioni adsorbato-adsorbente deboli, dove non si osserva la formazione netta di un monostrato.
- Tipo IV: Tipiche dei materiali mesoporosi. Presentano un ginocchio iniziale simile al Tipo II, seguito da una saturazione finale. Se i mesopori sono sufficientemente ampi (Tipo IVa), presenta un ciclo di isteresi, dovuto alla differenza tra i meccanismi di riempimento (condensazione capillare) e svuotamento (evaporazione).
- Tipo V: Caratterizzate da micropori o mesopori idrofobici. A bassi ricoprimenti, assomigliano alle isoterme di tipo III, mentre a pressioni relative elevate, si innesca un rapido riempimento dei pori
- Tipo VI: Tipiche di materiali non porosi e uniformi. I gradini rappresentano un adsorbimento strato per strato [81].

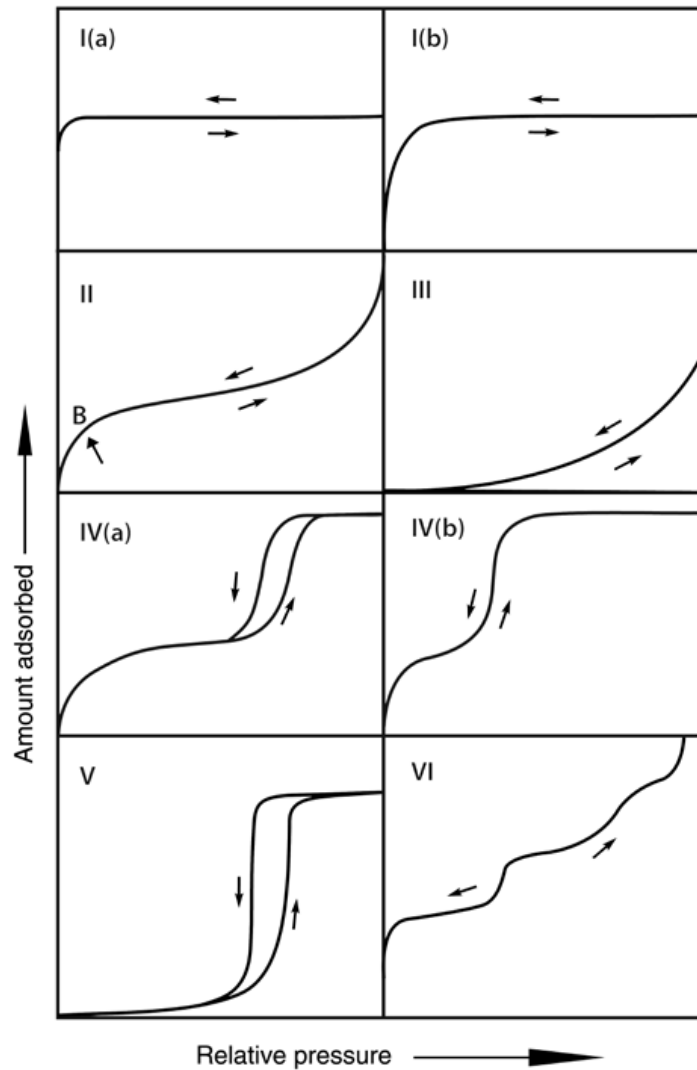


Figura 4.5: Classificazione delle isoterme secondo IUPAC [81]

La teoria BET trova applicazione rigorosa solo per isoterme di Tipo II e IV [81].

La formazione dell'isteresi si basa sul fenomeno della condensazione capillare e per questo motivo, la curva di adsorbimento e desorbimento non coincidono. Dall'analisi della forma del ciclo dell'isteresi, si ricavano dettagli sulla morfologia dei pori. La classificazione IUPAC distingue i cinque tipi di cappi di isteresi (Figura 4.6):

- Ciclo H1: caratterizzati da una distribuzione dimensionale stretta di mesopori, spesso di forma cilindrica.
- Ciclo H2: presentano il ramo di desorbimento più ripido attribuibile a fenomeni di blocco dei pori con dimensioni presenti in un intervallo stretto, come nel caso (a), mentre nel caso (b) si ha una distribuzione più ampia delle dimensioni dei pori e quindi l'effetto dell'isteresi è meno marcato
- Ciclo H3: la porosità è associata a strutture lamellari o a fessura.
- Ciclo H4: Riscontrato per materiali microporosi, come zeoliti e carboni attivi.
- Ciclo H5: attribuibile a strutture con pori aperti o parzialmente ostruiti, nei quali diversi meccanismi di adsorbimento e desorbimento possono coesistere.

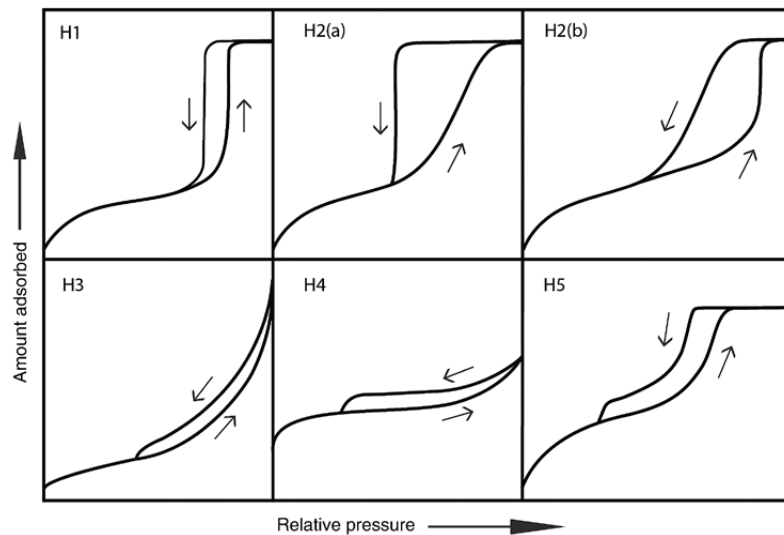


Figura 4.6: Classificazione cicli di isteresi [81]

4.2.3 Porosimetria e Modello BJH

Per la determinazione del volume e del diametro dei pori si ricorre frequentemente al modello BJH (Barrett, Joyner e Halenda), basato su una versione modificata dell'equazione di Kelvin [82]:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT(r_p - t_c)}$$

Dove:

- γ : tensione superficiale solido-fluido
- V_m : volume molare del fluido condensato
- r_p : raggio del poro
- t_c : spessore dell'adsorbato

Sebbene molto diffuso, il modello BJH tende a sottostimare la dimensione dei pori quando questi sono inferiori a 10 nm, rendendo talvolta necessari modelli più avanzati di simulazione molecolare come l'NLDFIT.

4.2.4 Protocollo sperimentale

Le misurazioni sui campioni sintetizzati sono state effettuate con uno strumento Quantachrome Autosorb1 (software ASAP 2020). La procedura ha previsto:

Pesata: Utilizzo di circa 90-100 mg di campione inserito in una buretta con asta di compensazione volumetrica.

Degasaggio: Trattamento a 100 °C per 4 ore sottovuoto per eliminare umidità e contaminanti atmosferici.

Analisi: Misura dell'adsorbimento di azoto a 77 K (ottenuta mediante bagno in azoto liquido). Il peso finale del campione post-degasaggio è stato utilizzato come riferimento per il calcolo dell'area specifica e del volume dei pori.

4.3 Spettroscopia UV-vis

La spettroscopia UV-Vis rappresenta una tecnica analitica non distruttiva essenziale per l'indagine delle proprietà ottiche e dei profili di assorbimento dei materiali fotocatalitici. Questa metodologia consente di quantificare l'interazione tra la radiazione elettromagnetica, nell'intervallo compreso tra 190 e 1100 nm, e il semiconduttore sotto esame. Attraverso l'elaborazione dei dati spettroscopici, è possibile determinare:

- il band gap E_g mediante i grafici di Tauc, ovvero la differenza energetica fondamentale tra il limite superiore della banda di valenza (VB) e quello inferiore della banda di conduzione (CB).
- L'assorbanza del materiale.

4.3.1 Fondamenti fisici dell'interazione radiazione-materia

Il principio operativo si basa sul passaggio di un fascio luminoso attraverso il campione. All'impatto con la superficie, la radiazione subisce fenomeni di riflessione e rifrazione; nei materiali dotati di proprietà ottiche attive, una frazione del flusso incidente viene assorbita. Il processo di assorbimento è regolato dalla Legge di Lambert-Beer, che esprime la relazione tra l'intensità della luce trasmessa e le caratteristiche del mezzo [83]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd$$

Dove:

- A è l'assorbanza.
- T è la trasmittanza.
- I_0 e I sono rispettivamente le intensità del raggio prima e dopo l'interazione con il campione.
- ε è il coefficiente di assorbimento molare.
- c è la concentrazione.
- d è il cammino ottico.

Tuttavia, l'applicazione di questo modello risulta complessa nel caso di campioni in polvere. La disposizione casuale delle particelle genera infatti una riflessione diffusa, disperdendo la luce in ogni direzione. Inoltre, quando le dimensioni dei cristalliti sono comparabili alla lunghezza d'onda incidente, si manifestano fenomeni di diffrazione che rendono i contributi di riflessione e rifrazione difficilmente distinguibili tra loro.

4.3.2 Teoria di Kubelka-Munk e funzione di remissione

Per descrivere l'interazione luminosa con materiali diffondenti e assorbenti si ricorre alla teoria di Kubelka-Munk. Questo approccio ipotizza che il campione sia costituito da uno strato piano capace di assorbire e diffondere una radiazione monocromatica lungo il suo spessore. Il campione è posto in contatto ottico con substrato arbitrario, di cui è nota la riflettanza, la trasmittanza e l'assorbanza (rappresentate in Figura 4.7 con il pedice "g"). La radiazione di intensità I proviene dall'alto e $i_g(x)$ e $j_g(x)$ sono le intensità della luce che viaggia all'interno del campione rispettivamente verso la sua superficie illuminata e non illuminata. Il parametro X rappresenta la distanza tra le interfacce del campione e del substrato di riferimento. Una rappresentazione del sistema considerato è riportata in Figura 4.7.

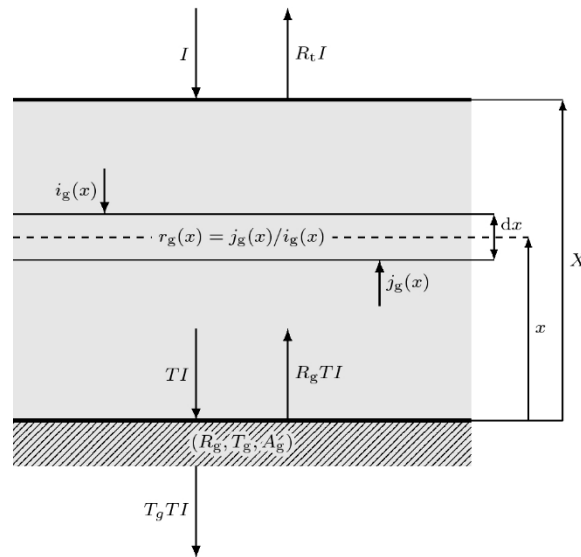


Figura 4.7: Schematizzazione del cammino della luce per il modello di Kubelka-Munk [84]

Da queste considerazioni, è possibile formulare le equazioni differenziali del modello di Kubelka-Mulk:

$$-\frac{d i}{d x} = -(S + K)i + S j$$

$$\frac{d j}{d x} = -(S + K)j + S i$$

Dove:

- K : coefficiente di assorbimento per unità di lunghezza.
- S : coefficiente di diffusione per unità di lunghezza.

Dopo alcune manipolazioni matematiche, la soluzione generale risulta essere [84]:

$$R = \frac{(1 - aR_g) \sinh bSX + bR_g \cosh bSX}{(a - R_g) \sinh bSX + b \cosh bSX}$$

Dove:

$$a = 1 + \frac{K}{S}; \quad b = \sqrt{a^2 - 1}$$

Per campioni con spessore tale da garantire una riflettanza indipendente dalla profondità R_∞ , si definisce la funzione di remissione di Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, che mette in relazione la riflettanza diffusa con le proprietà ottiche del solido:

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

4.3.3 Determinazione del band gap: Grafici di Tauc

Il calcolo dell'energia di band gap viene effettuato applicando l'equazione di Tauc ai dati ottenuti dalla riflettanza diffusa:

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

Dove:

- α è il coefficiente di assorbimento (sostituito da $F(R_\infty)$, nelle analisi su polveri).
- $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti.
- A è una costante di proporzionalità.
- n è un esponente legato alla natura della transizione elettronica; per le transizioni dirette, n risulta pari a $1/2$, mentre per quelle indirette pari a 2.

Graficamente, il valore di E_g si ottiene riportando $[F(R_\infty)h]^{1/n}$ in funzione di $h\nu$ e del tipo di transizione che avviene. Il band gap viene stimato mediante il metodo della doppia tangente, individuando l'intersezione dell'extrapolazione lineare della zona di assorbimento con l'asse delle ascisse. Sebbene ampiamente utilizzato, tale metodo presenta un margine di incertezza dovuto alla soggettività nella determinazione delle rette tangenti.

4.3.4 Procedura sperimentale

Le analisi sui campioni sintetizzati sono state eseguite impiegando uno spettrofotometro Varian Cary 5000 operante nell'intervallo 200-600 nm. Trattandosi di polveri, lo strumento è stato equipaggiato con una sfera di integrazione, dispositivo essenziale per la raccolta totale della luce riflessa diffusamente verso il rivelatore. Il protocollo ha previsto:

- Definizione della baseline mediante un campione standard bianco.
- Acquisizione degli spettri di riflettanza per ogni provino.
- Esecuzione di tre misurazioni per campione per garantire la riproducibilità, calcolando infine la media dei valori della funzione $F(R)$.

4.4 Spettroscopia di fotoluminescenza

La fotoluminescenza (PL) è un processo radiativo in cui un materiale, in seguito all'assorbimento di radiazione elettromagnetica (eccitazione ottica), emette spontaneamente fotoni. Nello studio dei semiconduttori, l'analisi degli spettri di emissione rappresenta una tecnica diagnostica fondamentale per investigare le proprietà ottiche e la struttura elettronica del solido [85]. In particolare, la PL permette di quantificare la dinamica di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna (e^-/h^+) fotoindotte, parametro critico per determinare l'efficienza catalitica e la reattività alla luce di un fotocatalizzatore.

4.4.1 Fondamenti teorici e dinamiche di eccitazione

Il meccanismo della fotoluminescenza è governato dai principi della meccanica quantistica e si articola in tre stadi sequenziali [86]:

- **Assorbimento:** Il processo ha inizio quando il campione viene investito da una radiazione luminosa con energia superiore o uguale al band gap del materiale per fornire energia sufficiente alle successive transizioni. Gli elettroni in banda di valenza assorbono tale energia, compiendo una transizione verso stati energetici superiori, ovvero nella banda di conduzione. Questo fenomeno genera una lacuna nella banda di valenza, originando così la coppia carica-portatore (e^-/h^+).
- **Rilassamento o termalizzazione:** Successivamente all'eccitazione, i portatori di carica tendono a dissipare l'energia cinetica in eccesso attraverso urti anelastici con altri elettroni o interazioni con il reticolo. Gli elettroni migrano verso il minimo della banda di conduzione, mentre le lacune risalgono verso il massimo della banda di valenza. Questo stadio di "quasi-equilibrio" si conclude in scale temporali estremamente ridotte, tipicamente comprese tra 10 e 100 femtosecondi.
- **Ricombinazione:** Il sistema evolve verso lo stato fondamentale attraverso la neutralizzazione reciproca dei portatori.

La ricombinazione può seguire due percorsi distinti:

- **Ricombinazione radiativa:** L'eccesso energetico viene convertito in un fotone emesso, producendo un segnale luminoso rilevato.
- **Ricombinazione non-radiativa:** L'energia viene ceduta al reticolo sotto forma di vibrazioni atomiche (fononi), provocando un riscaldamento locale del campione.

In base alla cinetica di emissione e alla presenza di stati energetici intermedi, la fotoluminescenza si suddivide ulteriormente in fluorescenza, caratterizzata da un decadimento quasi istantaneo, e fosforescenza, dove la presenza di livelli "trappola" intermedi prolunga l'emissione anche dopo la cessazione dello stimolo luminoso (Figura 4.8) [87].

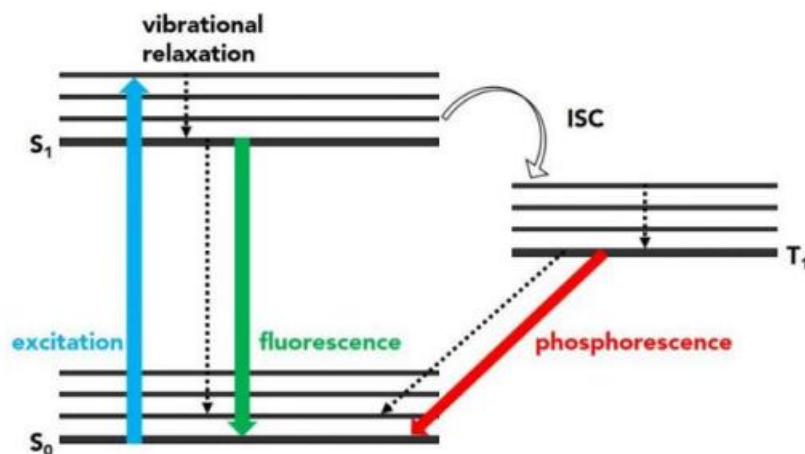


Figura 4.8: Rappresentazione schematica della fluorescenza e fosforescenza [87]

È interessante notare come l'intensità del segnale di fotoluminescenza sia inversamente proporzionale all'efficienza dei processi di separazione di carica in un fotocatalizzatore. Infatti, un'elevata intensità di emissione indica che la maggior parte delle coppie elettrone/lacuna fotogenerate subisce una ricombinazione radiativa rapida, tornando allo stato fondamentale senza partecipare alle reazioni redox superficiali. Al contrario, una ridotta intensità di

fotoluminescenza può essere associata ad una separazione di carica più efficace e/o ad un trasferimento dei portatori verso specie adsorbite in superficie, fenomeni che possono tradursi in una maggiore attività catalitica. Quest'ultimo fenomeno è noto come quenching [88].

4.4.2 Protocollo sperimentale

Le misure di fotoluminescenza costituiscono una tecnica di indagine non distruttiva e versatile, capace di fornire informazioni sulla densità degli stati superficiali, sulla presenza di specie adsorbite e sui difetti reticolari.

Per questo lavoro di tesi, le analisi sono state condotte impiegando uno spettrofotometro Perkin Elmer LS 55, interfacciato con il software gestionale FL Winlab. Al fine di garantire la riproducibilità statistica dei risultati, ogni campione è stato analizzato in triplicato, riportando negli spettri finali il profilo medio ottenuto.

I parametri operativi impostati per la caratterizzazione sono riassunti come segue:

- Lunghezza d'onda di eccitazione: 285 nm
- Intervallo di scansione in emissione: 350-700 nm
- Filtro di Cut-off: 350 nm
- Ampiezza della fenditura (slit) di eccitazione: 5 nm
- Velocità di scansione: 100 nm/min

Questa configurazione ha permesso di isolare i fenomeni di ricombinazione a lunghezze d'onda specifiche, valutando l'intensità dei profili di emissione come indice della qualità optoelettronica dei materiali sintetizzati.

4.5 Microscopia a scansione elettronica

La microscopia elettronica a scansione (SEM) rappresenta una tecnica di analisi estremamente versatile per lo studio della morfologia superficiale e della composizione elementale dei materiali solidi. Essa consente di raggiungere ingrandimenti compresi tra circa 1.000x e oltre 500.000x, garantendo un'elevata risoluzione spaziale, che può arrivare fino all'ordine del nanometro [89]. Grazie alla capacità di fornire immagini ad alta risoluzione e informazioni composizionali localizzate, questo tipo di microscopia si configura come uno strumento fondamentale per la caratterizzazione di nanomateriali e di sistemi complessi su scala micro e nanometrica.

4.5.1 Principi teorici e schema di funzionamento

La microscopia SEM si basa sull'interazione tra il campione e una sorgente di elettroni. Gli elettroni incidenti sono generati grazie ad un cannone elettronico, il quale li accelera con energie comprese tra 0.1-30 kV. Esistono diversi tipi di sorgenti [89]:

Filamento in tungsteno (W): sono sorgenti termo-ioniche che emettono elettroni come risultato del riscaldamento resistivo. Di conseguenza, hanno la vita utile più breve (30-100 h), la dimensione della sorgente più grande (30-100 μm), la più ampia dispersione energetica (1-3 eV) e la minore brillantezza ($10^5 \text{ A/cm}^2 \text{ sr}$), fattori che nel complesso portano alla risoluzione di imaging più bassa. Sono tuttavia relativamente economici e meno complessi da utilizzare.

Filamento in esaboruro di lantanio (LaB_6): sono anch'essi sorgenti termoioniche e sono più brillanti ($10^6 \text{ A/cm}^2 \text{ sr}$), durano più a lungo (200-1000 h) e hanno una dimensione del punto e una dispersione energetica più piccole, offrendo una migliore risoluzione, ma a costo di un aumento dei costi operativi.

- Filamenti ad emissione di campo: esistono in tre tipi: termiche, a freddo o Schottky, e sono generalmente le migliori sorgenti di elettroni. Sono le più brillanti (10^8 A/cm² sr), la fonte di elettroni più coerente (tipicamente < 1 eV) e durano più a lungo (oltre 1000 h-anni). Le sorgenti a emissione di campo hanno delle limitazioni legate a costo, stabilità e necessità di un vuoto più elevato.

Essendo gli elettroni, per loro natura, deviabili tramite campi elettromagnetici, si utilizzano delle lenti elettromagnetiche (condenser lens e objective lenses) che concentrano e focalizzano il fascio elettronico fino ad ottenere un diametro minore di 10 nm. Questo è necessario in quanto la distribuzione energetica degli elettroni è di tipo gaussiano, dunque una ridotta dispersione energetica, insieme all'uso di aperture e sistemi di condensazione, consente di migliorare la risoluzione spaziale del fascio incidente sul campione (Figura 4.9).

Nella camera del campione, sono presenti rivelatori per registrare il segnale prodotto e trasformarlo in immagini.

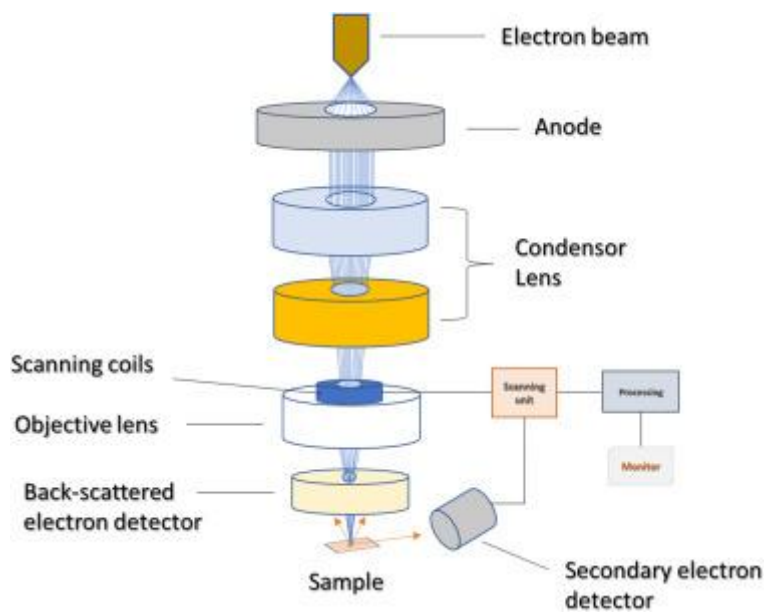


Figura 4.9: Schema di un'apparecchiatura SEM [90]

Dall'interazione tra il campione e gli elettroni primari, possono originarsi diversi processi [91]:

- Scattering elastico: l'elettrone primario viene deviato da parte del campo coulombiano dei nuclei atomici del campione, senza una perdita apprezzabile di energia. In seguito a tali interazioni, una frazione degli elettroni può essere diffusa all'indietro e fuoriuscire dalla superficie del campione sotto forma di elettroni retrodiffusi (BSE). L'intensità del segnale BSE è fortemente dipendente dal numero atomico medio (Z) del materiale e dall'energia del fascio incidente (Figura 4.10a), rendendo questo tipo di segnale particolarmente utile per l'ottenimento di immagini con contrasto composizionale e per la distinzione di fasi con diversa composizione chimica.
- Scattering anelastico: l'elettrone è caratterizzato da un trasferimento significativo di energia dall'elettrone incidente agli elettroni atomici del campione, generando un elettrone secondario. Tra questi rivestono particolare importanza gli elettroni secondari (SE), caratterizzati da bassa energia (tipicamente inferiore a 50 eV), che forniscono informazioni dettagliate sulla morfologia e topografia superficiale del campione. Inoltre, le interazioni anelastiche possono portare all'emissione di raggi X caratteristici, sfruttati per l'analisi chimica elementare mediante spettroscopia a dispersione di energia (EDS).

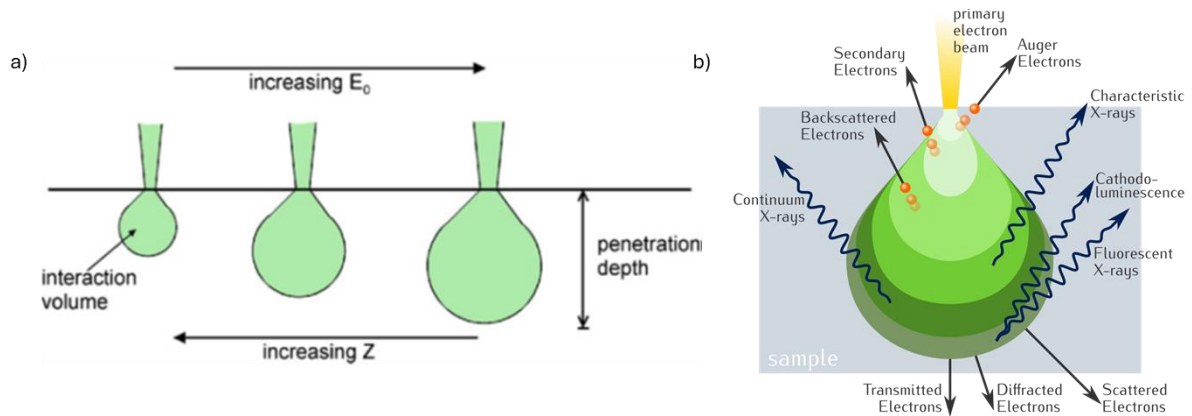


Figura 4.10: a) Dipendenza della pera d'interazione e della profondità in funzione del numero atomico e dell'energia cinetica [91], b) Segnali generati dal SEM [92]

I segnali acquisiti nel SEM originano da volumi e profondità differenti del campione. Questa distribuzione delle interazioni è schematizzata dalla pera d'interazione, che rappresenta il volume in cui il fascio elettronico primario si diffonde all'interno del materiale (Figura 4.10b).

Nonostante l'elevata versatilità, la microscopia elettronica a scansione presenta alcune limitazioni, tra cui la necessità di operare in vuoto spinto e il possibile danneggiamento indotto dal fascio elettronico. Per i campioni non conduttivi, è inoltre necessario un trattamento preliminare del campione, come la metallizzazione superficiale, per migliorare la qualità dell'immagine [89].

4.5.2 Procedura sperimentale

Le micrografie SEM dei campioni sintetizzati sono state acquisite utilizzando un microscopio Merlin FESEM, impiegando diversi ingrandimenti (100Kx e 200Kx). Poiché i campioni sono semiconduttori, è stata effettuata una metallizzazione superficiale mediante uno sputter coater MiniQS, utilizzando un target in platino e un tempo di sputtering pari a 20 s.

5 Procedura sperimentale

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è la sintesi e la progettazione di catalizzatori nanostrutturati per la fotodegradazione di tensioattivi non-ionici dalle acque, in particolare in particolare il dietilenglicole dietil etere (DEGDEE) e il polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100). Tra i numerosi semiconduttori impiegati in ambito fotocatalitico, l'ossido di zinco è stato selezionato come fotocatalizzatore in virtù della sua elevata mobilità elettronica, della natura diretta del band gap e della versatilità sintetica che consente di modulare morfologia e difettività.

In letteratura sono riportate diverse metodologie per la sintesi di ZnO, tra cui precipitazione, sol-gel, combustione e trattamenti idrotermali. Tra queste, il metodo idrotermale è stato scelto per la sua capacità di favorire la crescita controllata di strutture anisotrope e di ottenere materiali con elevato grado di cristallinità e orientazione preferenziale di piani fotocataliticamente attivi. In particolare, il principale riferimento è rappresentato dal lavoro di Ha et al. [93], nel quale ZnO è stato sintetizzato mediante trattamento idrotermale a partire da acetato di zinco diidrato e idrossido di sodio. La soluzione precursore è stata sottoposta a trattamento in autoclave a 150 °C per 24 ore, condizioni che hanno permesso di ottenere strutture di ZnO ben cristalline successivamente impiegate nella degradazione fotocatalitica del blu di metilene.

Pur adottando un protocollo di sintesi analogo, nel presente lavoro di tesi si è scelto di indagare condizioni operative meno severe in termini di temperatura e tempo di trattamento idrotermale. Tale scelta è stata motivata sia dall'esigenza di ridurre il consumo energetico e la durata del processo, sia dall'obiettivo di studiare l'influenza dei parametri di sintesi sulle proprietà strutturali e sulle prestazioni fotocatalitiche del materiale.

Inoltre, è stato riportato in letteratura che variazioni del tempo e della temperatura del trattamento idrotermale possono influenzare in modo significativo le proprietà strutturali e morfologiche dei materiali ottenuti, con conseguenti effetti sul loro comportamento fotocatalitico, come discusso nel lavoro di Mohan et al. [94].

Sulla base di queste informazioni sono stati sintetizzati tre campioni utilizzando lo stesso protocollo in termini di reagenti e rapporti molari, ma sono stati variati tempi e temperature di reazione.

I campioni ottenuti sono stati sottoposti a diverse tecniche di caratterizzazione, al fine di stabilire una chiara correlazione tra i parametri di sintesi, le proprietà strutturali e ottiche e le prestazioni fotocatalitiche nella degradazione dei tensioattivi sotto irraggiamento.

Il campione di ZnO caratterizzato dalla migliore efficienza degradativa nei confronti del DEGDEE è stato accoppiato con ossido di cerio drogato con ferro (2,5% molare) per la realizzazione di un'eterostruttura. Tale scelta è stata motivata dall'obiettivo di estendere l'attività fotocatalitica alla regione del visibile e di migliorare l'efficienza complessiva del processo. Il CeO₂ drogato è stato sintetizzato per precipitazione convenzionale. Di seguito sono descritte le procedure di sintesi adottate.

5.1 Sintesi di ossido di zinco ZnO

Come già accennato, i catalizzatori a base di ossido di zinco (ZnO) sono stati sintetizzati mediante metodo idrotermale.

La Tabella 5.1 elenca i precursori utilizzati nella sintesi, riportandone le quantità utilizzate, i fornitori ed il grado di purezza. Inoltre, acqua bidistillata è stata impiegata come co-solvente.

Tabella 5.1: Prodotti chimici usati per la sintesi dell'ossido di zinco (* indica la quantità utilizzata per le operazioni di lavaggio)

Sostanza	Quantità	Numero CAS	Fornitori e grado di purezza
Acetato di zinco diidrato	0,6582 g	5970-45-6	Sigma-Aldrich: puriss \geq 99.0%
Idrossido di sodio	1,2051 g	1310-73-2	Carlo Erba: \geq 97.0 %
Etanolo	37,5 mL + 70 mL*	64-17-5	Sigma-Aldrich: puriss \geq 99.8%

L'acetato di zinco diidrato (658 mg, 3 mmol) e l'idrossido di sodio (1,20 g, 0,03 mol) sono stati pesati e dissolti separatamente in 18,75 mL di acqua bidistillata ciascuno, ottenendo concentrazioni rispettivamente pari a 0,16 M e 1,6 M. Il rapporto molare tra ioni Zn^{2+} e OH^- è 1:10. Le due soluzioni sono state sottoposte a un bagno in ultrasuoni per dieci minuti, per permettere la totale dissoluzione dei precursori nell'acqua.

La soluzione contenente lo zinco è stata miscelata con 37,5 mL di etanolo in un becher da 200 mL e posta in agitazione tramite agitatore magnetico con un'ancoretta. A questa soluzione è stata aggiunta la soluzione di NaOH goccia a goccia.

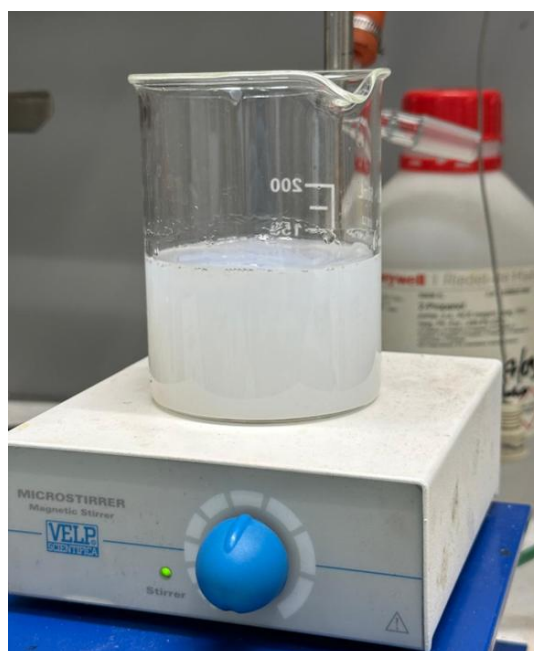


Figura 5.1: Soluzione dopo l'aggiunta di tutti i precursori

La soluzione risultante (Figura 5.1) è stata sottoposta ad agitazione per 10 minuti, presentando alla fine della miscelazione una colorazione biancastra. Successivamente è stata trasferita in un'autoclave in acciaio inossidabile rivestita internamente in Teflon (Figura 5.2).

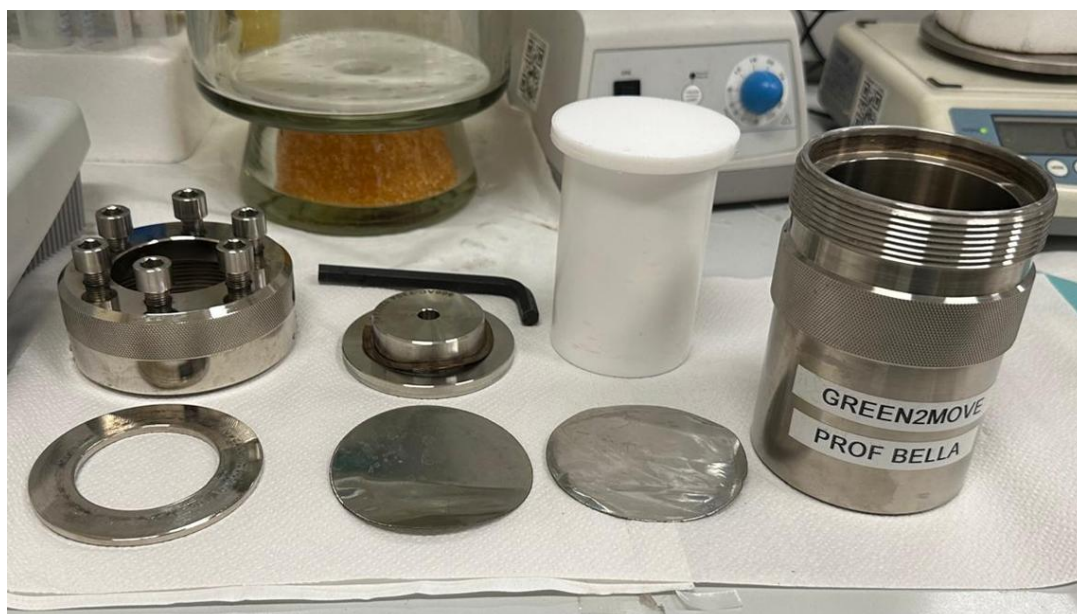


Figura 5.2: Autoclave in acciaio inossidabile rivestita internamente in Teflon

Successivamente, l'autoclave è stata inserita in stufa (Red Stove) a temperature e per tempi differenti, scelti in funzione del campione, al fine di valutare l'influenza di questi parametri sul processo di sintesi. In Tabella 5.2, sono riportati le denominazioni dei campioni ottenuti al variare dei parametri di sintesi.

Tabella 5.2: Tabella riassuntiva dei campioni in funzione delle variazioni dei parametri di sintesi

Campione	Temperatura [°C]	Tempo [h]
ZnO 2h 100	100	2
ZnO 2h 150	150	2
ZnO 6h 150	150	6

Dopo aver lasciato raffreddare l'autoclave per un'ora, il prodotto di reazione è stato sottoposto ad operazioni di lavaggio. Il contenuto dell'autoclave è stato diviso in due tubi da centrifuga (assicurando una differenza di peso tra i due inferiore a 0,50 g) e successivamente posti in centrifuga, al fine di separare il precipitato dalla fase liquida surnatante.

I parametri operativi utilizzati nella centrifuga sono: 10000 rpm, 10 min e 17 °C.

Le operazioni di lavaggio sono state tre, alternando in sequenza:

- centrifugazione;
- allontanamento del surnatante;
- aggiunta etanolo (circa 30 mL);
- dispersione mediante sonicazione per dieci minuti
- pesata dei tubi da centrifuga

Al termine delle operazioni di lavaggio, il campione è stato essiccato per 10 ore a 80 °C ed infine, macinato e stoccato in provette Eppendorf.

La resa teorica di tutti i campioni a base di ZnO è pari a 244 mg, mentre la resa reale è stata di circa 200 mg.

5.2 Sintesi di ossido di cerio drogato con ferro Fe(2.5%)-CeO₂

Come discusso nel Capitolo 3, l'ossido di cerio rappresenta un materiale di grande interesse nel campo della fotocatalisi grazie alla sua capacità di generare vacanze di ossigeno e alla facile interconversione tra gli stati Ce³⁺/Ce⁴⁺. In particolare, il drogaggio con metalli di transizione, come il ferro, può favorire l'assorbimento della radiazione visibile e migliorare le prestazioni fotocatalitiche del materiale, come evidenziato in studi precedentemente condotti sulla produzione di idrogeno [67] e sulla fotodegradazione dell'ibuprofene [68].

Per tale motivo, è stato sintetizzato un catalizzatore a base di CeO₂ drogato con ferro mediante metodo di precipitazione convenzionale.

La Tabella 5.3 elenca i precursori utilizzati nella sintesi, riportandone le quantità utilizzate, i fornitori ed il grado di purezza. Inoltre, acqua bidistillata è stata impiegata come co-solvente.

Tabella 5.3: Prodotti chimici usati per la sintesi dell'ossido di cerio dopato con ferro

Sostanza	Quantità	Numero CAS	Fornitori e grado di purezza
Nitrato di Cerio esaidrato	1,1431 g	10294-41-4	Sigma-Aldrich: 99.99% trace metals
Cloruro di Ferro Ammoniac	0,0110 g	7705-08-0	Sigma-Aldrich: reagent grade 97%
Ammoniaca	5,4 mL	1336-21-6	Sigma-Aldrich: ACS reagent 28-30%
Etanolo	40 mL	64-17-5	Sigma-Aldrich: puriss ≥ 99.8%

Inizialmente il nitrato di cerio esaidrato (1,1431 g) e il cloruro di ferro (0,0110 g) sono stati dissolti in acqua bidistillata fino a ottenere una concentrazione di 0.5 M. Le quantità dei due precursori sono state calcolate in modo da ottenere il 2,5% molare di ferro.

Dopo aver trasferito la soluzione in un becher, una soluzione di ammoniaca al 30% (5,4 mL) è stata aggiunta gradualmente sotto agitazione vigorosa, agendo da agente precipitante (Figura 5.3).



Figura 5.3: Aggiunta di ammoniaca in modo graduale alla sospensione (a) Sospensione risultante dopo 30 minuti

La sospensione è stata mantenuta in agitazione continua per 30 minuti al fine di garantire una co-precipitazione uniforme delle specie metalliche.

Analogamente a quanto descritto per la sintesi dell'ossido di zinco, il precipitato ottenuto è stato posto in due tubi da centrifuga e separato dalla fase liquida mediante centrifugazione. I parametri operativi della centrifuga sono identici a quelli della sintesi precedente. I lavaggi sono stati effettuati due volte con etanolo con lo scopo di rimuovere ioni residui e impurità.

Successivamente, il campione è stato essiccato sotto cappa e sottoposto a macinazione; le polveri ottenute sono state trasferite in navicelle in ceramica e calcinate a 120 °C per 6 ore.

La resa reale per questa sintesi è stata di circa 400 mg a fronte di 450 mg di resa teorica.

In questo lavoro, la denominazione di questo campione è Fe(2.5%)-CeO₂.

5.3 Sintesi di eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂

Per la preparazione dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂, è stato prima preparato il materiale Fe-CeO₂ come descritto nei paragrafi precedenti, e successivamente 244 mg sono combinati con i precursori dello ZnO in quantità tali da ottenere un rapporto in peso ZnO:Fe-CeO₂ pari a 50:50. La sintesi dell'eterostruttura è stata effettuata mediante metodo idrotermale.

In dettaglio, l'acetato di zinco diidrato (0,6582 g; 3 mmol) è stato dissolto in 18,75 mL di acqua bidistillata, insieme a 244 mg di Fe(2.5%)-CeO₂. Il valore di 244 mg è stato ricavato dalla resa teorica dell'ossido di zinco.

L'idrossido di sodio (1,2051 g; 0,03 mol) è stato pesato e dissolto separatamente in 18,75 mL di acqua bidistillata. Le due soluzioni ottenute sono state sottoposte a sonicazione per dieci minuti.

La soluzione contenente il sale di zinco e le nanoparticelle di Fe-CeO₂ è stata successivamente miscelata con 37,5 mL di etanolo in un becher a cui è stata aggiunta la soluzione di NaOH goccia a goccia. Conclusa la miscelazione, la sospensione presenta colore giallo (Figura 8.4).



Figura 5.4: Sospensione dopo 10 minuti di agitazione

Le fasi successive della sintesi sono identiche a quelle adottate per la sintesi di ZnO, utilizzando come parametri di sintesi il tempo di 2 ore e la temperatura di 150 °C, come per il campione ZnO 2h_150.



Figura 5.5: Precipitato dopo l'ultimo lavaggio

Da questa sintesi, si ottiene circa 430 mg di prodotto.

Il campione ottenuto è indicato nel presente lavoro come ZnO/Fe-CeO₂.

5.4 Prove fotocatalitiche

Le prove fotocatalitiche sono state eseguite analizzando inizialmente le reazioni dei campioni di ossido di zinco sintetizzati e un riferimento commerciale di ossido di zinco, riportato in Tabella 5.4, nei confronti del dietilenglicole dietil etere (DEGDDE) sotto irraggiamento UV. Come verrà discusso nella sezione risultati, il campione che ha mostrato la migliore efficienza degradativa è stato ZnO 2h_150. Per questo motivo, è stato scelto di sintetizzare l'eterostruttura con gli stessi parametri di sintesi; anche quest'ultimo campione è stato sottoposto a prove fotocatalitiche. Il campione Fe(2.5%)-CeO₂ tal quale, invece, è stato sottoposto a prove fotocatalitiche simili, ma sotto irraggiamento solare simulato.

Per quanto riguarda le prove fotocatalitiche sul polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100), è stato scelto di analizzare esclusivamente il campione ZnO 2h_150 e l'eterostruttura.

Inoltre, per quest'ultimo tensioattivo, sono state effettuati esperimenti di intrappolamento dei radicali, utilizzando molecole scavenger, in particolare isopropanolo (IPA), acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e cloroformio.

I tensioattivi, l'ossido di zinco preso come riferimento commerciale e le molecole scavenger utilizzati durante i test, sono riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4: Prodotti chimici usati per i test catalitici

Sostanza	Numero CAS	Fornitori e grado di purezza
DEGDDE	112-36-7	Sigma Aldrich: puriss \geq 99.0%
Triton X-100	9036-19-5	Sigma Aldrich: puriss \geq 99.0%
Isopropanolo	67-63-0	Sigma Aldrich: \geq 99.5%
EDTA	60-00-4	Sigma Aldrich: 99.995%
Cloroformio	67-66-3	Sigma Aldrich: \geq 99.8%
Ossido di Zinco	1314-13-2	Sigma Aldrich: puriss \geq 99.0%

5.4.1 Prove fotocatalitiche del dietilenglicole dietil etere (DEGDEE)

Le prove fotocatalitiche sono state condotte sotto irraggiamento UV o visibile utilizzando un reattore cilindrico in Pyrex (ID = 3,5 cm, h = 28 cm, V = 269 mL) per gli esperimenti che coinvolgevano il dietilenglicole dietil etere (DEGDEE). Come sorgente di irradiazione è stata utilizzata una striscia LED UV (potenza nominale: 10 W; lunghezza d'onda principale: 365 nm oppure 400-700 nm; LED Lighting Hut, Shenzhen, Cina), avvolta attorno alla superficie esterna del reattore per garantire un'illuminazione uniforme. Ogni esperimento è stato condotto utilizzando 100 mL di una soluzione acquosa di DEGDEE (500 mg/L) con un carico di fotocatalizzatore pari a 3 g/L. Prima dell'irradiazione, le sospensioni sono state sottoposte ad agitazione magnetica al buio per 30 minuti, al fine di stabilire l'equilibrio di adsorbimento-desorbimento. Successivamente, i LED sono stati accesi e l'irradiazione è stata condotta per sei ore.

Al termine di ciascun esperimento, il contenuto di carbonio organico totale (TOC) delle soluzioni è stato misurato utilizzando un analizzatore TOC Multi N/C 3100S (Analytik Jena), operato con un flusso d'aria di 160 Ncm³/min e un volume di iniezione di 500 µL. Per chiarire ulteriormente la cinetica di degradazione e gli intermedi di reazione, sono state effettuate analisi ESI FT-ICR MS. Gli spettri di massa ad alta risoluzione sono stati acquisiti con uno spettrometro di massa Bruker Solarix XR (Bruker Daltonics, Brema, Germania) equipaggiato con una sorgente ESI Apollo II e operato in modalità a ioni positivi. Prima delle analisi, lo strumento è stato calibrato utilizzando una soluzione di trifluoroacetato di sodio (NaTFA). Gli spettri di massa sono stati raccolti nell'intervallo m/z 100-1000 con un tempo di accumulo ionico di 0,1 ms, sommando 16 scansioni transitorie acquisite come dataset da 2 megapunti (2M).

I parametri strumentali sono stati impostati come segue: temperatura del gas di essiccamento, 100 °C; portata del gas nebulizzatore (N₂), 1,0 L/min; portata del gas di essiccamento (aria), 4,0 L/min; tensione del capillare, +4,0 kV. I campioni sono stati introdotti mediante infusione diretta utilizzando una siringa Hamilton a 2 µL/min. Lo strumento è stato controllato tramite il software Bruker FTMS Control, mentre i dati MS sono stati elaborati utilizzando Compass DataAnalysis 4.2 (Bruker). Per ciascun campione sono state acquisite due iniezioni replicate, focalizzandosi sullo ione a m/z = 184, corrispondente all'addotto sodico del DEGDEE (Figura 5.6).

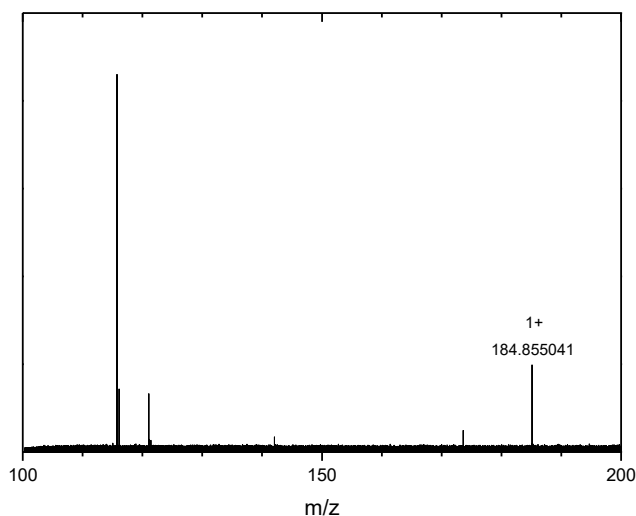


Figura 5.6: Spettro di massa ESI FT-ICR rappresentativo ad alta risoluzione (modalità ioni positivi) del DEGDEE, che mostra l'addotto sodico (m/z = 184)

5.4.2 Prove fotocatalitiche del polietilen glicole tert-ottilfenil etere (Triton X-100)

Le prove fotocatalitiche con Triton X-100 sono state condotte sia sotto irradiazione UV sia sotto irradiazione solare artificiale. Per gli esperimenti UV è stato utilizzato lo stesso sistema di reazione impiegato per il DEGDEE, al fine di mantenere condizioni operative comparabili. I test a energia solare sono stati eseguiti in un reattore cilindrico in Pyrex (ID = 5 cm, h = 10 cm, V = 200 mL) posizionato sotto un simulatore solare Ossila, operato a 100 mW/cm² ed emettente nell'intervallo 390-950 nm. La concentrazione iniziale di Triton X-100 era pari a 100 ppm. Tutti gli esperimenti sono stati condotti a temperatura ambiente sotto agitazione continua.

Per gli esperimenti di intrappolamento dei radicali, sono stati impiegati isopropanolo (1 mM), EDTA (1,37 mM) e cloroformio (0,0419 mM) come scavenger rispettivamente per •OH, h⁺ e •O₂⁻.

Le aliquote prelevate durante gli esperimenti di reazione sono state filtrate prima di determinare la concentrazione residua del tensioattivo e di identificare i prodotti di degradazione. L'assorbanza del Triton X-100 è stata misurata a 273 nm mediante uno spettrofotometro UV-Vis Duetta (Horiba Scientific).



Figura 5.7: Sistema di reazione

6 Risultati

In questo capitolo, sono riportati i risultati ottenuti dalle tecniche di caratterizzazione, successivamente all'elaborazione dei dati sperimentali.

Ogni materiale è stato analizzato sotto diversi aspetti, organizzando la trattazione in funzione della tecnica di caratterizzazione impiegata.

Nello specifico, le analisi strutturali e superficiali effettuate sono la diffrazione a raggi X, la microscopia a trasmissione elettronica ad effetto di campo (FE-SEM), la spettroscopia UV-vis, la spettroscopia a fotoluminescenza (PL) e il fisisorbimento di N₂.

In seguito, vengono riportati i risultati dei test catalitici, realizzati presso i laboratori dell'Università degli Studi di Salerno, al fine di valutare le prestazioni dei materiali sintetizzati.

6.1 Analisi XRD

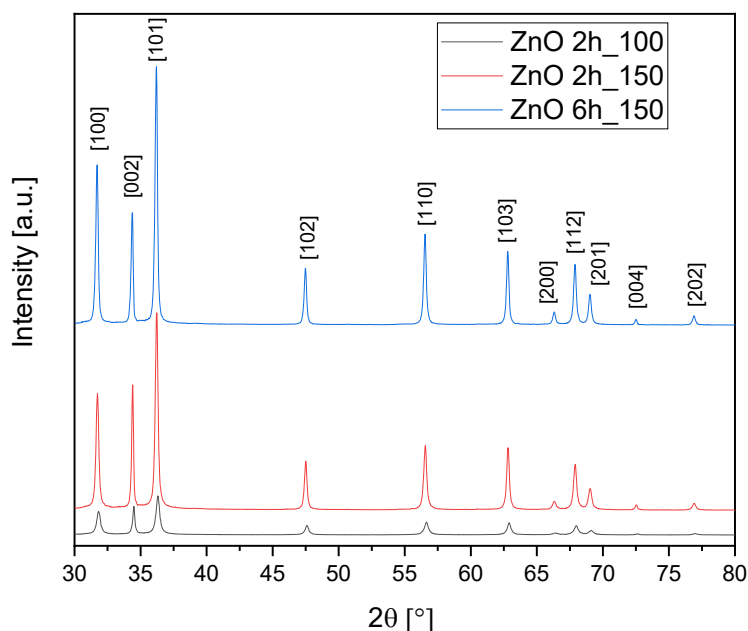


Figura 6.1: Spettri XRD dei campioni di ossido di zinco

I diffrattogrammi XRD dei tre campioni di ossido di zinco (Figura 6.1) mostrano le riflessioni caratteristiche della struttura esagonale di tipo wurtzite (scheda JCPDS n. 36-1451), con i picchi principali localizzati a $2\theta \approx 31,7^\circ$ (100), $34,4^\circ$ (002) e $36,2^\circ$ (101), riportati nel dettaglio in Tabella 6.1.

Tabella 6.1: Picchi di diffrazione dei campioni di ossido di zinco e dell'eterostruttura

Campione	(100) [°]	(002) [°]	(101) [°]
ZnO JCPDS n. 36-1451	31,77	34,42	36,25
ZnO 2h_100	31,82	34,48	36,30
ZnO 2h_150	31,73	34,39	36,21
ZnO 6h_150	31,69	34,35	36,18
ZnO/Fe-CeO ₂	31,76	34,42	36,25

Nei campioni analizzati, si osserva uno scostamento dei picchi di diffrazione rispetto ai valori della scheda JCPDS, che riflette una variazione dei parametri di cella. I valori dei parametri a,

b e c, calcolati tramite il software Unitcell, sono riportati in Tabella 6.2. Questo fenomeno evidenzia come anche piccole modifiche nei processi di sintesi possano influenzare la struttura cristallina.

Un altro aspetto analizzato è il grado di cristallinità dei materiali, valutata tramite l'intensità dei picchi e la loro larghezza a mezza altezza (FWHM). Passando dai campioni ZnO 2h_100 a ZnO 2h_150 e infine a ZnO 6h_150, si osserva un progressivo aumento dell'intensità dei picchi e un restringimento della FWHM, indicativi di un miglioramento complessivo della cristallinità. Questa tendenza è confermata dai valori della dimensione media dei cristalliti, calcolati mediante l'equazione di Scherrer sul piano (101), riportati in Tabella 6.2, che mostrano una crescita sistematica dei domini cristallini lungo la stessa serie.

I risultati dimostrano quindi che temperature idrotermali più elevate e tempi di reazione prolungati favoriscono lo sviluppo di cristalli di ZnO più grandi e ordinati.

Tabella 6.2: Calcolo dei parametri di cella e della dimensione media dei cristalliti per i campioni di ossido di zinco ed eterostruttura

Campione	Parametro di cella a=b [Å]	Parametro di cella c [Å]	Dimensione media dei cristalliti [nm]
ZnO JCPDS n. 36-1451	3,249	5,206	-
ZnO 2h_100	3,248	5,201	26
ZnO 2h_150	3,252	5,210	35
ZnO 6h_150	3,253	5,213	38
ZnO/Fe-CeO ₂	3,250	5,208	44

Un aspetto di particolare interesse riguarda le intensità relative dei picchi. Sebbene tutti i materiali cristallizzino nella medesima fase, si osservano significative differenze nelle intensità relative delle riflessioni (100), (002) e (101), indicative di differenti gradi di orientazione cristallografica preferenziale. Come discusso nel Paragrafo 3.1.1, nella struttura wurtzite ciascuna riflessione può essere associata a una specifica famiglia di piani cristallografici, caratterizzato da diversa natura chimica e differente energia superficiale (Figura 6.2).

In particolare:

- la riflessione (002) è associata ai piani basali $\{0001\}/\{0002\}$, paralleli all'asse *c* e correlati alle superfici polari;
- la riflessione (100) corrisponde ai piani prismatici non polari $\{10\bar{1}0\}$;
- la riflessione (101) è associata a piani semipolari $\{1\bar{0}11\}$.

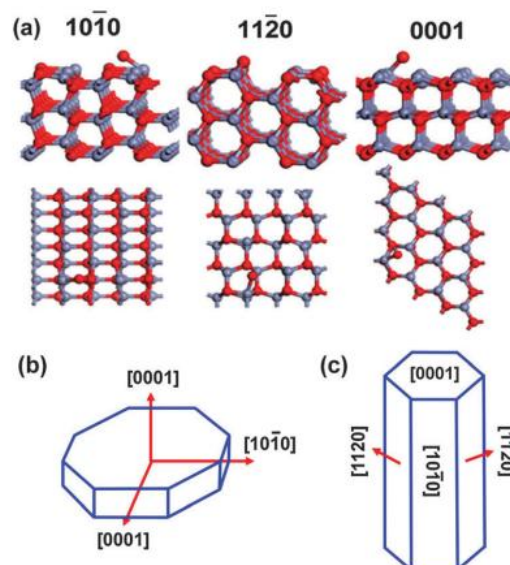


Figura 6.2: Rappresentazione dei piani cristallografici dell'ossido di zinco [95]

Pertanto, un incremento relativo dell'intensità del picco (002) suggerisce una crescita preferenziale perpendicolare all'asse c, tipica di morfologie anisotrope. Al contrario, un aumento dell'intensità del picco (100) indica una maggiore esposizione di superfici non polari prismatiche, poco reattive nell'ambito della fotocatalisi con crescita parallela all'asse c.

In particolare, la riflessione (002) a $2\theta = 34,4^\circ$, associata alle facce polari $\{0001\}/\{0002\}$, mostra variazioni di intensità significative tra i diversi campioni. Nei campioni ZnO 2h_100 e ZnO 2h_150, la riflessione (002) presenta un'intensità relativa maggiore rispetto al picco (100). Al contrario, nel campione ZnO 6h_150, il picco (100), corrispondente alle facce non polari $\{1010\}$ termodinamicamente più stabili, risulta più pronunciato.

È riportato in letteratura che tali differenze strutturali hanno un impatto diretto sulle reazioni fotocatalitiche. I campioni arricchiti in facce polari di tipo (002) mostrano prestazioni fotocatalitiche superiori. Numerosi studi di *facet engineering* su ZnO hanno dimostrato che i cristalli che espongono una maggiore frazione di superfici polari $\{0001\}$ presentano un'attività fotocatalitica significativamente più elevata rispetto a morfologie dominate da facce non polari, grazie a una più efficiente separazione spaziale delle coppie elettrone-lacuna fotogenerate e a una maggiore densità di siti reattivi superficiali [96], [97], [98]. La maggiore esposizione di superfici polari può inoltre favorire interazioni più forti con le molecole di tensioattivo e accelerare la formazione di specie reattive dell'ossigeno, migliorando così la cinetica di degradazione [98].

Jang et al. [96] hanno progettato strategie di sintesi mirate a modulare l'abbondanza relativa di facce polari e non polari, sfruttando l'anisotropia intrinseca delle velocità di crescita dello ZnO. In questo caso, il progressivo aumento dell'intensità relativa del picco (100) passando da ZnO 2h_100 a ZnO 6h_150 dimostra il ruolo cruciale dei parametri di sintesi nel processo idrotermale.

Come discusso nel paragrafo 4.1.5, il livello di crescita preferenziale in una direzione specifica può essere quantificato mediante il coefficiente di *texture* (TC), secondo la formula di Harris [77].

In questo caso, il coefficiente di texture è stato ricavato per i primi tre picchi più intensi in tutti i campioni di ZnO, considerando per il calcolo i primi nove picchi. Si pone però l'attenzione sulla faccia polare $\{0001\}$ discussa in precedenza. I valori ottenuti sono riportati nel dettaglio in Tabella 6.3. Sebbene ZnO 2h_100 presenti il valore di TC più elevato, la temperatura non è stata sufficiente per ottenere una cristallinità adeguata, mentre ZnO 6h_150 mostra una crescita preferenziale lungo la direzione (100).

Tabella 6.3: Calcolo del texture coefficient per i campioni di ossido di zinco ed eterostruttura

Campione	TC (100)	TC (200)	TC (101)
ZnO 2h_100	0,98	1,49	0,93
ZnO 2h_150	0,96	1,34	0,95
ZnO 6h_150	1,04	0,94	0,97
ZnO/Fe-CeO₂	0,91	1,42	0,94

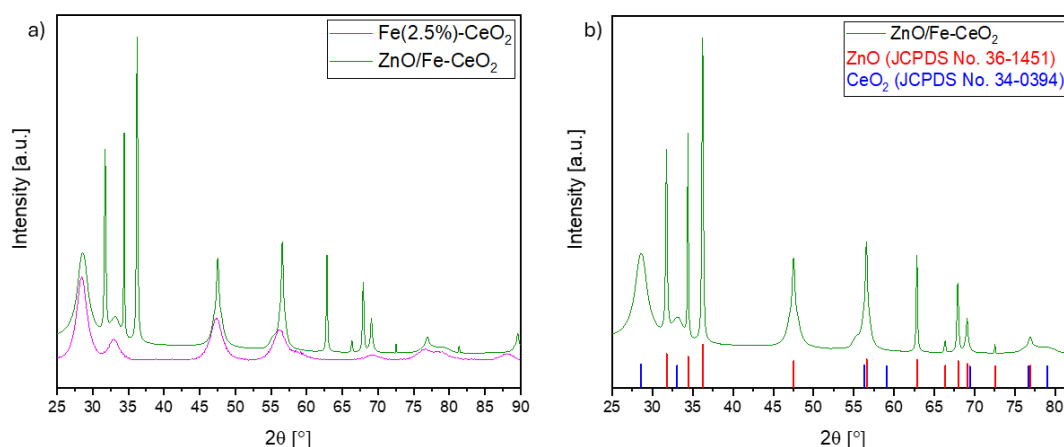


Figura 6.3: Spettri XRD di ferroceria ed eterostruttura

In Figura 6.3a, sono riportati i diffrattogramma XRD del campione Fe-CeO₂ e dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂, ottenuta tramite sintesi idrotermale dello ZnO in presenza di Fe(2.5%)-CeO₂ (rapporto in peso 50:50).

Lo spettro di Fe(2.5%)-CeO₂ è stato confrontato con la scheda JCPDS n. 34-0394, relativa alla ceria non dopata. L'analisi evidenzia la presenza delle riflessioni caratteristiche della fase di tipo fluorite di CeO₂. In particolare, risultano chiaramente distinguibili i primi tre picchi di maggiore intensità, localizzati ad angoli 2θ pari a 28,4°, 33,0° e 47,3° attribuibili rispettivamente ai piani cristallografici (111), (200) e (220). La corrispondenza tra le posizioni angolari dei picchi sperimentali e quelle riportate nella scheda di riferimento indica la corretta formazione della fase fluoritica della ceria e, dunque, la buona riuscita della procedura di sintesi. Inoltre, l'assenza di riflessioni secondarie riconducibili a ossidi di ferro cristallini suggerisce che il ferro sia efficacemente incorporato nella matrice della ceria, confermando l'avvenuto drogaggio del materiale.

Anche il diffrattogramma dell'eterostruttura è stata confrontato con le schede di riferimento JCPDS relative ai singoli componenti, ZnO e CeO₂. Una rappresentazione grafica del confronto è riportata in Figura 6.3b, dove lo spettro di diffrazione dell'eterostruttura viene sovrapposto alle schede standard delle rispettive fasi cristalline.

Le riflessioni caratteristiche della fase CeO₂ di tipo fluorite risultano chiaramente distinguibili, a conferma del mantenimento della struttura cristallina della ceria anche la formazione dell'eterostruttura.

Parallelamente, i picchi di diffrazione attribuibili a ZnO sono preservati e mostrano intensità relative strettamente confrontabili con quelle del campione ZnO 2h_150, indicando che la crescita idrotermale in presenza di Fe-CeO₂ non altera in modo significativo le caratteristiche strutturali della fase ossido di zinco.

A supporto di tali osservazioni, è stato calcolato il coefficiente di texture per il campione ZnO/Fe-CeO₂ e ottenendo un valore pari a 1,42.

Tale risultato suggerisce che l'introduzione di Fe-CeO₂ non modifica in maniera sostanziale né le caratteristiche cristallografiche né l'orientamento preferenziale della fase ZnO, preservando l'esposizione delle facce cristallografiche {0002}, osservata per il campione ZnO 2h_150.

I parametri reticolari della fase wurtzite di ZnO nell'eterostruttura sono riportati in Tabella 6.2. I valori della cella unitaria risultano comparabili a quelli dei campioni di ZnO tal quali, evidenziando che l'incorporazione di Fe-CeO₂ non induce una significativa distorsione del reticolo cristallino.

6.2 Microscopia FESEM

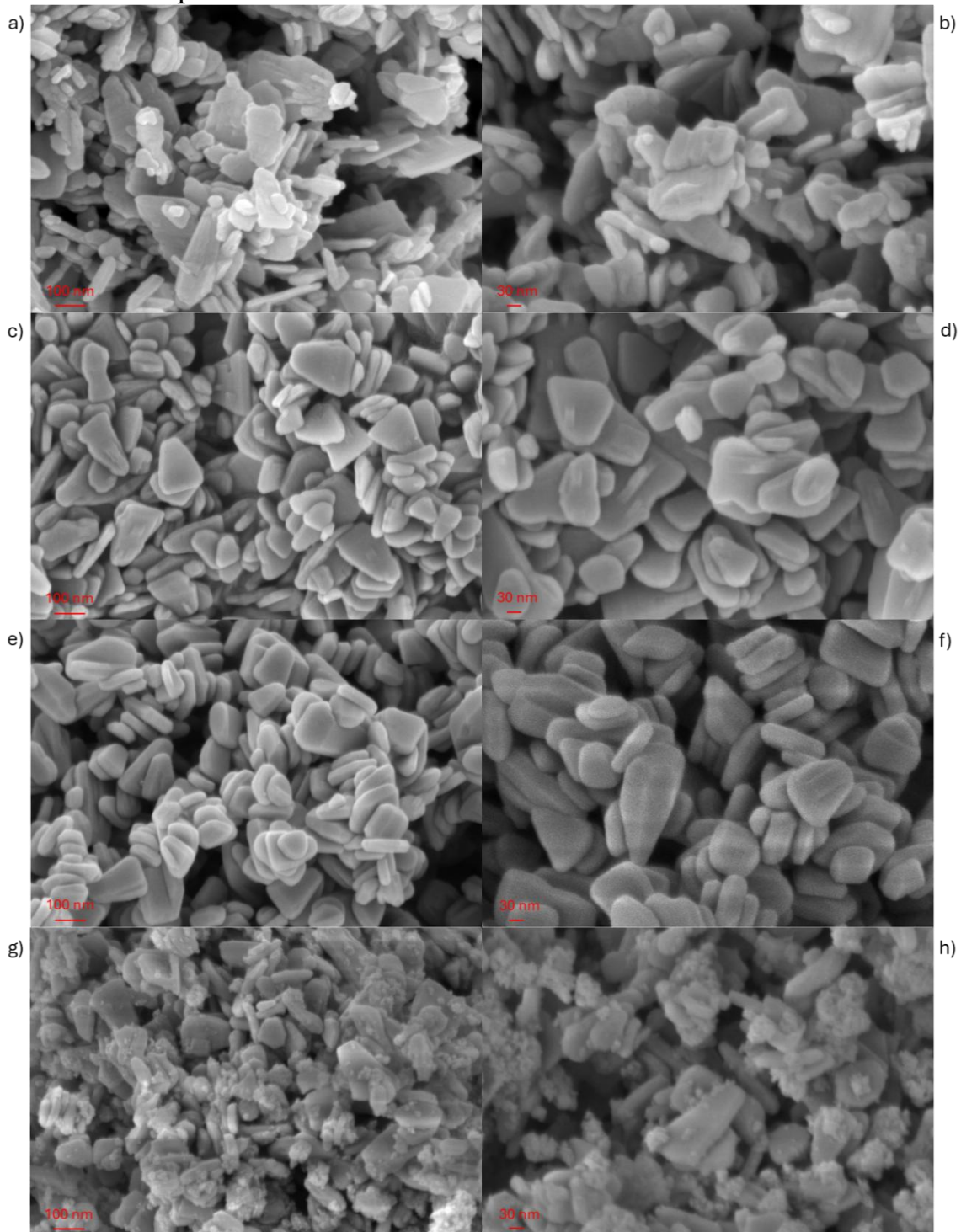


Figura 6.4: Immagini FESEM di a) ZnO 2h_100 200Kx, b) ZnO 2h_100 300Kx, c) ZnO 2h_150 200Kx, d) ZnO 2h_150 300Kx, e) ZnO 6h_150 200Kx, f) ZnO 6h_150 300Kx, g) ZnO/Fe-CeO₂ 200Kx, h) ZnO/Fe-CeO₂ 300Kx

Le micrografie SEM ad effetto di campo (Figura 6.4) mostrano la morfologia del campione di ZnO e dell'eterostruttura con due diversi ingrandimenti per apprezzare al meglio le somiglianze e le differenze nelle microstrutture. Essendo materiali semiconduttori, i campioni sono stati sottoposti a metallizzazione della superficie con uno “sputter” al fine di depositare 8 nm di platino (il tempo di “sputtering” è stato di 20 secondi).

Come si nota dalla Figura 6.4, tutti i campioni presentano una struttura attribuibile a nanoplates con alcune differenze.

ZnO 2h_100 presenta una morfologia con contorni irregolari e frastagliati, verosimilmente riconducibile a una temperatura di reazione non sufficientemente elevata da favorire una crescita cristallina completa e ben definita, con conseguente riduzione del grado di cristallinità. Al contrario, ZnO 2h_150 presenta un profilo più regolare, mentre ZnO 6h_150 evolve verso una struttura uniforme ed omogenea. La distinzione fondamentale risiede nella disposizione delle particelle: le facce polari (0002) tendono ad orientarsi in modo reciproco e coerente. Tale contatto interfacciale scherma i piani fotocataliticamente attivi, riducendone la superficie esposta. Questa disposizione è in accordo con lo spettro XRD, dove l'orientazione preferenziale dei cristalliti altera significativamente le intensità relative delle riflessioni (100), (002) e (101). Le micrografie del campione ZnO/Fe-CeO₂ evidenziano una forte somiglianza nella morfologia delle particelle di ZnO, che mostrano una struttura a nanoplates analoga a quella osservata per l'ossido di zinco sintetizzato nelle stesse condizioni sperimentali. Questo risultato indica che le caratteristiche morfologiche di ZnO 2h_150 risultano ben conservate anche nella formazione dell'eterostruttura.

Inoltre, all'interno del materiale sono distinguibili i domini di Fe(2.5%)-CeO₂, distribuiti sotto forma di aggregati eterogenei sui nanoplates di ossido di zinco.

6.3 Spettroscopia UV-Vis

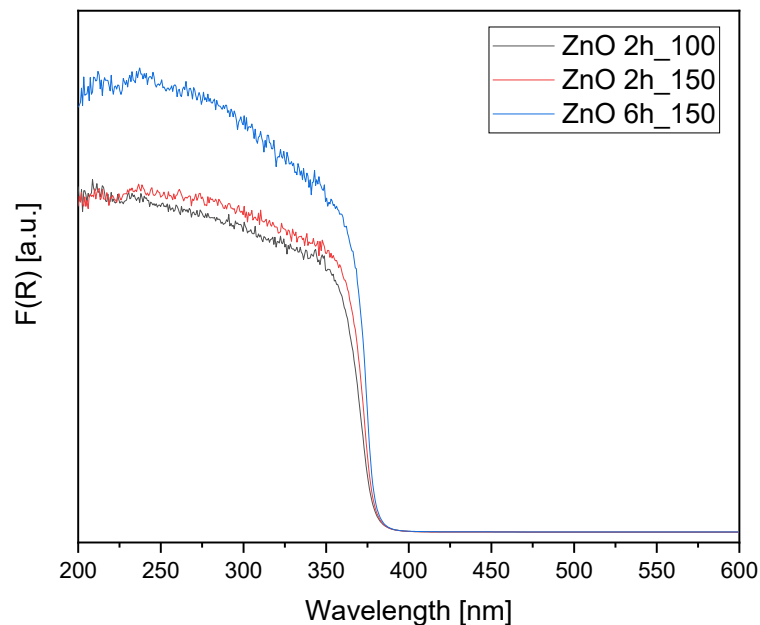


Figura 6.5: Spettri UV-vis dei campioni di ossido di zinco

Gli spettri di assorbimento UV-Vis dei catalizzatori a base di ossido di zinco sono riportati in Figura 6.5. Tutti i campioni mostrano una soglia di assorbimento al di sotto di 375 nm, attribuibile alla transizione elettronica ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) dalla banda di valenza alla banda di conduzione, corrispondente al band gap. Assumendo ZnO 2h_100 come riferimento, si osserva un leggero spostamento verso lunghezze d'onda maggiori delle soglie di assorbimento, imputabile alle differenti morfologie e alle dimensioni maggiori dei cristalliti, in accordo con quanto riportato in letteratura [99], [100], [101].

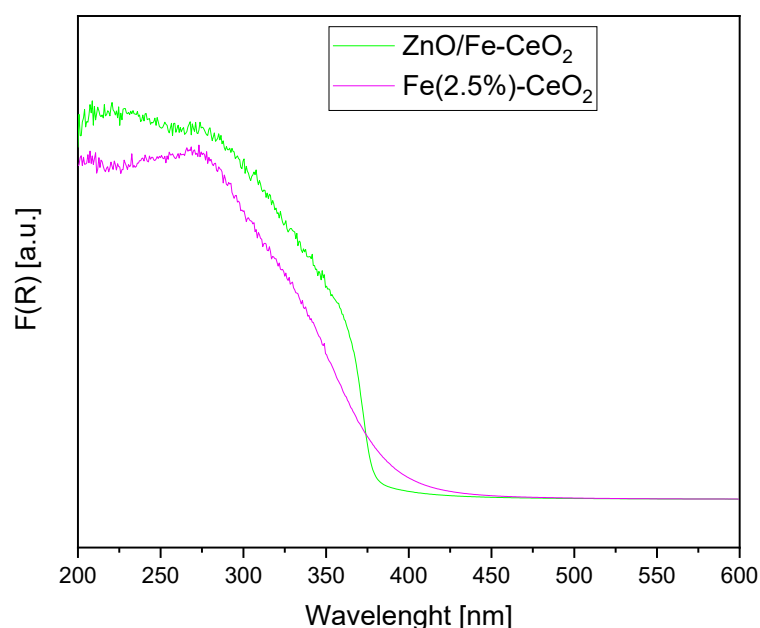


Figura 6.6: Spettri UV-vis dei campioni di ferro-ceria ed eterostruttura

La Figura 6.6 mostra gli spettri di assorbimento UV-Vis del campione Fe(2.5%)-CeO₂ e dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂.

Si osservano nello spettro tre bande distinte alle lunghezze d'onda di 209, 270 e 340 nm.

Tali contributi sono associati a specifiche transizioni elettroniche:

- la banda a 209-214 nm è oggetto di dibattito in letteratura. Liu et al. [102] attribuiscono il picco di assorbimento al trasferimento di carica tra O²⁻ e Ce³⁺, mentre Balestrieri et al. [103] affermano che è frutto della combinazione di due transizioni distinte, ovvero il trasferimento di carica elettronica da Ce³⁺ da 4f alla banda di conduzione 5d e la transizione elettronica (O_{2p}→Ce_{5d});
- il picco a 270 nm è stato attribuito alla transizione elettronica (O_{2p}→Ce_{4f}) [102];
- il picco a 340 nm è associato a transizioni interbanda, sebbene possa essere anche influenzato da effetti di confinamento quantistico legati alle dimensioni delle particelle [104].

Lo spettro UV-Vis dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂, riportata in Figura 6.6, presenta caratteristiche riconducibili ad entrambi i materiali. Dalle osservazioni effettuate sui singoli componenti dell'eterostruttura, è possibile individuare i loro contributi. In particolare, la banda di assorbimento a circa 375 nm è attribuibile all'ossido di zinco, mentre le altre due bande di assorbimento sono associate a Fe-CeO₂ e risultano leggermente spostate verso lunghezze d'onda maggiori e più strette rispetto al campione tal quale. Tale discostamento è stato osservato allo stesso modo da He et al. [105] nello spettro di assorbimento UV-Vis di un'eterostruttura composta da ZnO e CeO₂.

6.4 Band gap dei campioni

I band gap ottici dei catalizzatori a base di ZnO, di Fe(2.5%)-CeO₂ e dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ sono stati determinati mediante il metodo di Tauc, che prevede la rappresentazione di

$(F(R) \cdot h\nu)^x$ in funzione dell'energia del fotone ($h\nu$). L'esponente x è stato scelto in base alla natura della transizione elettronica: $x = 2$ per transizioni dirette e $x = 1/2$ per transizioni indirette. Entrambi i valori di E_g sono stati ricavati mediante il metodo della doppia tangente.

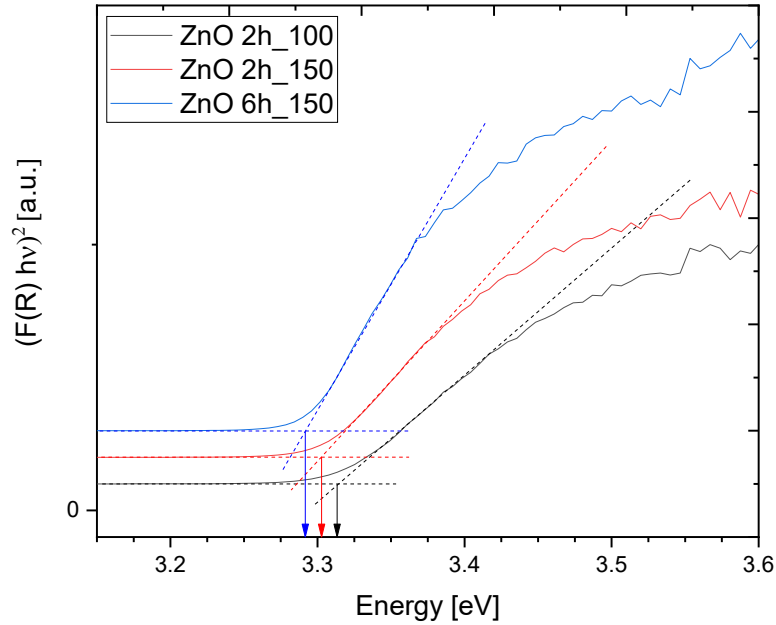


Figura 6.7: Grafici Tauc dei campioni di ossidi di zinco (band gap diretto)

Le nanoparticelle di ZnO presentano un band gap diretto di circa 3,3 eV. In questo caso (Figura 6.7), si osserva una correlazione tra il valore del band gap e la dimensione delle particelle: all'aumentare della dimensione, il band gap diminuisce, in accordo con quanto riportato in letteratura [100], [106].

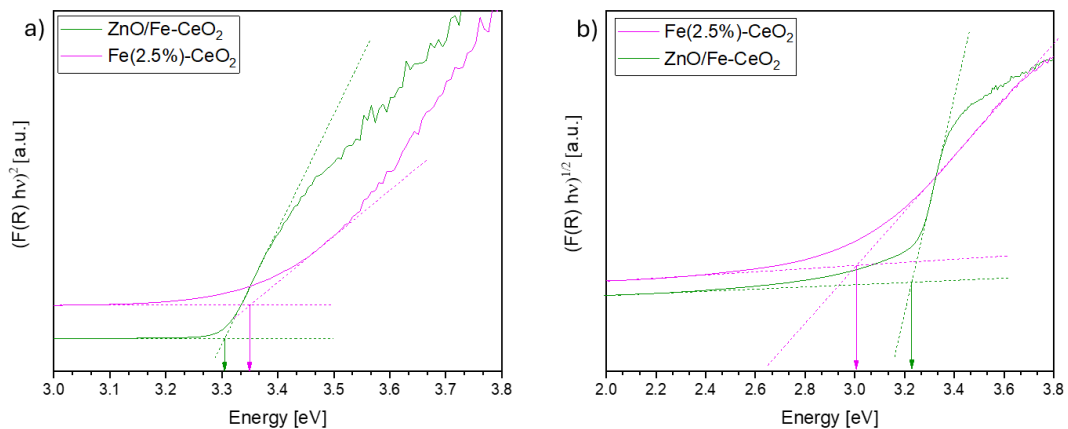


Figura 6.8: Grafici Tauc dei campioni di ferro-ceria ed eterostruttura a) band gap diretto, b) band gap indiretto

In accordo con la letteratura, che descrive i materiali a base di CeO_2 come caratterizzati da una duplice natura del band gap (diretto ed indiretto), la Figura 6.8 mostra i profili relativi ad entrambe le transizioni per il campione Fe-CeO₂ e per l'eterostruttura. Rispetto ai singoli componenti, l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ mostra un band gap diretto leggermente inferiore

rispetto a quello di Fe-CeO₂, mentre per la transizione indiretta si osserva un andamento opposto. È inoltre interessante notare che l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ possiede lo stesso band gap diretto dello ZnO non drogato sintetizzato nelle medesime condizioni di sintesi, come riportato da Cerrato et al. [73].

In Tabella 6.4, sono riportati in dettaglio i valori dei band gap di tutti i campioni suddividendoli in base al tipo di transizione.

Tabella 6.4: Tabella riassuntiva dei band gap di tutti i campioni

Campioni	Band gap diretto [eV]	Band gap indiretto [eV]
ZnO 2h 100	3,31	-
ZnO 2h 150	3,30	-
ZnO 6h 150	3,29	-
Fe(2.5%)-CeO₂	3,35	3,00
ZnO/Fe-CeO₂	3,30	3,22

6.5 Spettroscopia di Fotoluminescenza

La fotoluminescenza (PL) rappresenta uno strumento efficace per l'analisi dei materiali semiconduttori, in quanto consente di investigare la loro struttura elettronica, gli stati di difetto e le proprietà ottiche per correlare la loro risposta fotocatalitica.

Prima di discutere i risultati sperimentali ottenuti dalle misure di fotoluminescenza, è opportuno descrivere brevemente i principali contributi emissivi tipicamente osservati nell'ossido di zinco. La conoscenza delle emissioni caratteristiche dello ZnO consente infatti di interpretare correttamente gli spettri registrati e di correlare le bande osservate alla presenza di difetti strutturali e stati elettronici nel materiale.

Lo spettro di fotoluminescenza dello ZnO è tipicamente costituito da due contributi principali [44]:

- il primo contributo è dato dall'emissione prossima al limite di banda (*near-band-edge*, NBE), localizzata nella regione UV, che ha origine da processi di ricombinazione eccitonica e da altre transizioni che avvengono in prossimità del band gap;
- il secondo contributo è rappresentato dall'emissione a livelli profondi (*deep-level emission*, DLE), costituita da una banda ampia nella regione del visibile dovuta a ricombinazioni radiative che coinvolgono difetti intrinseci nei campioni di ossido di zinco. Tali livelli profondi corrispondono a stati energetici consentiti all'interno del bandgap del semiconduttore e le transizioni che li coinvolgono possono generare emissione nel range visibile dello spettro. L'ampiezza della banda osservata è generalmente attribuita alla sovrapposizione di contributi provenienti da differenti livelli profondi, associati a diversi centri di difetto, che possono dare origine a emissioni caratterizzate da picchi nel giallo, nel verde e nel blu e contribuire simultaneamente allo spettro complessivo.

L'intensità relativa e la forma spettrale delle bande NBE e DLE forniscono informazioni rilevanti sulla natura e concentrazione dei difetti presenti nel materiale [107].

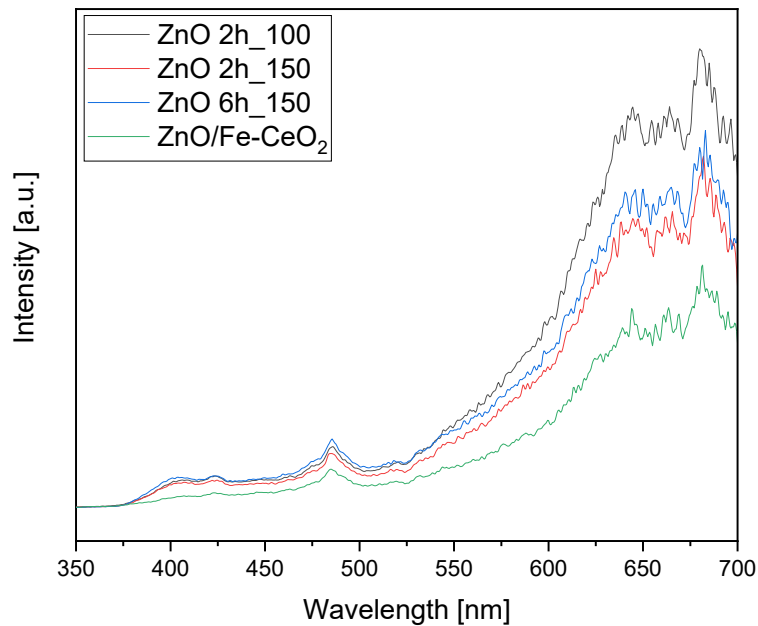


Figura 6.9: Spettri di fotoluminescenza dei campioni di ossido di zinco ed eterostruttura

Su questa base, gli spettri di fotoluminescenza dei campioni di ossido di zinco e dell'eterostruttura, riportati in Figura 6.9, consentono di valutare l'influenza delle diverse condizioni di sintesi sia sull'emissione eccitonica che sui percorsi di ricombinazione associati ai difetti intrinseci nei campioni di ZnO.

Per i campioni in esame, le emissioni viola, blu e verde (380-530 nm) risultano significativamente meno intense rispetto al contributo arancione-rosso (600-700 nm).

Tale andamento indica che il profilo di emissione è governato da processi di ricombinazione mediati da difetti intrinseci (DLE).

Osservando gli spettri dei campioni di ossido di zinco e dell'eterostruttura, si nota la presenza di una banda di emissione intorno a 400 nm può essere associata a processi di ricombinazione di eccitoni legati (*bound excitons*). Tali eccitoni si formano quando una coppia elettrone-lacuna viene intrappolata in specifici siti di difetto, dando luogo a un'energia di emissione leggermente inferiore rispetto a quella degli eccitoni liberi. Un contributo analogo può anche derivare da eccitoni localizzati in regioni caratterizzate da disordine strutturale, dove variazioni locali del potenziale determinano una riduzione dell'energia di emissione [108].

Entrambi i meccanismi sono compatibili con la banda osservata a 400 nm, che risulta poco intensa e leggermente spostata verso lunghezze d'onda maggiori rispetto all'emissione eccitonica libera, tipicamente intorno a 370-380 nm [34].

L'emissione viola-blu a 423 nm può essere attribuita alla transizione elettronica da un livello donatore superficiale associato a Zn_i neutro al massimo della banda di valenza [109].

L'emissione blu-verde a 485 nm può invece originare dalla ricombinazione radiativa di un elettrone dal livello donatore superficiale di Zn_i verso uno stato accettore correlato a V_{Zn} neutro [44].

Nella regione del visibile, gli spettri di fotoluminescenza mostrano un'intensa e ampia emissione arancione-rossa, con una coda che si estende verso la regione del giallo. Questa banda presenta tre componenti principali centrate approssimativamente a 644, 662 e 681 nm, mentre l'involuppo complessivo ha inizio intorno a 550 nm.

Le emissioni arancione-rosse nello ZnO sono spesso associate a livelli di difetto di tipo donatore, spesso associate a diverse tipologie di vacanze di ossigeno [110]. Tali difetti contribuiscono al carattere complessivamente di tipo n osservato nei campioni di ossido di zinco [111].

Tuttavia, l'origine delle diverse emissioni nel visibile associate ai difetti nello ZnO non è ancora completamente chiarita, e varie ipotesi rimangono oggetto di dibattito in letteratura [110], [112].

La luminescenza nella regione della luce visibile è stata infatti correlata a vari difetti intrinseci (descritti in dettaglio nel paragrafo 3.1.2), tra cui vacanze di ossigeno (V_O), antisiti di ossigeno (O_{Zn}), interstiziali di ossigeno (O_i), vacanze di zinco (V_{Zn}) e interstiziali di zinco (Zn_i) [113], [114].

La distribuzione relativa di tali difetti può quindi modulare le componenti spettrali della banda DLE, spiegando la marcata predominanza dell'emissione arancione-rossa osservata nei campioni analizzati.

Infine, è opportuno sottolineare che le intensità PL dei tre campioni non risultano equivalenti. Tra questi, l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ mostra l'intensità di emissione più bassa rispetto ai ZnO tal quali, attribuibile a un processo di ricombinazione radiativa più lento. Tale riduzione implica che la formazione di specie reattive dell'ossigeno risulta più efficiente.

6.6 Adsorbimento/desorbimento di N₂

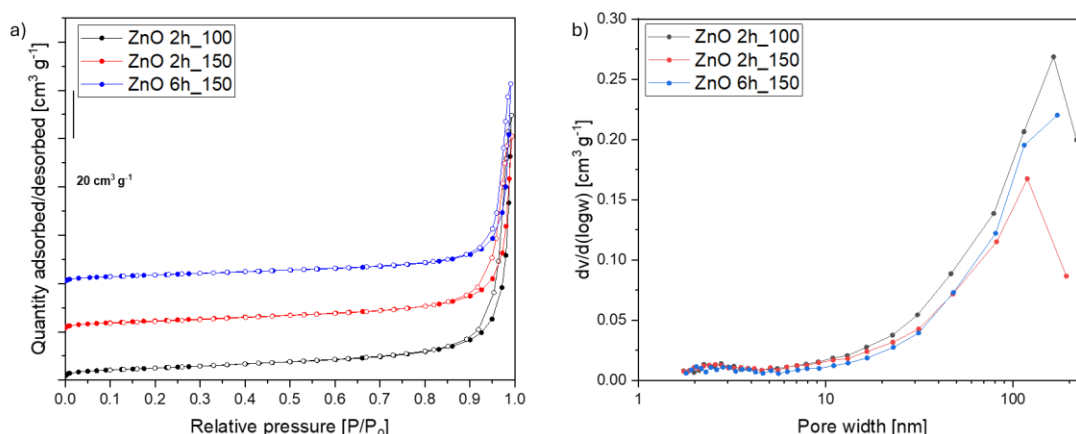


Figura 6.10: a) Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C dei campioni di ZnO. I rami di adsorbimento e desorbimento sono indicati rispettivamente con simboli pieni e vuoti. b) Distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) ottenuta dal ramo di adsorbimento dell'isoterma per i campioni di ZnO. Il grafico a) è stato traslato per chiarezza.

In Figura 6.10a, sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento dell'azoto per i campioni di ossido di zinco. Esse sono classificabili come isoterme di tipo II secondo il sistema IUPAC, tipiche di materiali non porosi o macroporosi con forti interazioni adsorbato-adsorbente a basse pressioni relative [81]. Si evidenzia che le curve in Figura 6.10a sono state traslate per una migliore visualizzazione della loro forma e delle loro caratteristiche. I campioni di ossido di zinco presentano aree superficiali specifiche comparabili, con un valore leggermente più elevato per ZnO 2h_100, pari a 18,2 m²/g, rispetto a ZnO 2h_150 e ZnO 6h_150, che mostrano valori di 16,8 e 13,4 m²/g rispettivamente (Tabella 6.5).

Inoltre, le isoterme mostrano una brusca crescita dell'adsorbimento a pressioni relative superiori a 0,9, attribuibile a fenomeni di condensazione capillare in meso- e macropori di natura prevalentemente interparticellare, originati dall'aggregazione delle nanoparticelle.

[115], [116]. Questo risultato è in accordo con quanto osservato nell'analisi della distribuzione delle distribuzioni dei pori secondo il modello BJH (Figura 6.10b), determinata sul ramo di adsorbimento. In particolare, le distribuzioni BJH dei campioni di ZnO risultano poco intense e piuttosto ampie, con un contributo prevalente nella regione compresa tra circa 30 e 170 nm, indicando una porosità dominata da spazi interparticellari piuttosto che da pori intrinseci ben definiti.

In Tabella 6.5, sono inoltre riportati i volumi totali dei pori dei campioni di ossido di zinco, calcolati sul ramo di adsorbimento delle isoterme a pressione relativa pari a 0,9, valore immediatamente precedente alla risalita della curva e alla comparsa del ciclo di isteresi. Si osserva una lieve diminuzione del volume dei pori passando dal campione ZnO 2h_100 (0,025 cm³/g), fino ad arrivare ai campioni ZnO 2h_150 (0,022 cm³/g) e ZnO 6h_150 (0,018 cm³/g), che presentano valori progressivamente inferiori.

L'evoluzione della porosità tra i campioni di ossido di zinco è coerente con le caratteristiche microstrutturali osservate mediante analisi FESEM. In particolare, i campioni sottoposti a trattamento termico a 150 °C presentano particelle con una morfologia più uniforme e bordi regolari; questo aspetto può favorire un impaccamento più denso e, di conseguenza, determinare un volume di pori inferiore. Al contrario, il campione trattato a 100 °C mostra particelle con morfologie più eterogenee e bordi irregolari, che possono determinare uno spazio interparticellare più pronunciato. In questo contesto, il campione ZnO 6h_150 mostra una distribuzione dei pori leggermente spostata verso diametri inferiori, coerentemente con il maggiore grado di aggregazione osservato al FESEM.

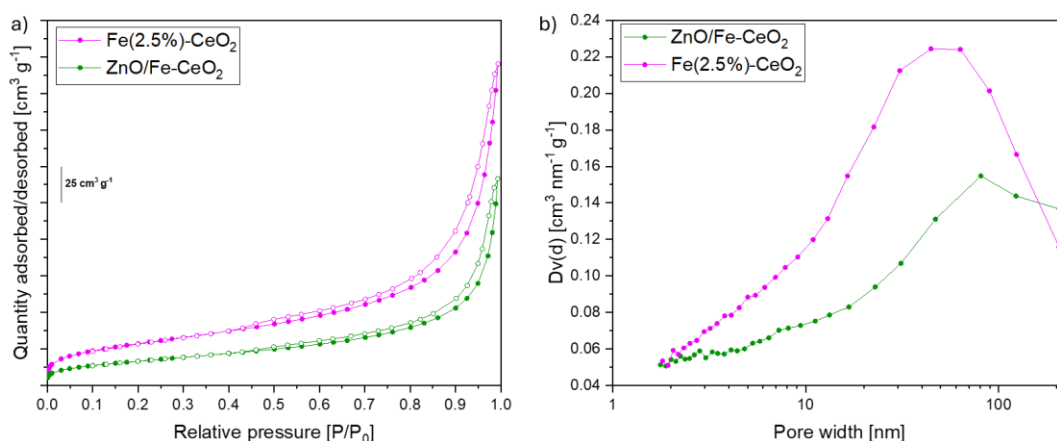


Figura 6.11: a) Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C di ferro ceria ed eterostruttura. I rami di adsorbimento e desorbimento sono indicati rispettivamente con simboli pieni e vuoti. b) Distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) ottenuta dal ramo di desorbimento dell'isoterma per ferro ceria ed eterostruttura

In Figura 6.11a, sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento dell'azoto per i campioni di ferroceria e dell'eterostruttura. Anche questi campioni presentano isoterme di tipo II secondo la classificazione IUPAC [81]. Le aree superficiali specifiche di Fe(2.5%)-CeO₂ e ZnO/Fe-CeO₂, riportate in Tabella 6.5, risultano pari a 103,2 e 60,8 m²/g, rispettivamente.

La forma dell'isoterma e del ciclo d'isteresi nei due campioni è molto simile. Infatti, in entrambi i casi, l'inizio del ciclo di isteresi si osserva a pressioni relative intorno a 0,4, a differenza di quanto rilevato per i campioni di ossido di zinco. Tale comportamento è compatibile con la presenza di un ciclo di isteresi di tipo H3 secondo la classificazione IUPAC, tipicamente associato ad aggregati non rigidi di particelle e a sistemi in cui la porosità è costituita da vuoti interparticellari e macropori non completamente riempiti dal condensato. In questi sistemi, il ramo di desorbimento può essere influenzato da fenomeni di cavitazione [81].

L'analisi della distribuzione delle dimensioni dei pori mediante il metodo BJH è stata pertanto condotta considerando il ramo di adsorbimento, in quanto il ramo di desorbimento mostrava un contributo artificiale nella regione dei mesopori (intorno a 4 nm), non rappresentativo della reale struttura porosa dei materiali. Le distribuzioni BJH ottenute (Figura 6.11b) risultano ampie e localizzate prevalentemente nella regione dei mesopori e dei macropori interparticellari (circa 30–100 nm), indicando che la struttura porosa è governata principalmente da fenomeni di aggregazione e dalla disposizione spaziale delle particelle.

Il campione Fe(2.5%)-CeO₂ presenta una distribuzione più intensa su tutto l'intervallo di dimensioni e un volume totale dei pori significativamente più elevato (0,141 cm³/g), mentre l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ mostra una distribuzione meno pronunciata e un volume inferiore (0,081 cm³/g). Questo comportamento suggerisce che la formazione dell'eterostruttura comporti una riorganizzazione della struttura porosa del materiale, con una riduzione dei vuoti più piccoli e una struttura complessivamente più compatta.

Tabella 6.5: Area superficiale e volume dei pori di tutti i campioni sintetizzati

Campioni	Area superficiale specifica (m ² /g)	Volume totale dei pori (cm ³ /g)
ZnO 2h_100	18,2	0,025
ZnO 2h_150	16,8	0,022
ZnO 6h_150	13,4	0,018
Fe(2.5%)-CeO ₂	103,2	0,141
ZnO/Fe-CeO ₂	60,8	0,081

6.7 Test di fotodegradazione UV sul DEGDEE

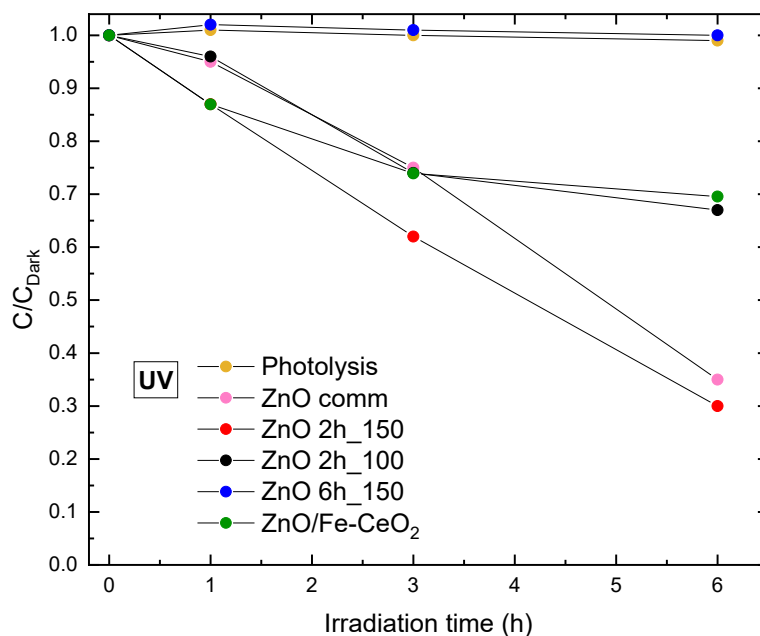


Figura 6.12: Degradazione fotocatalitica del DEGDEE sotto radiazione UV usando i campioni di ZnO sintetizzati, l'eterostruttura e il riferimento commerciale

In Figura 6.12, sono riportate le prestazioni fotocatalitiche dei campioni di ZnO sintetizzati, del riferimento commerciale dell'ossido di zinco (denominato ZnO comm) e dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ nei confronti del DEGDEE sotto irraggiamento UV.

Nella stessa figura è inoltre riportato il risultato della prova di fotolisi di controllo, condotta irradiando la soluzione contenente il tensioattivo in assenza di qualsiasi fotocatalizzatore, mantenendo invariate le altre condizioni sperimentali, descritte nel dettaglio nel capitolo dedicato alla procedura sperimentale. Lo scopo della prova è valutare l'eventuale degradazione del DEGDEE dovuta esclusivamente all'azione della radiazione UV ed escludere possibili contributi di degradazione puramente fotochimici.

La fotolisi di controllo evidenzia una degradazione trascurabile del DEGDEE nello stesso intervallo di tempo, confermando che la rimozione osservata è esclusivamente guidata da processi fotocatalitici e non dalla fotolisi diretta.

Confrontando inizialmente solo i campioni di ossido di zinco, si osserva che le condizioni di sintesi idrotermale svolgono un ruolo determinante nelle attività fotocatalitiche.

In particolare, dopo 6 ore di irraggiamento UV, il campione ZnO 2h_150 mostra l'efficienza di degradazione più elevata, avvicinandosi al 70%. Il secondo campione più efficiente è il riferimento commerciale, che raggiunge dopo 6 ore una degradazione del 60%. ZnO 2h_100 presenta un'attività intermedia (circa il 35-40%), mentre ZnO 6h_150 non mostra prestazioni catalitiche apprezzabili nelle stesse condizioni.

Queste tendenze possono essere razionalizzate alla luce delle caratteristiche strutturali, morfologiche ed ottiche dei campioni.

Il campione ZnO 2h_150 combina una cristallinità ben sviluppata con una morfologia uniforme a nanoplates e una crescita preferenziale lungo il piano (002) (Figura 6.1), favorendo l'esposizione di facce polari molto reattive. Tale configurazione strutturale è ulteriormente supportata dalla minore intensità della fotoluminescenza (Figura 6.9), che indica una ridotta ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna. Quest'ultima condizione risulta essenziale per sostenere la formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) sulla superficie del catalizzatore. Il campione ZnO 2h_100 presenta una cristallinità inferiore e una maggiore concentrazione di stati di difetto profondi. Tale condizione, confermata da uno spettro di fotoluminescenza più intenso e ampio (Figura 6.9), favorisce percorsi di ricombinazione non radiativa, limitando la generazione di ROS e, di conseguenza, sopprimendo l'efficienza fotocatalitica. Inoltre, la marcata disattivazione osservata per il campione ZnO 2h_100 può essere attribuita alla fotocorrosione indotta dalla radiazione UV. In questo processo, le lacune fotogenerate ossidano il reticolo del semiconduttore, promuovendo la dissoluzione del catalizzatore in ioni Zn²⁺ e il conseguente degrado superficiale. Tale fenomeno è particolarmente favorito nei materiali a base di ZnO caratterizzati da un'elevata densità di difetti reticolari e da un debole ordine strutturale, nei quali domini ricchi di vacanze di ossigeno e scarsamente cristallini facilitano l'intrappolamento delle lacune e l'ossidazione del reticolo. Ciò compromette sia la fotostabilità che l'attività fotocatalitica [117], [118], [119], [120], [121].

A conferma di quanto detto, studi di ingegneria dei difetti mostrano in modo coerente che il miglioramento della cristallinità e la riduzione della densità dei difetti conducono a prestazioni fotocatalitiche più elevate e stabili [119], [121], [122], [123].

Sebbene ZnO 6h_150 presenti un'elevata cristallinità, la sua crescita preferenziale lungo il piano non polare (100), unita alla ridotta abbondanza di difetti superficiali funzionali, determina una minore densità di siti attivi e una limitata efficienza di separazione delle cariche, spiegando plausibilmente l'assenza di attività fotocatalitica osservata.

In linea con quanto riportato in letteratura, diverse evidenze sperimentali forniscono una solida base di confronto per le tendenze delineate:

- Jang et al. [96] hanno dimostrato che i nanocristalli di ZnO arricchiti di piani polari {0001} presentano prestazioni fotocatalitiche superiori, correlando direttamente l'esposizione delle superfici polari con cinetiche di reazione accelerate.
- Baillard et al. [97] hanno riportato una degradazione fotoindotta del metilarancio significativamente potenziata in presenza di piani polari preferenzialmente esposti, attribuendo tale miglioramento a una maggiore generazione di specie reattive dell'ossigeno.
- Huang et al. [98] hanno evidenziato come la separazione spaziale dei portatori fotogenerati tra piani polari {0001} e non polari {10-10} migliori sensibilmente la degradazione fotocatalitica della rodamina B sotto irraggiamento UV, stabilendo un collegamento diretto tra anisotropia dei piani ed efficienza fotocatalitica.

Nel loro insieme, questi risultati rafforzano l'interpretazione secondo cui le prestazioni superiori di ZnO 2h_150 derivano dall'effetto combinato di una maggiore esposizione dei piani polari e di una ridotta ricombinazione elettrone-lacuna, fornendo una configurazione strutturale ed elettronica intrinsecamente favorevole all'ossidazione del tensioattivo DEGDEE mediata da specie reattive dell'ossigeno.

In Figura 6.12 è riportata anche la degradazione fotocatalitica del DEGDEE sotto irraggiamento UV ottenuta utilizzando l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂. Sebbene l'eterostruttura mantenga la fase cristallina e l'orientazione preferenziale dello ZnO, esso non supera le prestazioni del campione ZnO 2h_150, raggiungendo una degradazione di circa il 30% dopo 6 h, rispetto a circa il 70% osservato per il campione ZnO 2h_150. Questo risultato suggerisce che la formazione dell'eterostruttura non migliora, e può anzi parzialmente sopprimere, l'attività intrinseca dello ZnO sotto irraggiamento UV.

Nonostante la letteratura non riporti studi su sistemi ZnO/CeO₂ contenenti carichi di ceria così elevati, la minore efficienza dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ può essere attribuita a diversi fattori critici legati all'abbondanza della fase CeO₂:

- L'elevata frazione di ceria può agire come agente diluente della fase fotoattiva (ZnO), riducendo drasticamente la densità superficiale dei siti attivi.
- L'interfaccia tra i due ossidi potrebbe introdurre difetti o stati trappola che fungono da centri di ricombinazione non radiativa per le coppie elettrone-lacuna, come suggerito dalla sensibile diminuzione dell'intensità di fotoluminescenza (Figura 6.12).

Inoltre, le immagini FESEM dell'eterostruttura (Figura 6.4) mostrano che i domini di Fe(2.5%)-CeO₂ mascherano parzialmente i piani polari di ZnO 2h_150, che sono principalmente responsabili della sua elevata attività fotocatalitica sotto irraggiamento UV. L'ostruzione di tali piani di ZnO limita la generazione di specie reattive dell'ossigeno nonostante un adeguato assorbimento della radiazione UV. Sebbene manchino riscontri diretti per concentrazioni così elevate di CeO₂, effetti deleteri simili sono documentati in letteratura per altri compositi a base di ossidi metallici, dove un'eccessiva copertura della fase attiva inibisce il processo fotocatalitico. A titolo di esempio, nei compositi ZnO/CeO₂ a basso contenuto di CeO₂, l'attività ottimale è generalmente osservata per rapporti Zn/Ce prossimi a 4:1 [124].

6.8 Test di mineralizzazione (TOC) UV sul DEGDEE

L'analisi del Total Organic Carbon (TOC) è stata impiegata per valutare il grado di mineralizzazione del DEGDEE durante il processo di degradazione fotocatalitica. A differenza delle tecniche che monitorano esclusivamente la diminuzione della concentrazione del

contaminante o la scomparsa del composto iniziale, il TOC fornisce un'informazione diretta sulla quantità totale di carbonio organico disciolto presente nel sistema.

Nel contesto dei processi di fotocatalisi, una riduzione della concentrazione del contaminante non implica necessariamente la sua completa mineralizzazione, potendo verificarsi la formazione di intermedi organici parzialmente ossidati. Pertanto, l'analisi TOC rappresenta uno strumento fondamentale per distinguere tra semplice trasformazione molecolare e ossidazione completa fino a CO_2 [125].

Il confronto tra le analisi degradative e analisi TOC permette di fornire indicazioni aggiuntive sull'efficienza complessiva del sistema, in termini di grado di mineralizzazione del contaminante.

In Figura 6.13, sono riportati i risultati di questa analisi nei confronti del DEGDEE utilizzando come fotocatalizzatori gli stessi usati per le analisi di fotodegradazione, ovvero ZnO commerciale, ZnO 2h_100, ZnO 2h_150, ZnO 6h_150 e l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂.

Da questa analisi emerge che ZnO commerciale, ZnO 2h_100 e ZnO/Fe-CeO₂ raggiungano un'efficiente mineralizzazione (rispettivamente di circa 8%, 7% e 9%), mentre ZnO 2h_150 e ZnO 6h_150 risultano inattivi per la mineralizzazione del DEGDEE.

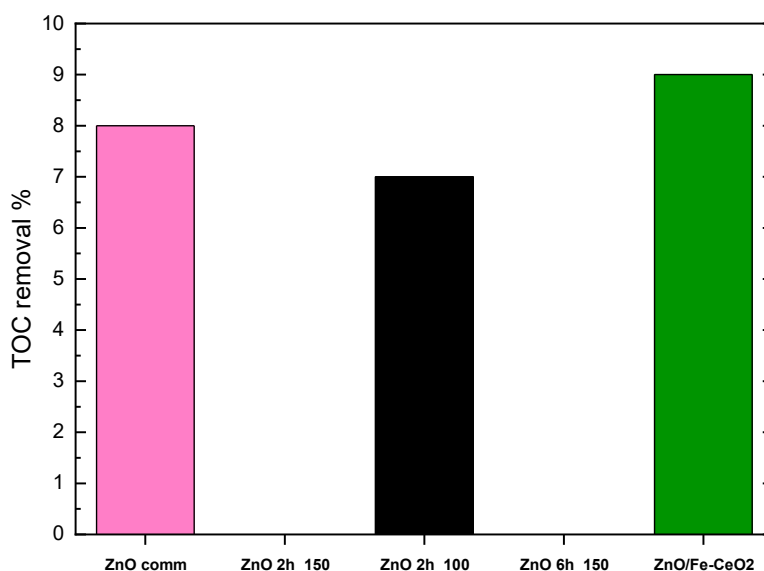


Figura 6.13: Mineralizzazione fotocatalitica del DEGDEE in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento UV usando ZnO commerciale, i campioni di ossido di zinco sintetizzati e l'eterostruttura

Per quanto riguarda il comportamento dei campioni di ZnO, i risultati indicano che una rimozione efficace del TOC del DEGDEE non dipenda esclusivamente dalla capacità di generare specie reattive dell'ossigeno (ROS), ma richieda specifiche caratteristiche strutturali e superficiali in grado di sostenere percorsi ossidativi profondi.

Tale interpretazione trova riscontro in letteratura, dove è stato dimostrato che l'esposizione preferenziale di piani {0001} e la modulazione della densità di vacanze di ossigeno migliorano significativamente l'efficienza di mineralizzazione. In particolare:

- Yang et al. [126] hanno osservato una mineralizzazione del fenolo marcatamente più elevata (62,4%) utilizzando ZnO a morfologia discoidale arricchito in piani polari, rispetto a ZnO a nanorods dominato da piani non polari, in un sistema UV-O₃/ZnO.

- Lee et al. [127] hanno attribuito l'elevata capacità di mineralizzazione di nanopolveri di ZnO altamente cristalline alla loro microstruttura ottimizzata e alla specifica chimica dei difetti.

In generale, l'ingegneria dei difetti e il miglioramento della separazione delle cariche sono fattori critici per favorire l'ossidazione completa del substrato piuttosto che una sua semplice trasformazione in intermedi parziali [128].

Nella discussione dei risultati, è necessario distinguere l'origine della mineralizzazione osservata per ZnO 2h_100 e per ZnO commerciale.

ZnO 2h_100 conserva un'elevata densità di stati di difetto profondi, che promuove un'intensa formazione di ROS nelle fasi iniziali dell'irraggiamento. Sebbene la cristallinità sia limitata, la reattività superficiale è sufficiente a innescare una mineralizzazione parziale. Tuttavia, le stesse caratteristiche strutturali rendono il materiale altamente suscettibile alla fotocorrosione UV-indotta, portando a una rapida degradazione del reticolo e a una perdita di attività nel tempo, come discusso in precedenza. La sua capacità di mineralizzazione deriva pertanto da un'elevata reattività iniziale associata a una scarsa fotostabilità.

Al contrario, l'efficienza dello ZnO commerciale è legata alla sua superiore cristallinità [129] e alla minore densità di difetti profondi. Queste proprietà conferiscono al catalizzatore una maggiore fotostabilità, permettendogli di mantenere la funzione ossidativa e di progredire verso stadi di ossidazione più profondi durante l'intera reazione. Questo comportamento è coerente con la letteratura, che attribuisce a ZnO altamente cristallini [130] e poveri di difetti profondi [122] una migliore fotostabilità e prestazioni fotocatalitiche prolungate, nonché una maggiore efficacia nel sostenere percorsi ossidativi completi.

L'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂, pur presentando un'efficienza di degradazione non particolarmente spiccata (circa 30%), dimostra una capacità di mineralizzazione superiore in termini relativi. Con un valore di TOC del 9%, il rapporto tra carbonio mineralizzato e carbonio degradato è pari al 30%, un dato nettamente superiore allo ZnO commerciale (12%), a ZnO 2h_100 (13%) e a ZnO 2h_150 (0%), come riportato in Tabella 6.6.

Questo contrasto indica che, sebbene l'eterostruttura inneschi un numero inferiore di eventi degradativi totali, essa favorisce percorsi ossidativi più profondi. Il composito, quindi, sembra più efficace nel convertire il DEGDEE direttamente in CO₂, limitando l'accumulo di intermedi parzialmente ossidati.

Tabella 6.6: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione UV nei confronti del DEGDEE per i campioni analizzati

Campione	%C degradato (%D)	%C mineralizzato (%M)	Rapporto (%M)/(%D)
ZnO comm	60%	8%	12%
ZnO 2h_100	40%	7%	13%
ZnO 2h_150	70%	0%	0%
ZnO 6h_150	0%	0%	0%
ZnO/Fe-CeO₂	30%	9%	30%

Alla luce di questi risultati, la selezione di ZnO 2h_150 come componente dell'eterostruttura sintetizzata, è motivata esclusivamente dalla sua superiore capacità di fotodegradazione rispetto agli altri materiali, a fronte di una mineralizzazione essenzialmente assente. Questo materiale è stato infatti scelto proprio per la sua efficacia nel promuovere una efficiente frammentazione ossidazione del DEGDEE, rendendolo il candidato più idoneo per essere accoppiato con la ferroceria.

In particolare, la strategia è stata progettare un'eterostruttura complementare in cui:

- ZnO 2h_150 fornisce un'efficiente ossidazione iniziale e degradazione rapida del DEGDEE.
- Fe(2.5%)-CeO₂ modula la dinamica dei portatori di carica e favorisce stadi ossidativi più profondi, superando i limiti dello ZnO tal quale, in termini di rimozione TOC.

Questa ripartizione dei ruoli consente di combinare un'elevata reattività iniziale con una maggiore efficacia nella mineralizzazione complessiva del DEGDEE.

6.9 Test di fotodegradazione solare sul DEGDEE

Prima di valutare le prestazioni fotocatalitiche dell'eterostruttura sotto irraggiamento solare simulato, è stato necessario analizzare preliminarmente l'attività intrinseca dell'ossido di cerio drogato con ferro sotto irraggiamento nella regione del visibile. Come evidenziato dai diagrammi di Tauc (Figura 6.8), Fe(2.5%)-CeO₂ presenta un band gap indiretto di circa 3.0 eV, leggermente inferiore rispetto a quello comunemente riportato per il CeO₂ non drogato (tipicamente ~3.1-3.3 eV) [131]. Tale riduzione del band gap è attribuibile all'introduzione di stati elettronici indotti dal Fe all'interno della banda proibita, che estendono il bordo di assorbimento nella regione del visibile [132].

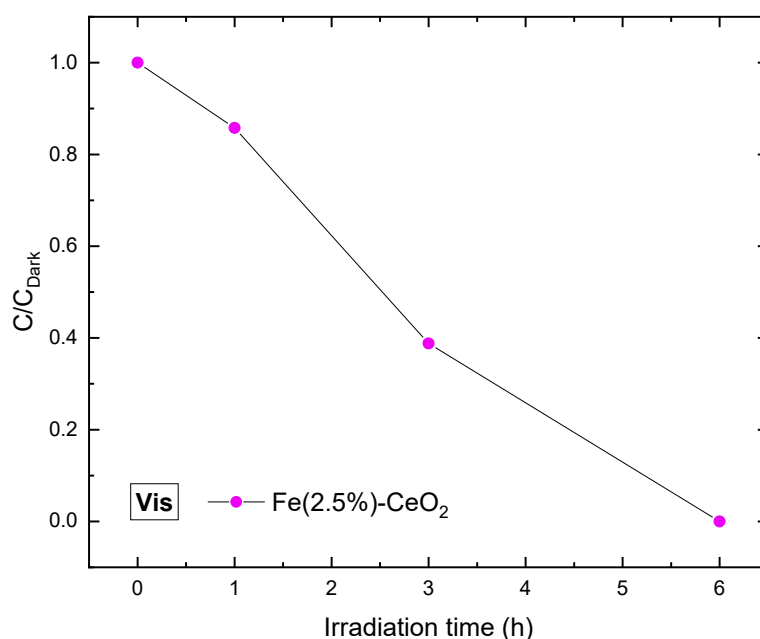


Figura 6.14: Degradazione fotocatalitica del DEGDEE sotto irraggiamento solare simulato usando la ferroceria

La degradazione fotocatalitica del tensioattivo DEGDEE sotto irraggiamento visibile è mostrata in Figura 6.14. Il campione Fe(2.5%)-CeO₂ mostra una diminuzione continua della concentrazione del DEGDEE, raggiungendo una degradazione pressoché completa dopo sei ore di irraggiamento.

L'attività fotocatalitica della ferro-ceria può pertanto essere attribuita a diverse caratteristiche sinergiche:

- la presenza di stati 3d del ferro introdotti all'interno del band gap del CeO₂, che consentono un efficiente assorbimento della luce visibile [132], [133], [134];

- una maggiore concentrazione di vacanze di ossigeno, che accelera il trasferimento di carica e riduce la ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna [135], [136], [137];
- la maggiore flessibilità redox Ce^{3+}/Ce^{4+} associata a tali difetti, che favorisce la formazione di specie reattive dell'ossigeno e incrementa le prestazioni fotocatalitiche [138], [139].

Nonostante abbia raggiunto una completa degradazione del tensioattivo in esame, la ferroceria mostra una rimozione TOC trascurabile.

Sulla base delle evidenze discusse nei paragrafi precedenti e tenendo conto dei ruoli complementari di ZnO 2h_150 e Fe(2.5%)-CeO₂ all'interno dell'eterostruttura nel guidare rispettivamente la degradazione e la mineralizzazione, il comportamento fotocatalitico dell'eterostruttura è stato successivamente valutato utilizzando un tensioattivo non ionico strutturalmente più complesso, Triton X-100. Le prove sono state condotte sia sotto irraggiamento UV che solare simulato, con l'obiettivo di verificare se l'eterostruttura fosse in grado di mantenere gli effetti sinergici osservati nel caso del DEGDEE anche per tensioattivi etossilati di maggiori dimensioni.

6.10 Test di fotodegradazione UV e solare sul Triton X-100

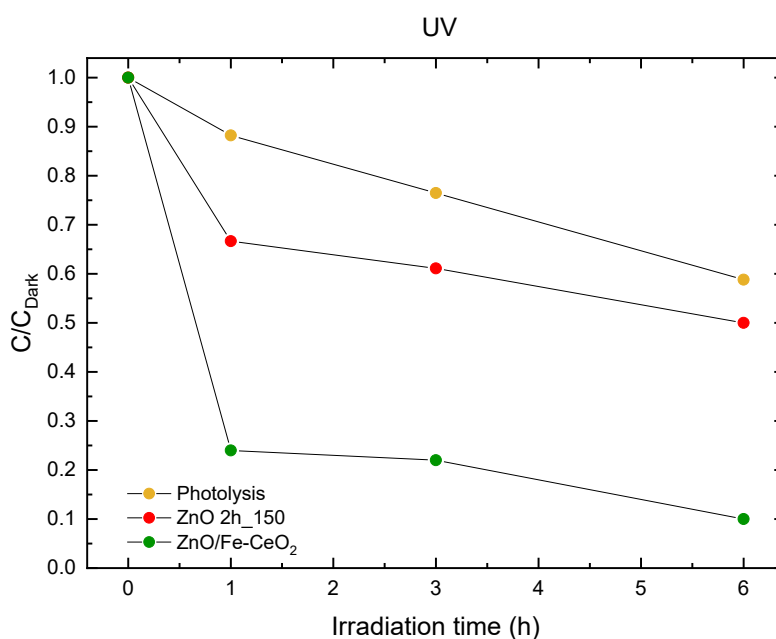


Figura 6.15: Degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sotto irraggiamento UV usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO₂

La Figura 6.15 riporta la degradazione fotocatalitica del Triton X-100 utilizzando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO₂ sotto irraggiamento UV insieme alla prova di fotolisi di controllo in assenza di fotocatalizzatori, con il fine di valutare la fotosensibilità intrinseca del tensioattivo.

La prova di fotolisi evidenzia una degradazione parziale anche in assenza di fotocatalizzatori, mostrando la fotosensibilità del Triton X-100 nei confronti della luce UV. In particolare, si osserva una degradazione pari al 42% dopo sei ore di irraggiamento UV.

In presenza di fotocatalizzatori, l'efficienza di degradazione risulta amplificata. Dopo sei ore di irraggiamento, ZnO 2h_150 raggiunge una degradazione del 50%, mentre l'eterostruttura mostra un'efficienza nettamente superiore, pari al 90%.

L'elevata efficienza osservata sotto irraggiamento UV è coerente con la spiccata capacità ossidativa dello ZnO, che promuove la degradazione del tensioattivo attraverso la generazione di cariche indotta dai raggi UV e la formazione di radicali $\bullet\text{OH}$, come ampiamente riportato in letteratura per i fotocatalizzatori a base di ZnO [140], [141]. La presenza dei domini di Fe-CeO₂ non ostacola questo processo e contribuisce a mantenere un'elevata attività facilitando la separazione delle cariche all'interfaccia.

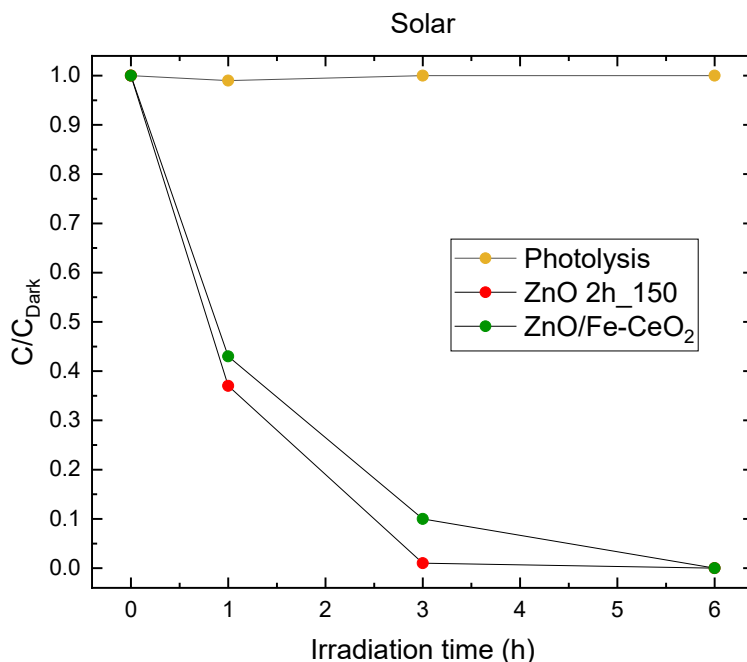


Figura 6.16: Degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sotto irraggiamento solare simulato usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO₂

La Figura 6.16 mostra la degradazione fotocatalitica del Triton X-100 utilizzando lo ZnO 2h_150 e l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ sotto irraggiamento solare simulato e come nel caso precedente, i test di fotolisi in assenza di fotocatalizzatori.

La prova di fotolisi non evidenzia alcuna degradazione misurabile, indicando che non avviene decomposizione fotochimica diretta in assenza di un catalizzatore.

Invece, sia in presenza di ZnO 2h_150 che di ZnO/Fe-CeO₂, si raggiunge completa degradazione del Triton X-100 dopo sei ore di irraggiamento solare simulato. Si sottolinea che la cinetica dell'ossido di zinco tal quale è leggermente più rapida nelle prime ore di esposizione rispetto all'eterostruttura.

Le ottime prestazioni dell'eterostruttura sotto irraggiamento solare simulato riflettono il contributo di entrambi i componenti. Mentre lo ZnO viene attivato dalla frazione UV dello spettro solare, Fe-CeO₂, caratterizzato da un band gap ridotto, estende la risposta alla luce verso la regione del vicino visibile, consentendo un'ulteriore fotoattivazione in condizioni spettrali più ampie. Di conseguenza, l'eterostruttura opera attraverso un meccanismo di attivazione combinato, mantenendo un'elevata efficienza di degradazione sia sotto irraggiamento UV che solare.

Complessivamente, questi risultati confermano che l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ mantiene la forte capacità di ossidazione indotta dai raggi UV dello ZnO, beneficiando al contempo della risposta spettrale estesa introdotta da Fe-CeO₂. Ciò garantisce un'efficace degradazione del Triton X-100 in condizioni di irraggiamento più vicine a quelle reali di trattamento delle acque.

6.11 Test di mineralizzazione (TOC) UV e solare sul Triton X-100

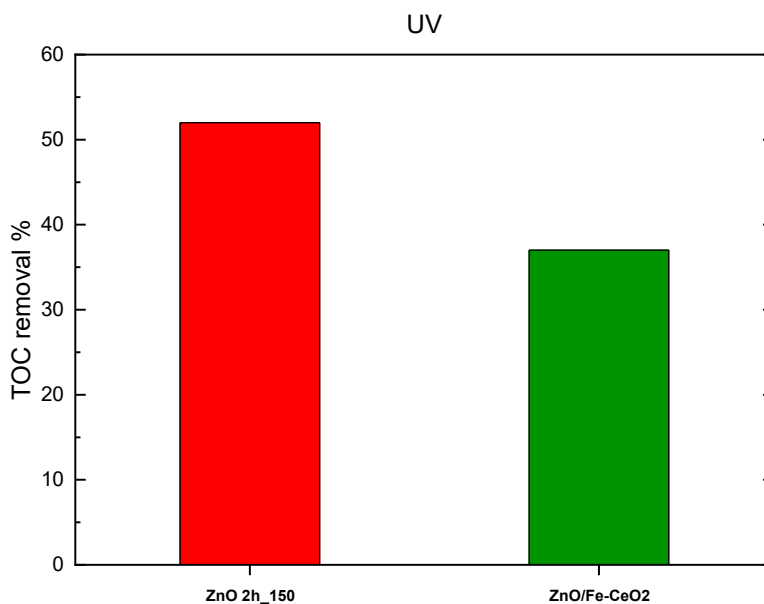


Figura 6.17: Mineralizzazione fotocatalitica del Triton X-100 in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento UV usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO₂

La Figura 6.17 riporta la mineralizzazione del Triton X-100, espressa in termini di rimozione TOC, dopo 6 ore di irraggiamento UV in presenza di ZnO 2h_150 e di ZnO/Fe-CeO₂. Il campione ZnO 2h_150 mostra un grado di mineralizzazione pari al 52%, mentre l'eterostruttura raggiunge una mineralizzazione del 37%.

Il rapporto tra il carbonio mineralizzato e carbonio degradato è mostrato in Tabella 6.7:

- nel caso di ZnO 2h_150, il rapporto raggiunge un valore del 100%, indicando che la maggior parte della molecola di partenza rimossa viene convertita in prodotti mineralizzati.
- Nel caso dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂, il rapporto è pari al 42%, suggerendo che, nonostante la degradazione sia altamente efficiente, una frazione del carbonio rimane sotto forma di intermedi parzialmente ossidati dopo 6 ore.

Tabella 6.7: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione UV nei confronti del Triton X-100 per i campioni analizzati

Campione	%C degradato (%D)	%C mineralizzato (%M)	Rapporto (%M)/(%D)
ZnO 2h_150	50%	52%	100%
ZnO/Fe-CeO ₂	90%	37%	42%

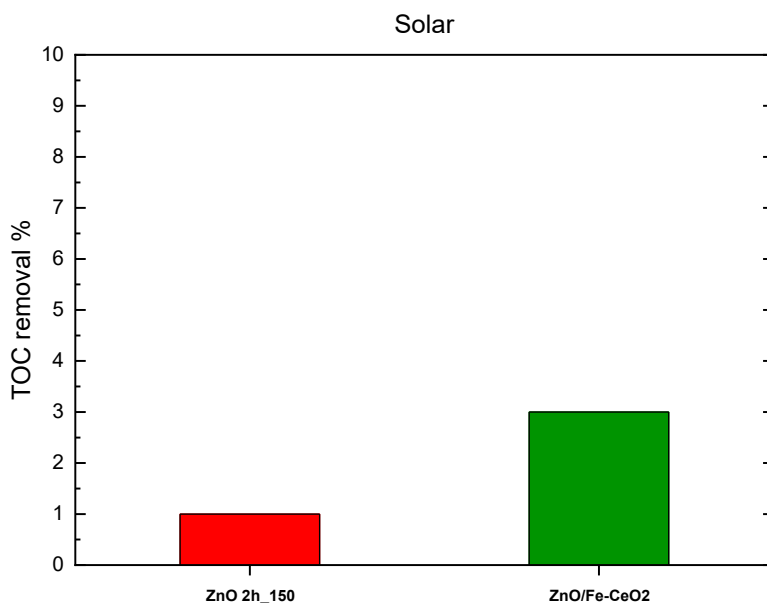


Figura 6.18: Mineralizzazione fotocatalitica del Triton X-100 in termini di rimozione TOC dopo 6 ore di irraggiamento solare simulato usando ZnO 2h_150 e ZnO/Fe-CeO₂

In Figura 6.18, è riportata la mineralizzazione del Triton X-100, espressa in termini di rimozione TOC, dopo 6 ore di irraggiamento solare simulato in presenza di ZnO 2h_150 e di ZnO/Fe-CeO₂.

Sebbene sia lo ZnO 2h_150 che l'eterostruttura raggiungano la completa degradazione del Triton X-100 entro 6 ore (Figura 6.16), la mineralizzazione rimane limitata.

Il campione ZnO 2h_150 mostra una rimozione del TOC di circa l'1%, corrispondente a un rapporto mineralizzazione/degradazione di circa l'1%, mentre l'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ raggiunge circa il 3%, corrispondente a un rapporto di circa il 3%. Questi risultati sono riportati in Tabella 6.8.

Nonostante questi valori assoluti rimangano bassi in condizioni solari, il più elevato rapporto mineralizzazione/degradazione dell'eterostruttura indica che la presenza di Fe-CeO₂ promuove percorsi ossidativi comparativamente più profondi sotto un irraggiamento spettrale più ampio.

Tabella 6.8: Risultati delle prove di degradazione, di mineralizzazione e il loro rapporto sotto radiazione solare simulata nei confronti del Triton X-100 per i campioni analizzati

Campione	%C degradato (%D)	%C mineralizzato (%M)	Rapporto (%M)/(%D)
ZnO 2h 150	100%	1%	1%
ZnO/Fe-CeO₂	100%	3%	3%

6.12 Confronto tra DEGDEE e Triton X-100 nell'attività catalitica

Le diverse tendenze di degradazione e mineralizzazione osservate per il DEGDEE e il Triton X-100 sotto irraggiamento UV possono essere in parte interpretate alla luce del loro diverso comportamento di adsorbimento sui campioni analizzati.

I dati di adsorbimento in condizioni di buio sono riportati in Tabella 6.9. Si osserva una diversa capacità di adsorbimento tra i due tensioattivi per uno stesso campione: ZnO 2h_150 presenta un adsorbimento trascurabile pari al 2% nei confronti del DEGDEE, mentre per il Triton X-100 si registrano valori più elevati pari al 10%. Un andamento analogo si riscontra per il campione ZnO/Fe-CeO₂ dove l'adsorbimento del DEGDEE rimane limitato, pari al 2%, mentre quello del Triton X-100 aumenta in modo significativo, raggiungendo il 20%. In generale, l'adsorbimento del DEGDEE per tutti i campioni riportati in Tabella risulta inferiore rispetto a quello del Triton X-100. Sebbene tali valori siano complessivamente moderati, essi indicano una maggiore affinità superficiale del Triton X-100 rispetto al DEGDEE.

Tabella 6.9: Percentuale di DEGDEE e Triton X-100 adsorbito ai differenti campioni in condizioni di buio

Campione	Tensioattivo adsorbito al buio (%)	
	DEGDEE	Triton-X 100
ZnO comm	1	8
ZnO 2h 150	2	10
ZnO 2h 100	3	12
ZnO 6h 150	1	7
Fe(2.5%)-CeO ₂	2	14
ZnO/Fe-CeO ₂	2	20

Questa differenza può essere ricondotta alle strutture molecolari dei due tensioattivi, descritte nel Paragrafo 1.3:

- Il Triton X-100 presenta un anello aromatico legato ad una porzione idrofobica stericamente ingombrante. Tali caratteristiche potrebbero favorire interazioni interfacciali più intense con le superfici dell'ossido di zinco, in particolare con i piani polari {0001}, noti per la maggiore reattività [142].
- Il DEGDEE è un etere alifatico lineare di piccole dimensioni, privo di gruppi aromatici. Questo può tradursi in un adsorbimento più debole e in un contatto meno efficace con le superfici dei campioni.

Sotto irraggiamento UV, una più forte interazione substrato-superficie potrebbe facilitare il trasferimento di lacune all'interfaccia e rendere più efficiente l'attacco ossidativo, contribuendo potenzialmente al più elevato rapporto tra carbonio mineralizzato e degradato osservato per il Triton X-100 sul campione ZnO 2h_150.

Per quanto riguarda il DEGDEE, il suo limitato adsorbimento può favorire il rapido desorbimento in soluzione di intermedi parzialmente ossidati, riducendo così l'entità della mineralizzazione successiva.

In questo contesto, la presenza di Fe-CeO₂ nell'eterostruttura sembra modificare la dinamica del trasferimento di carica interfacciale e promuovere percorsi ossidativi più profondi, consentendo una mineralizzazione misurabile che non si osserva per ZnO tal quale.

Comportamenti simili, dipendenti dall'adsorbimento, nella foto-ossidazione di composti aromatici rispetto a quelli alifatici sono stati ampiamente riportati per fotocatalizzatori a base di ossidi [143], [143], [144], [145].

Sotto irraggiamento solare simulato, tuttavia, sia lo ZnO 2h_150 che l'eterostruttura conducono alla completa degradazione del Triton X-100 entro 6 ore, nonostante le loro diverse capacità di

adsorbimento. Questo comportamento suggerisce che, per il Triton X-100, la degradazione sotto luce solare non sia strettamente governata dalla forza dell'adsorbimento.

Invece, una volta che il sistema fotocatalitico si attiva, (attraverso la risposta agli UV dello ZnO e l'assorbimento nel vicino visibile del Fe-CeO₂), la generazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) appare sufficiente a sostenere una rapida scissione ossidativa della molecola di partenza. Gli esperimenti con scavenger di radicali eseguiti sotto irraggiamento solare simulato, che saranno discussi esaurientemente nel paragrafo successivo, indicano che le lacune fotogenerate (h⁺) rappresentano le specie reattive dominanti, a supporto dell'ipotesi che i processi ossidativi nel bulk contribuiscano significativamente alla cinetica di degradazione in queste condizioni. In questo scenario, l'adsorbimento può influenzare l'efficienza della mineralizzazione, ma non sembra essere il fattore determinante per la degradazione complessiva sotto irraggiamento solare.

Pertanto, sebbene le differenze nell'adsorbimento contribuiscano probabilmente al distinto comportamento di mineralizzazione osservato sotto irraggiamento UV, l'efficacia di entrambi i catalizzatori sotto luce solare indica che l'ossidazione mediata dai ROS nella fase bulk gioca un ruolo chiave nel controllo della degradazione del Triton X-100.

6.13 Test di intrappolamento dei radicali usando molecole scavenger

Gli esperimenti di intrappolamento dei radicali mediante l'impiego di molecole scavenger sono comunemente utilizzati per chiarire il ruolo delle diverse specie reattive dell'ossigeno (ROS) e delle lacune fotogenerate nei processi fotocatalitici. L'aggiunta selettiva di scavenger consente infatti di inibire specifiche specie reattive e di valutare il loro contributo al meccanismo di degradazione attraverso il confronto delle cinetiche ottenute in loro assenza e presenza.

Al fine di identificare le principali specie ROS coinvolte nella degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sul fotocatalizzatore ZnO/Fe-CeO₂, sono stati pertanto condotti esperimenti di intrappolamento radicalico utilizzando molecole scavenger selettive.

In particolare, IPA, EDTA e cloroformio sono stati aggiunti a 100 mL della soluzione acquosa di Triton X-100 per neutralizzare rispettivamente i radicali ossidrilici (•OH), le lacune fotogenerate (h⁺) e i radicali superossido (•O₂⁻) prodotti sotto irraggiamento [146], [147].

Come mostrato in Figura 6.19, la presenza di tutti gli scavenger ha determinato una riduzione dell'efficienza fotocatalitica rispetto al sistema privo di scavenger, confermando che più specie reattive partecipano al processo di degradazione.

Tuttavia, l'entità dell'inibizione risulta fortemente dipendente dalla natura dello scavenger utilizzato:

- L'aggiunta di EDTA ha causato la soppressione più marcata della degradazione del Triton X-100, con circa l'80% della concentrazione iniziale ancora presente dopo 6 ore di irraggiamento, a fronte di una degradazione quasi completa osservata in assenza di scavenger. Questo risultato indica che le lacune fotogenerate (h⁺) svolgono un ruolo predominante nel meccanismo di ossidazione e rappresentano verosimilmente la specie reattiva primaria responsabile della degradazione del tensioattivo.
- L'aggiunta di cloroformio ha anch'essa comportato una significativa riduzione dell'attività fotocatalitica, suggerendo che i radicali superossido (•O₂⁻) contribuiscono al processo di degradazione, sebbene in misura inferiore rispetto alle lacune.
- La presenza di IPA ha determinato una diminuzione più moderata dell'efficienza di degradazione, indicando il coinvolgimento dei radicali ossidrilici (•OH), che tuttavia non sembrano costituire la via ossidativa principale.

Nel complesso, questi risultati indicano che la degradazione fotocatalitica del Triton X-100 sull'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ è prevalentemente governata da processi di ossidazione diretta mediati dalle lacune fotogenerate, con contributi secondari associati ai radicali •O₂⁻ e •OH.

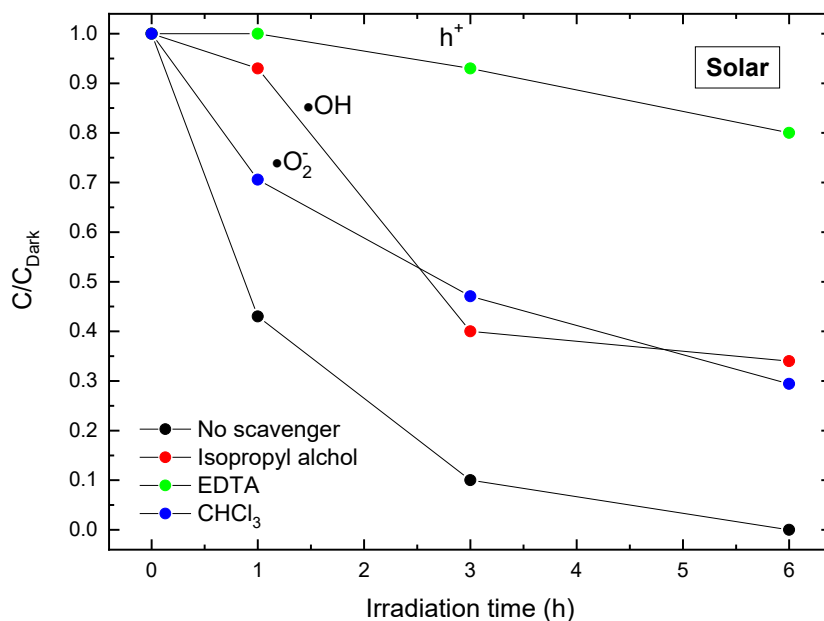


Figura 6.19: Cinetiche di degradazione fotocatalitica del Triton X-100 usando ZnO/Fe-CeO₂ sotto irraggiamento solare simulato in presenza di molecole scavenger

6.14 Struttura a bande di ZnO/Fe-CeO₂ mediante Mulliken

Per supportare il meccanismo di degradazione fotocatalitica del Triton X-100 proposto nel paragrafo precedente, è stata stimata la struttura elettronica a bande di ZnO 2h_150 e Fe-CeO₂ mediante l'approccio basato sull'elettronegatività di Mulliken. Questo metodo consente di stimare il potenziale della banda di conduzione e della banda di valenza rispetto all'elettrodo normale a idrogeno (NHE) a partire dall'elettronegatività assoluta del semiconduttore e dal valore del band gap. L'approccio di Mulliken è ampiamente utilizzato in letteratura per descrivere l'allineamento delle bande nei sistemi fotocatalitici eterostrutturati, in quanto permette di ottenere una stima semplice ma efficace delle posizioni energetiche dei livelli elettronici coinvolti nei processi di trasferimento di carica [148].

Il potenziale del minimo della banda di conduzione (E_{CB}) è stato calcolato secondo:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g$$

Dove:

- X è l'elettronegatività assoluta del semiconduttore (5,89 eV per ZnO [149] e 5,56 eV per CeO₂ [150]);
- E_e è l'energia degli elettroni liberi sulla scala dell'idrogeno (circa 4,5 eV);
- E_g è l'energia del band gap dei fotocatalizzatori.

Per i valori di band gap utilizzati nei calcoli, è stato considerato il band gap diretto per ZnO 2h_150, in accordo con la sua natura di semiconduttore diretto, mentre per Fe-CeO₂ è stato utilizzato il band gap indiretto, in conformità con l'analisi dei diagrammi di Tauc presentati rispettivamente in Figura 6.7 e Figura 6.8 e con i valori riportati in Tabella 6.4.

Il potenziale del massimo della banda di valenza (E_{VB}) è stato quindi determinato mediante:

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g$$

Si sottolinea che questo approccio fornisce una stima approssimativa delle posizioni dei bordi di banda rispetto all'elettrodo normale a idrogeno (NHE), assumendo condizioni di banda piatta e trascurando possibili effetti di piegatura delle bande all'interfaccia.

I valori calcolati, riassunti in Tabella 6.10 e rappresentati graficamente in Figura 6.20, sono stati utilizzati per proporre il possibile meccanismo di fotocatalisi sotto irraggiamento solare.

Tabella 6.10: Valori delle bande dei materiali sintetizzati rispetto all'elettrodo normale a idrogeno

Fotocatalizzatore	Band gap (E_g) (eV)	E_{CB} (V vs NHE)	E_{VB} (V vs NHE)
ZnO 2h_150	3,30	-0,36	2,94
Fe(2.5%)-CeO ₂	3,00	-0,31	2,69

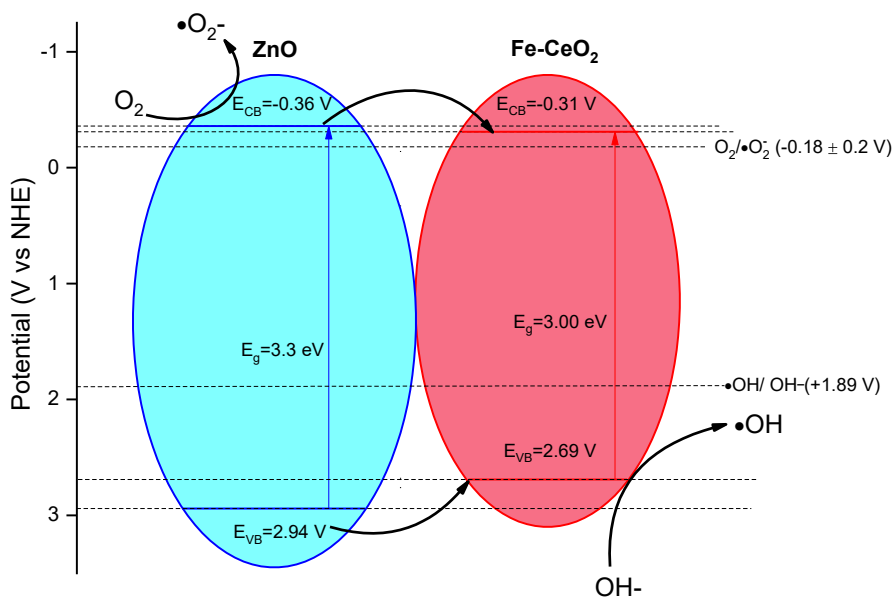


Figura 6.20: Struttura elettronica a bande dell'eterostruttura con rappresentazione della generazione dei ROS sotto irraggiamento solare

In questa configurazione, la banda di conduzione ($E_{CB} = -0,31$ V vs NHE) e la banda di valenza ($E_{VB} = 2,69$ V vs NHE) di Fe-CeO₂ risultano energeticamente collocate all'interno delle corrispondenti bande dello ZnO ($E_{CB} = -0,36$ V; $E_{VB} = 2,94$ V vs NHE), favorendo la migrazione di elettroni e lacune fotogenerate dallo ZnO verso Fe-CeO₂ e il loro parziale confinamento in quest'ultima fase [151].

Il confronto con i potenziali redox rilevanti chiarisce la fattibilità termodinamica della formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS).

I potenziali della banda di conduzione sia dello ZnO (-0,36 V vs NHE) sia del Fe-CeO₂ (-0,31 V vs NHE) sono più negativi del potenziale redox O₂/•O₂⁻ (-0,18 V vs NHE), indicando che gli elettroni fotogenerati in entrambi i semiconduttori sono in grado di ridurre l'ossigeno disciolto formando radicali superossido.

Dal lato ossidativo, i potenziali della banda di valenza dello ZnO (2,94 V vs NHE) e del Fe-CeO₂ (2,69 V vs NHE) sono significativamente più positivi del potenziale redox •OH/OH⁻ (1,89 V vs NHE), dimostrando che le lacune in entrambi i materiali possiedono sufficiente potere ossidante per generare radicali ossidrilici a partire da gruppi ossidrilici superficiali o specie OH⁻.

Tuttavia, gli esperimenti con scavenger condotti sotto irraggiamento solare simulato (vide supra) hanno dimostrato che le lacune fotogenerate sono le principali specie reattive responsabili della degradazione del Triton X-100. Questa evidenza sperimentale può essere razionalizzata considerando che tensioattivi non ionici come il Triton X-100 sono noti per adsorbirsi efficacemente sulle superfici dei semiconduttori ossidici tramite interazioni tra catene etossilate e gruppi ossidrilici superficiali o siti difettivi, facilitando il trasferimento diretto di carica all'interfaccia tra fotocatalizzatore e molecole adsorbite [152].

Gli esperimenti di adsorbimento condotti al buio forniscono ulteriori indicazioni su questo comportamento. L'adsorbimento del Triton X-100 è risultato pari a circa 10% su ZnO 2h_150, 14% su Fe(2.5%)-CeO₂ e 20% sull'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ (Tabella 6.9).

La maggiore capacità di adsorbimento osservata per l'eterostruttura rispetto ai singoli componenti suggerisce che il Triton X-100 possa interagire preferenzialmente con i domini di Fe-CeO₂ all'interno del composito. Tale adsorbimento preferenziale potrebbe aumentare la probabilità di trasferimento diretto di carica all'interfaccia tra le lacune accumulate nella banda di valenza del Fe-CeO₂ e le molecole di tensioattivo adsorbite.

In questo contesto, la redistribuzione dei portatori di carica nell'eterostruttura, combinata con il maggiore adsorbimento del Triton X-100 sui domini di Fe-CeO₂, può favorire percorsi di ossidazione multi-step più efficaci. Questa interpretazione è coerente con i risultati fotocatalitici ottenuti sotto irraggiamento solare simulato: sebbene ZnO 2h_150 mostri cinetiche di degradazione leggermente più rapide, entrambi i materiali raggiungono degradazione completa dopo 6 ore (Figura 6.16), mentre l'eterostruttura mostra una rimozione di TOC leggermente superiore rispetto al solo ZnO 2h_150 (Figura 6.18).

Questi risultati suggeriscono che ZnO 2h_150 da solo favorisca principalmente una rapida frammentazione molecolare, mentre l'eterostruttura, grazie alla modifica delle dinamiche di trasferimento di carica all'interfaccia, può promuovere un'ossidazione più profonda delle specie intermedie, portando a una maggiore efficienza di mineralizzazione.

7 Conclusioni e prospettive future

Il presente lavoro ha investigato la relazione tra struttura e attività fotocatalitica di nanostrutture di ZnO sintetizzate mediante metodo idrotermale e l'accoppiamento con ceria drogata con ferro al 2,5% molare (Fe-CeO₂) per la degradazione e la mineralizzazione di tensioattivi non ionici. Tra i sistemi di ZnO ottenuti, il campione ZnO 2h_150 ha mostrato le migliori prestazioni nella degradazione del DEGDEE. L'analisi morfologica ha evidenziato una struttura uniforme a nanoplates con facce polari {0001} ben esposte, mentre le analisi di fotoluminescenza hanno indicato una minore presenza di difetti associati alla ricombinazione dei portatori di carica. Tali caratteristiche strutturali e ottiche contribuiscono a spiegare la maggiore efficienza fotocatalitica osservata.

Sebbene ZnO 2h_150 non abbia mostrato una mineralizzazione significativa del DEGDEE, esso è stato selezionato come componente ZnO per la preparazione dell'eterostruttura ZnO/Fe-CeO₂ (50:50 % in peso), poiché ha presentato la più elevata capacità di degradazione tra i campioni testati. L'analisi FESEM ha mostrato che l'introduzione di Fe-CeO₂ non altera la morfologia a nanoplates dello ZnO, incorporandosi senza distorsioni reticolari. L'analisi del coefficiente di texture ha inoltre confermato che l'orientazione cristallografica preferenziale dello ZnO è preservata nell'eterostruttura.

Sotto irraggiamento UV, l'eterostruttura ha mostrato una minore efficienza di degradazione del DEGDEE rispetto allo ZnO puro, ma ha consentito una mineralizzazione misurabile, assente nel caso di ZnO 2h_150. Questo risultato suggerisce che la presenza di Fe-CeO₂ favorisca percorsi ossidativi più profondi, promuovendo la conversione degli intermedi di degradazione in prodotti più ossidati.

I test condotti sul Triton X-100 hanno ulteriormente evidenziato il ruolo complementare dei due componenti. Sotto irraggiamento UV, l'eterostruttura ha mostrato un'elevata degradazione accompagnata da una mineralizzazione significativa, mentre ZnO 2h_150 ha mostrato cinetiche di degradazione più rapide. Sotto irraggiamento solare simulato, entrambi i sistemi hanno raggiunto la degradazione completa entro poche ore, con una rimozione del TOC leggermente superiore nel caso dell'eterostruttura.

Gli esperimenti con scavenger hanno identificato le lacune fotogenerate come le principali specie reattive coinvolte nel processo, con contributi secondari dei radicali superossido e ossidrilici. I calcoli di allineamento delle bande suggeriscono la formazione di un'eterostruttura, in cui i portatori di carica generati nello ZnO tendono a migrare verso la fase Fe-CeO₂, modificando le dinamiche di trasferimento di carica all'interfaccia. Inoltre, il maggiore adsorbimento del Triton X-100 osservato sull'eterostruttura potrebbe contribuire a favorire processi di ossidazione più profondi mediati dalle lacune.

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che l'efficienza delle eterostrutture ZnO/Fe-CeO₂ è governata dall'equilibrio tra morfologia, esposizione delle facce cristalline, struttura dei difetti, proprietà di adsorbimento e dinamiche di trasferimento di carica all'interfaccia.

In prospettiva, ulteriori studi dovrebbero concentrarsi sull'ottimizzazione della composizione dell'eterostruttura, in particolare riducendo il contenuto di Fe-CeO₂, al fine di preservare l'elevata attività di degradazione dello ZnO mantenendo al contempo la capacità di promuovere percorsi di mineralizzazione più profondi.

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine alla Professoressa Esposito per avermi guidato con competenza, disponibilità e attenzione durante tutto il percorso di tesi. Il suo supporto, unito ai suoi preziosi consigli e alla fiducia dimostrata, ha rappresentato per me un punto di riferimento fondamentale, contribuendo in modo determinante alla realizzazione di questo lavoro e alla mia crescita personale e scientifica.

Un ringraziamento speciale va ai dottorandi e ai borsisti del laboratorio Silicio poroso, in particolare ad Andrea e Alessandro per la disponibilità, la pazienza e il continuo supporto in ogni fase del lavoro. Il loro aiuto non è stato solo tecnico, ma anche umano: il confronto quotidiano, i suggerimenti e l'ambiente che hanno contribuito a creare, hanno reso questa esperienza non solo formativa, ma anche estremamente piacevole e stimolante.

Desidero inoltre ringraziare tutte le persone che mi sono state accanto in questi anni, dentro e fuori dall'università, e che hanno condiviso con me questo percorso. Un pensiero speciale va a chi, in questi anni, ha contribuito a rendere Torino un luogo in cui sentirmi davvero a casa. Senza di loro, questo cammino non sarebbe stato lo stesso.

Bibliografia

- [1] W. A. Khan, S. Ali, e S. A. Shah, «Water Pollution: Sources and Its Impact on Human Health, Control and Managing», *J. Int. Coop. Dev.*, vol. 5, fasc. 1, p. 69, mag. 2022, doi: 10.36941/jicd-2022-0005.
- [2] «Direttiva 2000/60/CE Quadro sulle Acque completa». Consultato: 5 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: https://www.mase.gov.it/portale/documents/d/guest/direttiva_2000_60_ce-pdf
- [3] «Direttiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 - Standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 4/15», Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza energetica. Consultato: 5 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.mase.gov.it/portale/-/direttiva-2008-105-ce-del-parlamento-europeo-e-del-consiglio-del-16-dicembre-2008-standard-di-qualita-ambientale-nel-settore-della-politica-delle-acque-recante-modifica-e-successiva-abrogazione-delle-direttive-del-consiglio-82-176-cee-83-513-cee-4-15>
- [4] «Direttiva 2013/39/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 12 agosto 2013, che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque Testo rilevante ai fini del SEE».
- [5] C. Shekhar *et al.*, «A systematic review on health risks of water pollutants: classification, effects and innovative solutions for conservation», *Toxicol. Res.*, vol. 14, fasc. 1, p. tfaf014, dic. 2024, doi: 10.1093/toxres/tfaf014.
- [6] «Europe's state of water 2024: the need for improved water resilience». Consultato: 6 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/europes-state-of-water-2024>
- [7] C. K. Singh *et al.*, «Managing the complexity of emerging contaminants in aquatic environments: exploring their ecotoxicological impacts, detection techniques, and the use of innovative technologies for their remediation», *Discov. Catal.*, vol. 2, fasc. 1, p. 9, giu. 2025, doi: 10.1007/s44344-025-00013-8.
- [8] «SURFACE ACTIVE AGENTS». Consultato: 8 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node36.html
- [9] B. Kronberg, B. Lindman, e K. Holmberg, *Surface chemistry of surfactants and polymers*. Chichester, West Sussex: Wiley, 2014. doi: 10.1002/9781118695968.
- [10] M. J. Rosen e J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.
- [11] S. S. Honarmand, «Micelles-based systems and their versatile application in different industries», *J. Nanosci. Technol.*, 2023, doi: 10.52319/j.nanoscitech.2023.24.
- [12] D. Kulkarni, D. Jaspal, e N. Itankar, «Methods and Composites for Surfactant Removal From Wastewater: A Review», *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 236, fasc. 10, p. 655, ott. 2025, doi: 10.1007/s11270-025-08302-6.
- [13] Y. Tao, «Advanced Oxidation Processes for Water Purification Applications», *Int. J. Innov. Entrep.*, vol. 1, fasc. 1, p. 1, dic. 2022, doi: 10.56502/IJIE1010002.
- [14] O. Ismail, T. E. Farrag, Y. Reda, e R. Hazzaa, «Comparative experimental evaluation and empirical modeling of advanced oxidation processes for organic compounds removal from cosmetic wastewater with statistical assessment», *Sci. Rep.*, vol. 15, fasc. 1, p. 33335, set. 2025, doi: 10.1038/s41598-025-18131-6.
- [15] «Diethylene glycol diethyl ether for synthesis 112-36-7». Consultato: 10 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/mm/802932?srsId=AfmBOoo1kRe5PDw5-KCdsiGGXvur7FbegwHngua_IhUczDyVjDMYts

- [16] «In-Depth Comparison of Diethylene Glycol Diethyl Ether Sds with Similar Solvents». Consultato: 10 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.starskychemical.com/blog/in-depth-comparison-of-diethylene-glycol-diethyl-ether-and-similar/>
- [17] R. J. Boatman, «International industry initiatives to improve the glycol ether health effects knowledge base», *Toxicol. Lett.*, vol. 156, fasc. 1, pp. 39–50, mar. 2005, doi: 10.1016/j.toxlet.2003.08.011.
- [18] «Triton™ X-100 laboratory grade | Sigma-Aldrich». Consultato: 10 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/x100>
- [19] «Triton™ X-100 (T8532) - Product Information Sheet». Consultato: 10 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/160/855/t8532pis.pdf>
- [20] M. I. Regulatory, «Triton X-100 surfactant joins the list of contaminants of emerging concern». Consultato: 10 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: <https://manufacturingchemist.com/triton-x-100-surfactant-joins-the-list-of-contaminants-of-emerging-concern--160987>
- [21] X. Yang e D. Wang, «Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, fasc. 12, pp. 6657–6693, dic. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01345.
- [22] J. M. Coronado, «Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors», in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, e R. Portela, A c. di, in Green Energy and Technology. , London: Springer London, 2013, pp. 5–33. doi: 10.1007/978-1-4471-5061-9_2.
- [23] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, e S. C. Ameta, «Photocatalysis», in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [24] B. Rhimi e Z. Jiang, «Basic Principles of Photocatalysis», in *Layered Materials in Photocatalysis*, 1^a ed., L. Ye e D. Xia, A c. di, Wiley, 2025, pp. 1–19. doi: 10.1002/9783527843985.ch1.
- [25] «Introduction to Energy Bands». Consultato: 11 marzo 2026. [Online]. Disponibile su: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/energy_band_intro.php
- [26] Y. Nosaka e A. Y. Nosaka, «Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis», *Chem. Rev.*, vol. 117, fasc. 17, pp. 11302–11336, set. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00161.
- [27] J. H. Carey, J. Lawrence, e H. M. Tosine, «Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions», *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 16, fasc. 6, pp. 697–701, dic. 1976, doi: 10.1007/BF01685575.
- [28] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, e H. Zhu, «Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 495, pp. 131–140, apr. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.02.013.
- [29] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, e D. W. Bahnemann, «Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis», *Chem. Rev.*, vol. 95, fasc. 1, pp. 69–96, gen. 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [30] H. Dong *et al.*, «An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures», *Water Res.*, vol. 79, pp. 128–146, ago. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.04.038.
- [31] A. Janotti e C. G. Van De Walle, «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, fasc. 12, p. 126501, dic. 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

- [32] A. Ibhaddon e P. Fitzpatrick, «Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications», *Catalysts*, vol. 3, fasc. 1, pp. 189–218, mar. 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [33] H. Fang, H. Banjade, Deepika, e P. Jena, «Realization of the Zn 3+ oxidation state», *Nanoscale*, vol. 13, fasc. 33, pp. 14041–14048, 2021, doi: 10.1039/D1NR02816B.
- [34] Ü. Özgür *et al.*, «A comprehensive review of ZnO materials and devices», *J. Appl. Phys.*, vol. 98, fasc. 4, p. 041301, ago. 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [35] A. Janotti e C. G. Van De Walle, «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, fasc. 12, p. 126501, dic. 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [36] D. Mora-Fonz, T. Lazauskas, M. R. Farrow, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley, e A. A. Sokol, «Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable?», *Chem. Mater.*, vol. 29, fasc. 12, pp. 5306–5320, giu. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01487.
- [37] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 10th edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.
- [38] U. Diebold, L. V. Koplitz, e O. Dulub, «Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 237, fasc. 1, pp. 336–342, ott. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.06.040.
- [39] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, M. Kheirabadi, M. Ebrahimi, e A. Z. Moshfegh, «Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review», *Res. Chem. Intermed.*, vol. 45, fasc. 4, pp. 2197–2254, apr. 2019, doi: 10.1007/s11164-018-03729-5.
- [40] D. Tang, L. F. Allard, A. Boley, D. J. Smith, e J. Liu, «Structure and morphology of polar and semi-polar pyramidal surfaces coating wurtzite ZnO micro-wires», *J. Mater. Sci.*, vol. 48, fasc. 10, pp. 3857–3862, mag. 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7187-y.
- [41] V. Srikant e D. R. Clarke, «On the optical band gap of zinc oxide», *J. Appl. Phys.*, vol. 83, fasc. 10, pp. 5447–5451, mag. 1998, doi: 10.1063/1.367375.
- [42] K. Ellmer e A. Bikowski, «Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys», *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, fasc. 41, p. 413002, ott. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/41/413002.
- [43] L. Schmidt-Mende e J. L. MacManus-Driscoll, «ZnO – nanostructures, defects, and devices», *Mater. Today*, vol. 10, fasc. 5, pp. 40–48, mag. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0.
- [44] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, e A. Dutt, «Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review», *Nanomaterials*, vol. 10, fasc. 5, p. 857, apr. 2020, doi: 10.3390/nano10050857.
- [45] L. Schmidt-Mende e J. L. MacManus-Driscoll, «ZnO – nanostructures, defects, and devices», *Mater. Today*, vol. 10, fasc. 5, pp. 40–48, mag. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0.
- [46] Z. L. Wang, «Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, fasc. 25, pp. R829–R858, giu. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [47] S. Scirè e L. Palmisano, «Cerium and cerium oxide: A brief introduction», in *Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 2020, pp. 1–12. doi: 10.1016/B978-0-12-815661-2.00001-3.
- [48] S. Omar, «Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells», in *Cerium Oxide - Applications and Attributes*, S. Bahadar Khan e K. Akhtar, A. c. di, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.79170.
- [49] D. R. Mullins, «The surface chemistry of cerium oxide», *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, fasc. 1, pp. 42–85, mar. 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2014.12.001.

- [50] S. L. Swartz, «Catalysis by Ceria and Related Materials Edited by Alessandro Trovarelli (Università di Udine, Italy). Catalytic Science Series. Volume 2. Series Edited by Graham J. Hutchings. Imperial College Press: London. 2002. xviii + 508 pp. \$78.00. ISBN: 1-86094-299-7.», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, fasc. 43, pp. 12923–12924, ott. 2002, doi: 10.1021/ja025256e.
- [51] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, e B. Johansson, «Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, fasc. 16, p. 166601, set. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.166601.
- [52] K. Reed *et al.*, «Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom?», *Env. Sci Nano*, vol. 1, fasc. 5, pp. 390–405, 2014, doi: 10.1039/C4EN00079J.
- [53] P. Wang, F. Wang, Q. Liu, Y. Zhang, S. Le, e C. Zhu, «Application of ceria materials modified by oxygen vacancies: In photocatalytic process», *J. Rare Earths*, vol. 43, fasc. 3, pp. 417–429, mar. 2025, doi: 10.1016/j.jre.2024.03.022.
- [54] 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, fasc. 9, pp. 2638–2646, mag. 2020, doi: 10.1002/cctc.201902309.
- [55] R. Ma *et al.*, «A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants», *Catal. Today*, vol. 335, pp. 20–30, set. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.016.
- [56] A. Trovarelli, P. Fornasiero, e World Scientific (Firm), A c. di, *Catalysis by ceria and related materials*, 2nd ed. in Catalytic science series, no. v. 12. Singapore: Distributed by World Scientific Pub. Co, 2013.
- [57] O. Tammamo *et al.*, «Reverse micelle strategy for effective substitutional Fe-doping in small-sized CeO₂ nanocrystals: Assessment of adsorption and photodegradation efficiency of ibuprofen under visible light», *Chem. Eng. J.*, vol. 479, p. 147909, gen. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2023.147909.
- [58] N. Alahmadi, «Recent Progress in Photocatalytic Removal of Environmental Pollution Hazards in Water Using Nanostructured Materials», *Separations*, vol. 9, fasc. 10, p. 264, set. 2022, doi: 10.3390/separations9100264.
- [59] M. B. Tahir, M. Sohaib, M. Sagir, e M. Rafique, «Role of Nanotechnology in Photocatalysis», in *Encyclopedia of Smart Materials*, Elsevier, 2022, pp. 578–589. doi: 10.1016/B978-0-12-815732-9.00006-1.
- [60] H. Gleiter, «Nanostructured materials: basic concepts and microstructure», *Acta Mater.*, vol. 48, fasc. 1, pp. 1–29, gen. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
- [61] A. Serrano-Lázaro, K. Portillo-Cortez, M. B. De La Mora Mojica, e J. C. Durán-Álvarez, «A Review on ZnO Nanostructures for Optical Biosensors: Morphology, Immobilization Strategies, and Biomedical Applications», *Nanomaterials*, vol. 15, fasc. 21, p. 1627, ott. 2025, doi: 10.3390/nano15211627.
- [62] X. Chen, S. Shen, L. Guo, e S. S. Mao, «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation», *Chem. Rev.*, vol. 110, fasc. 11, pp. 6503–6570, nov. 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [63] F. E. Osterloh, «Nanoscale Effects in Water Splitting Photocatalysis», in *Solar Energy for Fuels*, vol. 371, H. Tüysüz e C. K. Chan, A c. di, in Topics in Current Chemistry, vol. 371. , Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 105–142. doi: 10.1007/128_2015_633.
- [64] J. Maier, «Doping Strategies in Inorganic and Organic Materials», *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 643, fasc. 23, pp. 2083–2087, dic. 2017, doi: 10.1002/zaac.201700317.

- [65] H. Yang *et al.*, «Enhanced photocatalytic VOCs degradation performance on Fe-doped ceria under visible light», *Appl. Mater. Today*, vol. 29, p. 101651, dic. 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101651.
- [66] 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 Environ.*, vol. 211, pp. 31–45, ago. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.032.
- [67] G. Iervolino *et al.*, «Tailoring sub-5 nm Fe-doped CeO₂ nanocrystals within confined spaces to boost photocatalytic hydrogen evolution under visible light», *J. Energy Chem.*, vol. 101, pp. 263–277, feb. 2025, doi: 10.1016/j.jechem.2024.09.041.
- [68] «Reverse micelle strategy for effective substitutional Fe-doping in small-sized CeO₂ nanocrystals: Assessment of adsorption and photodegradation efficiency of ibuprofen under visible light», *Chem. Eng. J.*, vol. 479, p. 147909, gen. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2023.147909.
- [69] «Van der Waals Heterostructures by Design: From 1D and 2D to 3D», *Matter*, vol. 4, fasc. 2, pp. 552–581, feb. 2021, doi: 10.1016/j.matt.2020.12.015.
- [70] Y. Zhang, X. Bo, T. Zhu, W. Zhao, Y. Cui, e J. Chang, «Synthesis of TiO₂-ZnO n-n Heterojunction with Excellent Visible Light-Driven Photodegradation of Tetracycline», *Nanomaterials*, vol. 14, fasc. 22, nov. 2024, doi: 10.3390/nano14221802.
- [71] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, e J. Tang, «Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, fasc. 3, pp. 731–759, mar. 2015, doi: 10.1039/C4EE03271C.
- [72] R. Marschall, «Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, fasc. 17, pp. 2421–2440, 2014, doi: 10.1002/adfm.201303214.
- [73] E. Cerrato, C. Gionco, M. C. Paganini, E. Giamello, E. Albanese, e G. Pacchioni, «Origin of Visible Light Photoactivity of the CeO₂/ZnO Heterojunction», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, fasc. 8, pp. 4247–4260, ago. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00887.
- [74] J. Epp, «X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization», in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [75] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, e H. Y. Aboul-Enein, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, fasc. 4, pp. 289–299, ott. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [76] C. Suryanarayana e M. G. Norton, «Practical Aspects of X-Ray Diffraction», in *X-Ray Diffraction*, Boston, MA: Springer US, 1998, pp. 63–94. doi: 10.1007/978-1-4899-0148-4_3.
- [77] G. B. Harris, «X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars», *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 43, fasc. 336, pp. 113–123, gen. 1952, doi: 10.1080/14786440108520972.
- [78] W. C. Conner, J. F. Cevallos-Candau, E. L. Weist, J. Pajares, S. Mendioroz, e A. Cortes, «Characterization of pore structure: porosimetry and sorption», *Langmuir*, vol. 2, fasc. 2, pp. 151–154, mar. 1986, doi: 10.1021/la00068a006.
- [79] F. Ambroz, T. J. Macdonald, V. Martis, e I. P. Parkin, «Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs», *Small Methods*, vol. 2, fasc. 11, p. 1800173, 2018, doi: 10.1002/smt.201800173.
- [80] «BET Theory | Anton Paar Wiki», Anton Paar. Consultato: 14 febbraio 2026. [Online]. Disponibile su: <https://wiki.anton-paar.com/se-en/bet-theory/>

- [81] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, fasc. 9–10, pp. 1051–1069, ott. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [82] P. Bertier *et al.*, «On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales», 2016, pp. 151–161. doi: 10.1346/CMS-WLS-21.12.
- [83] W. Mäntele e E. Deniz, «UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded», *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 965–968, feb. 2017, doi: 10.1016/j.saa.2016.09.037.
- [84] R. Alcaraz De La Osa, I. Iparragirre, D. Ortiz, e J. M. Saiz, «The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy», *ChemTexts*, vol. 6, fasc. 1, p. 2, mar. 2020, doi: 10.1007/s40828-019-0097-0.
- [85] T. H. Gfroerer, «Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces», in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006. doi: 10.1002/9780470027318.a2510.
- [86] T. Aoki, «Photoluminescence Spectroscopy», in *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 1–12. doi: 10.1002/0471266965.com058.pub2.
- [87] P. S. Vincett, E. M. Voigt, e K. E. Rieckhoff, «Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines», *J. Chem. Phys.*, vol. 55, fasc. 8, pp. 4131–4140, ott. 1971, doi: 10.1063/1.1676714.
- [88] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, e M. Mazur, «Correlation of Photocatalysis and Photoluminescence Effect in Relation to the Surface Properties of TiO₂:Tb Thin Films», *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, fasc. 1, p. 526140, 2013, doi: 10.1155/2013/526140.
- [89] T. E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G. S. Patience, e N. F. Dummer, «Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy— SEM and XUM», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 100, fasc. 11, pp. 3145–3159, nov. 2022, doi: 10.1002/cjce.24405.
- [90] S. P. Kumar, D. Balaji, e T. R. Mandlimath, «Characterization of flexible ceramics», in *Advanced Flexible Ceramics*, Elsevier, 2023, pp. 25–43. doi: 10.1016/B978-0-323-98824-7.00003-8.
- [91] R. F. Egerton, «The Scanning Electron Microscope», in *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, R. F. Egerton, A c. di, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 121–147. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8_5.
- [92] «Micro e nanotecnologia/Microtecnologia/Tecniche diagnostiche/Interazione con fasci di elettroni/SEM - Wikibooks, manuali e libri di testo liberi». Consultato: 20 febbraio 2026. [Online]. Disponibile su: https://it.wikibooks.org/wiki/Micro_e_nanotecnologia/Microtecnologia/Tecniche_diagnostiche/Interazione_con_fasci_di_elettroni/SEM
- [93] L. T. V. Ha, L. M. Dai, D. T. Lim, D. N. Nhiem, e N. N. Pham, «Pure and cerium-doped zinc oxides: Hydrothermal synthesis and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation», *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 67, fasc. 9, pp. 1631–1643, 2020, doi: 10.1002/jccs.202000050.
- [94] S. Mohan, M. Vellakkat, A. Aravind, e R. U, «Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions», *Nano Express*, vol. 1, fasc. 3, p. 030028, nov. 2020, doi: 10.1088/2632-959X/abc813.
- [95] Y. V. Kaneti *et al.*, «Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: experimental and theoretical studies», *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, fasc. 23, pp. 11471–11480, 2014, doi: 10.1039/C4CP01279H.

- [96] E. S. Jang, J. -H. Won, S. -J. Hwang, e J. -H. Choy, «Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity», *Adv. Mater.*, vol. 18, fasc. 24, pp. 3309–3312, dic. 2006, doi: 10.1002/adma.200601455.
- [97] A. Baillard *et al.*, «Significance of the Different Exposed Surfaces of ZnO Single Crystals and Nanowires on the Photocatalytic Activity and Processes», *Small Struct.*, vol. 5, fasc. 6, p. 2300540, giu. 2024, doi: 10.1002/ssstr.202300540.
- [98] M. Huang, J. Lian, R. Si, L. Wang, X. Pan, e P. Liu, «Spatial Separation of Electrons and Holes among ZnO Polar {0001} and {10 $\bar{1}$ 0} Facets for Enhanced Photocatalytic Performance», *ACS Omega*, vol. 7, fasc. 30, pp. 26844–26852, ago. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03244.
- [99] M.-A. Gatou, N. Lagopati, I.-A. Vagena, M. Gazouli, e E. A. Pavlatou, «ZnO Nanoparticles from Different Precursors and Their Photocatalytic Potential for Biomedical Use», *Nanomaterials*, vol. 13, fasc. 1, p. 122, dic. 2022, doi: 10.3390/nano13010122.
- [100] M. C. Uribe-López *et al.*, «Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 404, p. 112866, gen. 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112866.
- [101] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. R. Mahmoudian, M. Darroudi, e R. Yousefi, «Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study», *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, fasc. 3, pp. 618–624, mag. 2013, doi: 10.1016/j.appt.2012.11.008.
- [102] 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, p. 143780, dic. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143780.
- [103] M. Balestrieri *et al.*, «Photoluminescence properties of rare earth (Nd, Yb, Sm, Pr)-doped CeO₂ pellets prepared by solid-state reaction», *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, fasc. 27, pp. 7014–7021, lug. 2015, doi: 10.1039/C5TC00075K.
- [104] G. Iervolino *et al.*, «Tailoring sub-5 nm Fe-doped CeO₂ nanocrystals within confined spaces to boost photocatalytic hydrogen evolution under visible light», *J. Energy Chem.*, vol. 101, pp. 263–277, feb. 2025, doi: 10.1016/j.jechem.2024.09.041.
- [105] G. He, H. Fan, e Z. Wang, «Enhanced optical properties of heterostructured ZnO/CeO₂ nanocomposite fabricated by one-pot hydrothermal method: Fluorescence and ultraviolet absorption and visible light transparency», *Opt. Mater.*, vol. 38, pp. 145–153, dic. 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.09.037.
- [106] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, e F. Yakuphanoglu, «Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, fasc. 8, pp. 4491–4496, feb. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.11.055.
- [107] A. Mortezaali, O. Taheri, e Z. S. Hosseini, «Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties», *Microelectron. Eng.*, vol. 151, pp. 19–23, feb. 2016, doi: 10.1016/j.mee.2015.11.016.
- [108] H. Morkoç e Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. doi: 10.1002/9783527623945.
- [109] X. M. Fan, J. S. Lian, L. Zhao, e Y. H. Liu, «Single violet luminescence emitted from ZnO films obtained by oxidation of Zn film on quartz glass», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, fasc. 2, pp. 420–424, ott. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.018.
- [110] A. B. Djurišić *et al.*, «Defect emissions in ZnO nanostructures», *Nanotechnology*, vol. 18, fasc. 9, p. 095702, gen. 2007, doi: 10.1088/0957-4484/18/9/095702.
- [111] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, e X. Du, «Oxygen vacancies: the origin of n-type conductivity in ZnO».

- [112] N. H. Alvi, K. Ul Hasan, O. Nur, e M. Willander, «The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, fasc. 1, p. 130, feb. 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-130.
- [113] N. Kumar, A. Katiyar, R. K. Shukla, e A. Srivastava, «Suppression of UV Emission in ZnO Nanorods», in *ICOL-2019*, vol. 258, K. Singh, A. K. Gupta, S. Khare, N. Dixit, e K. Pant, A c. di, in Springer Proceedings in Physics, vol. 258. , Singapore: Springer Singapore, 2021, pp. 63–67. doi: 10.1007/978-981-15-9259-1_15.
- [114] A. Muhammad, Z. Hassan, S. M. Mohammad, S. Rajamanickam, S. M. Abed, e M. G. B. Ashiq, «Realization of UV-C absorption in ZnO nanostructures using fluorine and silver co-doping», *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 47, p. 100588, mar. 2022, doi: 10.1016/j.colcom.2022.100588.
- [115] L. Karam, J. Reboul, S. Casale, P. Massiani, e N. El Hassan, «Porous Nickel-Alumina Derived from Metal-Organic Framework (MIL-53): A New Approach to Achieve Active and Stable Catalysts in Methane Dry Reforming», *ChemCatChem*, vol. 12, fasc. 1, pp. 373–385, 2020, doi: 10.1002/cctc.201901278.
- [116] M. Manzoli *et al.*, «New Insights in the Production of Simulated Moon Agglutinates: the Use of Natural Zeolite-Bearing Rocks», *ACS Earth Space Chem.*, vol. 5, fasc. 6, pp. 1631–1646, giu. 2021, doi: 10.1021/acsearthspacechem.1c00118.
- [117] M. Dimitropoulos, C. A. Aggelopoulos, L. Sygellou, S. T. Tsantis, P. G. Koutsoukos, e S. N. Yannopoulos, «Unveiling the photocorrosion mechanism of zinc oxide photocatalyst: Interplay between surface corrosion and regeneration», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 12, fasc. 2, p. 112102, apr. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.112102.
- [118] Y. Yang *et al.*, «The Study on Degradation and Separation of RhB Under UV Light by Magnetically ZnO/Fe₂O₃ Nanoparticles», *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, fasc. 23, p. 1800416, dic. 2018, doi: 10.1002/pssa.201800416.
- [119] C.-Y. Chang, J. Shieh, Y.-L. Kuo, J.-Y. Guo, S.-Y. Chen, e C.-L. Kuo, «Tuning lattice defects and photocurrent response of ZnO thin films by Mg doping and Ar-H₂ atmospheric plasma treatment», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 638, p. 158018, nov. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.158018.
- [120] A. Baig, M. Siddique, e S. Panchal, «A Review of Visible-Light-Active Zinc Oxide Photocatalysts for Environmental Application», *Catalysts*, vol. 15, fasc. 2, p. 100, gen. 2025, doi: 10.3390/catal15020100.
- [121] Z. Wang *et al.*, «Correlation between Photocorrosion of ZnO and Lattice Relaxation Induced by Its Surface Vacancies», *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, fasc. 5, pp. 3242–3255, feb. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c11260.
- [122] N. Mediouni *et al.*, «Impact of Structural Defects on the Photocatalytic Properties of ZnO», *SSRN Electron. J.*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4040407.
- [123] W. Wang, L. Lv, C. Wang, e J. Li, «Melamine-Assisted Thermal Activation Method for Vacancy-Rich ZnO: Calcination Effects on Microstructure and Photocatalytic Properties», *Molecules*, vol. 28, fasc. 14, p. 5329, lug. 2023, doi: 10.3390/molecules28145329.
- [124] H. Li *et al.*, «Efficient CeO₂/ZnO heterojunction for enhanced heterogeneous photocatalytic application», *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 171, p. 113553, gen. 2025, doi: 10.1016/j.inoche.2024.113553.
- [125] A. Shetty e A. Goyal, «Total organic carbon analysis in water – A review of current methods», *Mater. Today Proc.*, vol. 65, pp. 3881–3886, gen. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.07.173.
- [126] Y. Yang *et al.*, «Synergistic effect of exposed facets and surface defects of ZnO nanomaterials for photocatalytic ozonation of organic pollutants», *Environ. Sci. Nano*, vol. 10, fasc. 7, pp. 1897–1906, lug. 2023, doi: 10.1039/D3EN00235G.

- [127] J. C. Lee, S. Park, H.-J. Park, J.-H. Lee, H.-S. Kim, e Y.-J. Chung, «Photocatalytic degradation of TOC from aqueous phenol solution using solution combusted ZnO nanopowders», *J. Electroceramics*, vol. 22, fasc. 1–3, pp. 110–113, feb. 2009, doi: 10.1007/s10832-007-9356-3.
- [128] C. A. Jaramillo-Páez, J. A. Navío, M. C. Hidalgo, e M. Macías, «ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates», *Catal. Today*, vol. 313, pp. 12–19, set. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.009.
- [129] V. Vaiano, M. Matarangolo, J. J. Murcia, H. Rojas, J. A. Navío, e M. C. Hidalgo, «Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, pp. 197–206, giu. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.075.
- [130] A. Suguna *et al.*, «Annealing effect on photocatalytic activity of ZnO nanostructures for organic dye degradation», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, fasc. 11, pp. 8868–8879, apr. 2022, doi: 10.1007/s10854-021-06942-y.
- [131] M. Isik, S. Delice, e N. M. Gasanly, «Temperature dependence of band gap of CeO₂ nanoparticle photocatalysts», *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 150, p. 115712, giu. 2023, doi: 10.1016/j.physe.2023.115712.
- [132] D. Channei *et al.*, «Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by CeO₂ and Fe-doped CeO₂ Films under Visible Light Irradiation», *Sci. Rep.*, vol. 4, fasc. 1, p. 5757, ago. 2014, doi: 10.1038/srep05757.
- [133] K. Yang, D.-F. Li, W.-Q. Huang, L. Xu, G.-F. Huang, e S. Wen, «Origin of enhanced visible-light photocatalytic activity of transition-metal (Fe, Cr and Co)-doped CeO₂: effect of 3d orbital splitting», *Appl. Phys. A*, vol. 123, fasc. 1, p. 96, gen. 2017, doi: 10.1007/s00339-016-0700-9.
- [134] Z. Liu, H. Ma, C. C. Sorrell, P. Koshy, B. Wang, e J. N. Hart, «Enhancement of light absorption and oxygen vacancy formation in CeO₂ by transition metal doping: A DFT study», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 670, p. 119544, gen. 2024, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119544.
- [135] K. Chu, Y. Cheng, Q. Li, Y. Liu, e Y. Tian, «Fe-doping induced morphological changes, oxygen vacancies and Ce³⁺–Ce³⁺ pairs in CeO₂ for promoting electrocatalytic nitrogen fixation», *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, fasc. 12, pp. 5865–5873, mar. 2020, doi: 10.1039/C9TA14260F.
- [136] J. Zimou *et al.*, «Impact of defects and oxygen vacancies on the microstructural, optical, and electrochemical properties of Fe-doped CeO₂ nanostructured films for supercapacitor devices», *J. Energy Storage*, vol. 109, p. 115162, feb. 2025, doi: 10.1016/j.est.2024.115162.
- [137] M. E. Khan, M. M. Khan, e M. H. Cho, «Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures», *Sci. Rep.*, vol. 7, fasc. 1, p. 5928, lug. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06139-6.
- [138] Z. Li, D. Jia, W. Zhang, Y. Li, M. Wang, e D. Zhang, «Enhanced photocatalytic performance by regulating the Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio in cerium dioxide», *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 18, fasc. 3, p. 31, gen. 2024, doi: 10.1007/s11705-024-2394-4.
- [139] R. Ma *et al.*, «A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants», *Catal. Today*, vol. 335, pp. 20–30, set. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.016.
- [140] S. Mottola, A. Mancuso, O. Sacco, V. Vaiano, e I. D. Marco, «Photocatalytic Systems Based on ZnO Produced by Supercritical Antisolvent for Ceftriaxone Degradation», *Catalysts*, vol. 13, fasc. 8, lug. 2023, doi: 10.3390/catal13081173.

- [141] C. Sushma e S. Girish Kumar, «Advancements in the zinc oxide nanomaterials for efficient photocatalysis», *Chem. Pap.*, vol. 71, fasc. 10, pp. 2023–2042, ott. 2017, doi: 10.1007/s11696-017-0217-5.
- [142] E. S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang, e J.-H. Choy, «Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity», *Adv. Mater.*, vol. 18, fasc. 24, pp. 3309–3312, 2006, doi: 10.1002/adma.200601455.
- [143] M. Mrowetz e E. Selli, «Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions», *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 180, fasc. 1, pp. 15–22, mag. 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.09.009.
- [144] G. Kumar *et al.*, «Advancements in visible-light-induced oxidation of aromatic alcohols: Insights into photo-redox transformative pathways», *Inorganica Chim. Acta*, vol. 563, p. 121935, apr. 2024, doi: 10.1016/j.ica.2024.121935.
- [145] T. Velegraki e D. Mantzavinos, «Conversion of benzoic acid during TiO₂-mediated photocatalytic degradation in water», *Chem. Eng. J.*, vol. 140, fasc. 1, pp. 15–21, lug. 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.08.026.
- [146] G. Vitiello *et al.*, «F-doped ZnO nano- and meso-crystals with enhanced photocatalytic activity in diclofenac degradation», *Sci. Total Environ.*, vol. 762, p. 143066, mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143066.
- [147] H. Zeghioud, M. Kamagate, L. S. Coulibaly, S. Rtimi, e A. A. Assadi, «Photocatalytic degradation of binary and ternary mixtures of antibiotics: reactive species investigation in pilot scale», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 144, pp. 300–309, apr. 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2019.02.015.
- [148] Y. Xu e M. A. A. Schoonen, «The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals», *Am. Mineral.*, vol. 85, fasc. 3–4, pp. 543–556, mar. 2000, doi: 10.2138/am-2000-0416.
- [149] K. Li, C. Kang, e D. Xue, «Electronegativity calculation of bulk modulus and band gap of ternary ZnO-based alloys», *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, fasc. 10, pp. 2902–2905, ott. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.115.
- [150] E. Kusmierek, «A CeO₂ Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: A Review», *Catalysts*, vol. 10, fasc. 12, p. 1435, dic. 2020, doi: 10.3390/catal10121435.
- [151] A. Balapure, J. Ray Dutta, e R. Ganesan, «Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials», *RSC Appl. Interfaces*, vol. 1, fasc. 1, pp. 43–69, 2024, doi: 10.1039/D3LF00126A.
- [152] K. Huszla *et al.*, «UV-light photocatalytic degradation of non-ionic surfactants using ZnO nanoparticles», *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, fasc. 1, pp. 173–188, gen. 2022, doi: 10.1007/s13762-021-03160-1.