

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Abbattimento fotocatalitico di composti  
organici volatili**



**Relatori**

prof. Samir Bensaid

prof. Marco Piumetti

**Candidato**

Michele Coppa

Dicembre 2019



# Indice

Introduzione .....	III
1. Prologo.....	1
1.1 Composti organici volatili .....	1
1.2 Emissione di COV in atmosfera .....	3
1.3 Tecniche di abbattimento dei COV .....	4
1.3.1 Ossidazione dei COV.....	5
1.3.2 Biofiltrazione .....	7
1.3.3 Condensazione .....	8
1.3.4 Assorbimento .....	9
1.3.5 Adsorbimento.....	9
1.3.6 Separazione tramite membrana.....	9
1.4 Ossidazione fotocatalitica.....	10
1.4.1 Semiconduttori.....	10
1.4.2 Caratteristiche principali della fotocatalisi eterogenea .....	11
1.4.3 L'ossido di titanio come fotocatalizzatore .....	14
2. Metodologie sperimentali .....	19
2.1 Sintesi dei fotocatalizzatori .....	19
2.1.1 Sintesi di TiO <sub>2</sub> -m .....	20
2.1.2 Sintesi di TiO <sub>2</sub> dopata .....	20
2.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni.....	20
2.2.1 Porosimetria ad azoto.....	20
2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD) .....	25
2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	27
2.2.4 Spettroscopia a riflettanza diffusa (DR) UV-Vis.....	30
2.2.5 Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	32
2.3 Test catalitici.....	35
3. Discussione dei risultati.....	37
3.1 Porosimetria ad azoto .....	37
3.2 Diffrazione a raggi X (XRD).....	40
3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) .....	41
3.4 Spettroscopia a riflettanza diffusa (DR) UV-Vis .....	47
3.5 Microscopia elettronica a scansione (FESEM) .....	49
3.5.1 Immagini FESEM .....	49
3.5.2 EDS.....	52

3.6	Test catalitici.....	53
3.6.1	Test con radiazione UVA.....	53
3.6.2	Test con radiazione UVB.....	57
3.6.3	Test con radiazione Visibile.....	59
4.	Conclusioni.....	63
5.	Riferimenti bibliografici .....	65
5.	Ringraziamenti.....	67

## Introduzione

Le emissioni di sostanze inquinanti rappresentano un problema su cui è stata posta particolare attenzione negli ultimi decenni. Le fonti di inquinamento sono molteplici e comprendono numerose attività industriali, i trasporti e l'agricoltura. Anche in ambito domestico possono verificarsi rilasci di composti potenzialmente pericolosi, a seguito dell'uso, ad esempio, di prodotti detergenti, di vernici e solventi. Tra gli inquinanti più diffusi vi sono quelli che rientrano nella classe dei Composti Organici Volatili (COV), che comprende moltissime sostanze di varia natura spesso prodotte e utilizzate sia a livello industriale sia nella vita comune. L'esposizione a tali agenti chimici in alcuni casi può comportare rischi anche gravi per la salute umana e animale, nonché effetti nocivi per l'ambiente.

Nel corso degli anni si è quindi reso necessario l'utilizzo di tecnologie per il contenimento e l'abbattimento delle emissioni inquinanti, anche in ottemperanza alle normative vigenti. Allo stato attuale, i sistemi più utilizzati per tale scopo prevedono la combustione, l'assorbimento, l'adsorbimento o la condensazione. In questo modo però, fatta eccezione per l'ossidazione termica, ci si limita a sequestrare i composti nocivi senza eliminarli completamente, generando un effluente liquido o gassoso da trattare ulteriormente.

Una tecnologia emergente, che si sta dimostrando molto efficace, è quella dell'ossidazione fotocatalitica. Essa permette di degradare i COV principalmente a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e di condurre l'ossidazione a temperatura ambiente. La fotocatalisi sfrutta materiali detti fotocatalizzatori. Essi sono semiconduttori e possono svolgere la loro attività catalitica assorbendo una radiazione in un preciso intervallo di lunghezza d'onda. Consultando la letteratura su questo tema, si può notare che, tra i materiali studiati e testati, uno dei più promettenti si è rivelato l'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Esso è molto efficace se irradiato da radiazioni in campo UV. Sono stati condotti numerosi tentativi, tramite la tecnica del dopaggio, di estendere l'intervallo di lunghezza d'onda sfruttabile anche alla radiazione visibile. Lo scopo di ciò è ridurre l'energia di attivazione del fotocatalizzatore (band gap) e condurre la reazione di ossidazione dei COV sfruttando la luce solare, in gran parte costituita da una radiazione meno energetica di quella ultravioletta.

In questo lavoro sono stati sintetizzati diversi fotocatalizzatori che comprendono, oltre all'ossido di titanio puro, campioni dopati con zirconio e fosforo, prodotti introducendo diverse quantità di dopante. Lo scopo è investigare l'effetto dei rapporti atomici tra gli elementi presenti nei campioni sulle proprietà catalitiche dei materiali ottenuti. Le polveri sintetizzate sono state sottoposte a diverse tecniche di caratterizzazione (Porosimetria ad azoto, XRD, XPS, (DR)/UV-Vis, FE-SEM) per valutarne la tipologia della struttura cristallina e le proprietà superficiali. Tali caratteristiche sono state confrontate con quelle dell'ossido di titanio commerciale (P-25, Degussa) e con quelle dell'ossido di titanio puro ( $\text{TiO}_2$ -m), per verificare la bontà del metodo di sintesi adottato. Infine, sono state condotte prove di ossidazione catalitica con una specie chimica ritenuta rappresentativa come COV, ossia l'etilene. I fotocatalizzatori sono stati testati con tre sorgenti luminose differenti, di cui due con emissione nel campo ultravioletto (UVA e UVB) ed una nella regione del visibile.



# 1. Prologo

## 1.1 Composti organici volatili

L'inquinamento atmosferico continua a costituire, nonostante il grande impegno in ambito di ricerca e in quello legislativo, un serio problema. Esso affligge in particolare le aree maggiormente industrializzate e più densamente popolate, ma i suoi effetti spesso non si limitano ai luoghi nei quali gli inquinanti sono emessi. Le classi di sostanze inquinanti sono numerose e originano in buona parte da attività umane, tra queste una delle più importanti è quella dei Composti Organici Volatili (COV).

Secondo l'EPA (Environmental Protection Agency) sono classificati come COV *“tutti i composti a base di carbonio, esclusi monossido di carbonio, anidride carbonica, carburi e carbonati metallici e carbonato d'ammonio, che partecipano a reazioni fotochimiche in atmosfera”*<sup>1</sup>. Dalla generalità di questa definizione si può capire che rientrano in tale categoria moltissimi composti carboniosi. In termini pratici, ricadono nella definizione di COV tutti i composti che a temperatura ambiente (circa 20°C) e a pressione atmosferica hanno una tensione di vapore pari o superiore a 0,01 kPa ed hanno una temperatura di ebollizione inferiore ai 260°C.

I COV sono utilizzati o prodotti in numerosi processi industriali e sono presenti in beni di consumo di cui si fa largo uso nella vita comune. Sono compresi in questa categoria idrocarburi a basso peso molecolare (ad esempio propano, butano, pentano) presenti nei combustibili oppure composti come benzene, toluene, xileni, anch'essi presenti in combustibili, in vernici o usati come solventi. Inoltre, si possono citare idrocarburi alogenati come clorofluorocarburi (CFC), cloroformio, cloruro di metilene, dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) usati come propellenti, refrigeranti, insetticidi e sgrassatori. Infine, si ricordano composti come formaldeide, acetaldeide o alcoli usati come fungicidi, disinfettanti, cosmetici, detergenti.

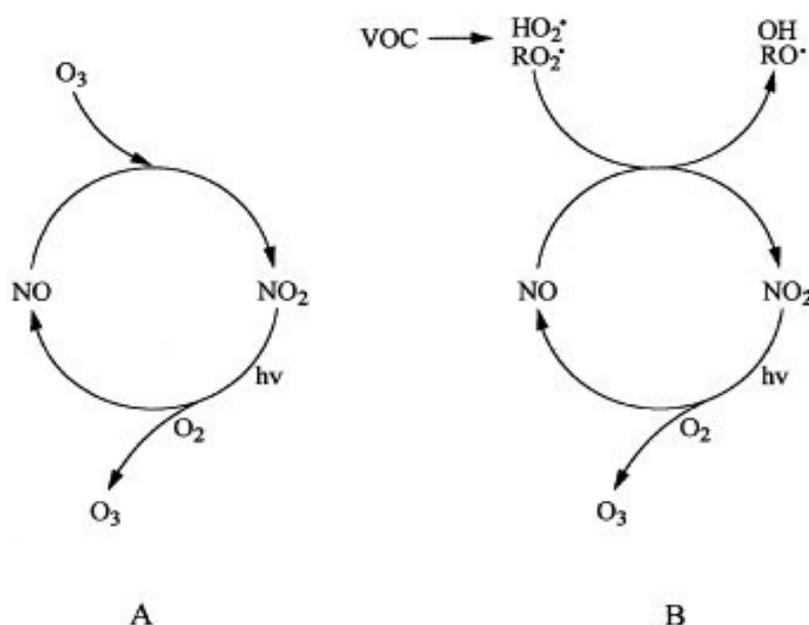
L'emissione di alcune di queste sostanze rappresenta un pericolo per la salute umana e animale, poiché diversi composti sono considerati tossici per gli esseri viventi. I possibili effetti sull'uomo dell'esposizione a sostanze come acetaldeide, toluene, ossido di etilene sono molteplici. Essi comprendono irritazioni a carico di pelle, occhi e delle vie respiratorie, nonché problematiche a carico del sistema nervoso, cardiovascolare e dell'apparato digerente, a seconda delle modalità con cui si viene a contatto con l'inquinante (inalazione, ingestione, assorbimento cutaneo). Per alcuni composti è inoltre stato accertato l'effetto cancerogeno o mutageno, come nel caso del benzene<sup>2</sup>.

L'importanza di limitare l'emissione dei COV non risiede solo nella prevenzione dei possibili effetti nocivi sulla salute dell'uomo ma riguarda anche la salvaguardia dell'ambiente. Il loro rilascio in atmosfera e la successiva degradazione contribuiscono alla formazione di smog fotochimico, di cui uno dei componenti principali è costituito dalle molecole di ozono (O<sub>3</sub>). L'O<sub>3</sub> è un gas irritante per occhi e vie respiratorie e può contribuire all'effetto serra, anche se il suo ruolo da questo punto di vista è ancora oggetto di studio. I COV sono degradati in atmosfera attraverso svariati meccanismi di reazione, di notevole complessità. Il modo con cui, a seguito di tale degradazione, possono portare alla formazione di ozono è mostrato nello schema di Figura 1.1. I composti organici volatili reagiscono con i radicali OH· in presenza di monossido di azoto (NO), formando come prodotti intermedi radicali alchilici

(R-O<sub>2</sub>·) e idroperossido (HO<sub>2</sub>·). Essi, in seguito, reagiscono con l'NO generando NO<sub>2</sub>, le cui molecole possono subire fotolisi se sono colpite da fotoni con opportuna energia (E=hν, Figura 1.1B). L'ossigeno atomico che si forma infine reagisce con l'O<sub>2</sub> dando origine ad una molecola di ozono (equazioni 1.1 e 1.2)<sup>3</sup>.

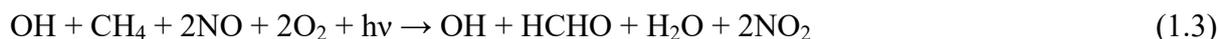


In mancanza di COV, l'ozono formatosi, specie chimica molto reattiva, si combinerebbe con l'NO derivante dalla fotolisi dell'NO<sub>2</sub> e si otterrebbe nuovamente il biossido di azoto senza accumulo di ozono (Figura 1.1A). Il ruolo dei composti organici volatili è proprio quello di convertire il monossido di azoto a biossido senza consumare O<sub>3</sub>, riducendo così la quantità di NO in grado di reagire e consumare l'O<sub>3</sub> stesso, che può accumularsi.



**Fig. 1.1:** schema del processo di formazione di O<sub>3</sub> in (A) assenza e (B) presenza di COV<sup>3</sup>, con modifiche.

La rappresentazione fornita è semplificata, l'ozono prodotto e le altre specie chimiche coinvolte non sono soggette solo alle reazioni descritte nel paragrafo precedente e questo influisce sulla cinetica complessiva di formazione dell'O<sub>3</sub>. A titolo di esempio si mostra la reazione complessiva (1.3) di degradazione del metano (CH<sub>4</sub>) in presenza di monossido di azoto e radiazione solare<sup>3</sup>.



Si può vedere come la reazione porta ad un incremento della concentrazione di NO<sub>2</sub> in atmosfera. Esso subisce fotolisi a causa della radiazione solare, secondo la (1.1) e la (1.2), con conseguente accumulo di O<sub>3</sub>. Nel caso specifico si vede che oltre ad un aumento della concentrazione di O<sub>3</sub> la reazione comporta la formazione di ulteriori inquinanti, qui nella forma di molecole di formaldeide.

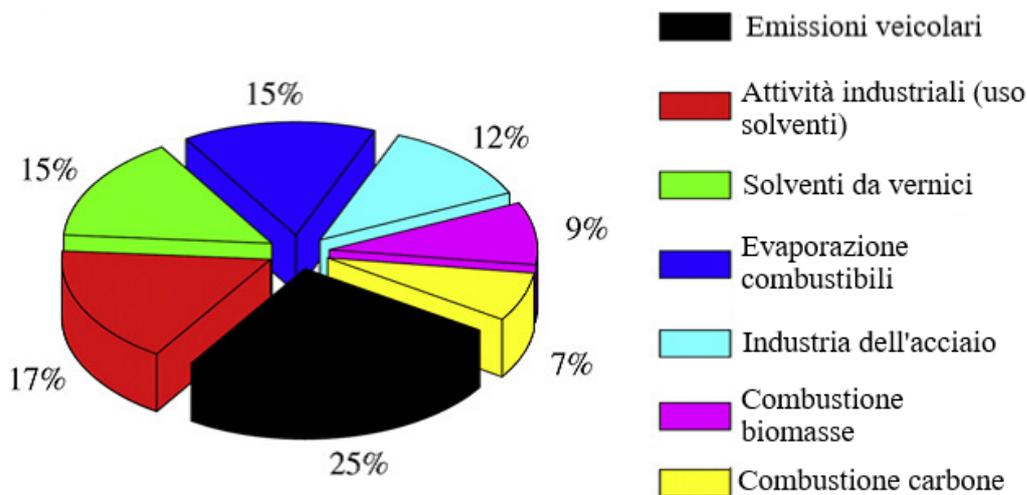
Sebbene sia nocivo per gli esseri viventi che vi entrano in contatto, la presenza di ozono nella stratosfera è essenziale. L'ozono è in grado di assorbire la quota di radiazione solare con  $\lambda < 280$  nm (radiazione UVC), dannosa poiché molto energetica e in grado di esercitare un'azione potenzialmente mutagenica sui tessuti viventi. Lo strato di ozono nella stratosfera è danneggiato soprattutto dalla presenza di COV alogenati, ossia contenenti elementi come cloro, bromo, fluoro. Questi ultimi spesso non reagiscono o presentano una cinetica di reazione molto lenta con i radicali OH· e non vengono efficacemente degradati se non per effetto della radiazione UVC, assorbita dallo stesso O<sub>3</sub>. Per questo essi riescono a raggiungere la stratosfera e lo strato di ozono, dove vengono frammentati aumentando la concentrazione di alogeni in forma atomica. In particolare risultano molto pericolosi i composti clorurati, poiché il cloro atomico che liberano è una specie chimica molto reattiva e consuma molecole di O<sub>3</sub> secondo la (1.4) e la (1.5)<sup>4</sup>.



Le sostanze coinvolte nel processo appena descritto sono prevalentemente di origine antropogenica. Tra queste, le principali sono i clorofluorocarburi (CFC, detti anche Freon), massicciamente prodotti ed usati a partire dagli anni Cinquanta. Essi trovano applicazione come gas refrigeranti in impianti di condizionamento per usi domestici o installati a bordo di automobili, oppure come propellenti in bombolette spray. La scelta di utilizzare questi composti deriva dalle loro proprietà chimiche, poiché essi hanno una buona inerzia chimica, non sono tossici né infiammabili. Una volta compreso il loro ruolo nella distruzione dello strato di ozono è stato necessario limitarne l'emissione e tentare di sostituirli con composti meno dannosi. Sono stati proposti, tra gli altri, gli idroclorofluorocarburi (HCFC), poiché vengono degradati più efficacemente rispetto ai CFC dai radicali OH prima di raggiungere la stratosfera<sup>4</sup>.

## 1.2 Emissione di COV in atmosfera

I composti organici volatili rilasciati in ambiente sono sia di origine antropogenica, dovuti quindi alle attività umane, che di origine biogenica, ossia generati durante il ciclo vitale o la decomposizione di organismi vegetali. I primi rappresentano la fonte principale di COV soprattutto in un tipico ambiente urbano, con numerose attività industriali e commerciali, traffico intenso, abitazioni. Molti studi sono stati fatti a questo proposito per tentare di capire quali sono le fonti principali delle emissioni inquinanti in ambiente urbano. È stato accertato che, ad oggi, una considerevole quota degli inquinanti organici emessi è da attribuirsi in primo luogo all'uso di veicoli con motori a combustione ed all'uso di solventi<sup>5,6</sup>. Cai et al. (2010) hanno riscontrato, monitorando il livello di COV in atmosfera nella metropoli di Shanghai, che complessivamente le emissioni derivanti da gas esausti rilasciati da veicoli a motore e da uso di solventi superano il 50% di quelle totali, come si può osservare in Figura 1.2. Cai et al., inoltre, hanno rilevato che non sono trascurabili le perdite per evaporazione dei combustibili più comunemente usati. Esse possono essere dovute alle operazioni di movimentazione degli stessi, a perdite durante lo riempimento e lo svuotamento dei serbatoi di stoccaggio e al rifornimento dei singoli mezzi nelle stazioni di servizio<sup>7</sup>.



**Figura 1.2:** stima delle emissioni medie di COV nell'area di Shanghai nel periodo 2007-2010<sup>7</sup>, con modifiche.

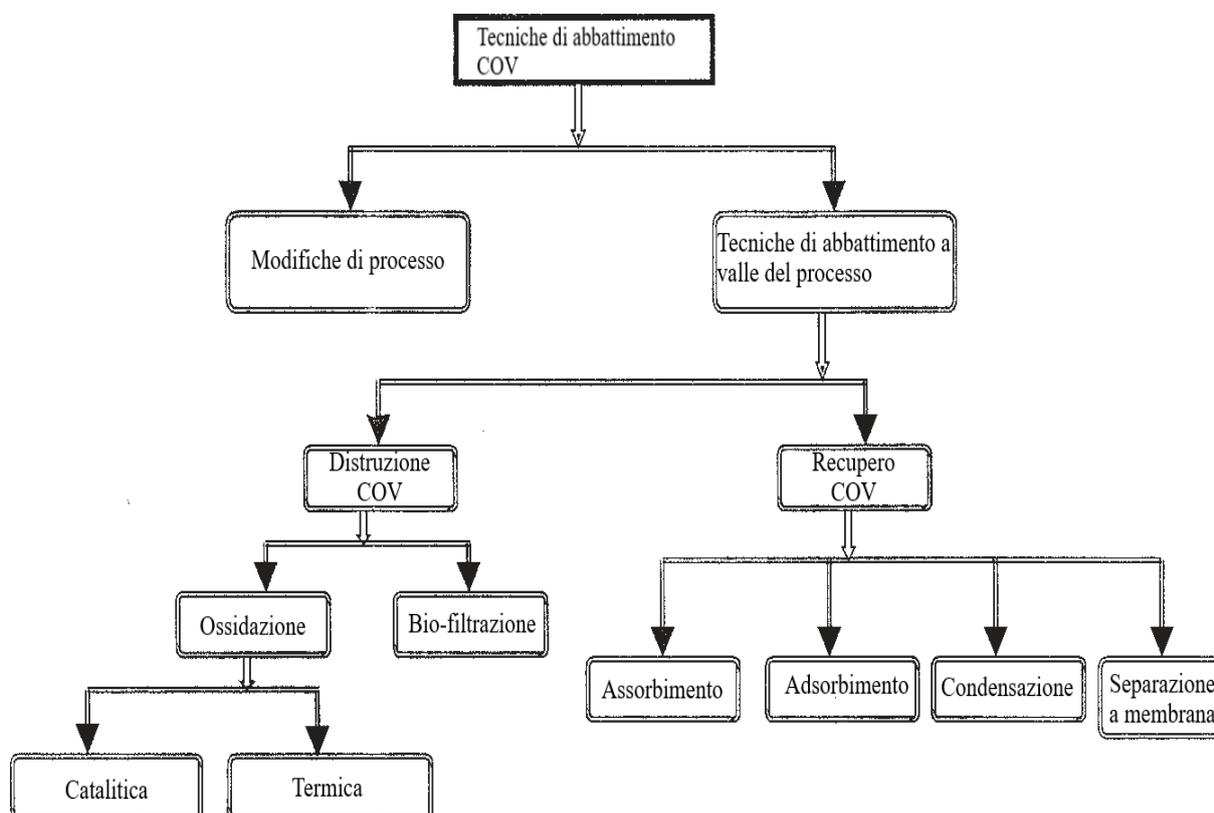
Le emissioni in ambito urbano risentono anche dell'influenza degli ambienti indoor (case, uffici); le attività domestiche che prevedono l'uso di detersivi, i materiali di arredo o da costruzione in legno, il materiale da ufficio e le attività di stampa sono solo alcune tra le possibili fonti di inquinanti, di cui aldeidi e monoterpeni risultano le sostanze emesse in quantità più consistenti<sup>8,9</sup>. Di conseguenza è possibile che nell'ambiente di lavoro o casalingo si possa essere esposti a livelli di inquinanti superiori a quelli caratteristici rilevati in ambito urbano, a causa della sovrapposizione tra COV da sorgenti indoor e outdoor.

Infine, considerando aree rurali lontane da centri urbani, assumono un peso non trascurabile le emissioni biogeniche di COV. Sono responsabili di tali emissioni gli organismi vegetali. Tra gli inquinanti più emessi si riscontrano isoprene, monoterpeni ( $\alpha$  e  $\beta$ -pinene tra i principali), aldeidi. Tale fonte risulta di fatto non controllabile dall'uomo e dipende fortemente dalle condizioni climatiche locali, in particolare di temperatura, umidità, irraggiamento solare (fattori che influenzano la crescita di tali organismi) e dal tipo di specie vegetale presente<sup>10,11</sup>. È necessario monitorare queste specie rilasciate poiché anch'esse possono avere il ruolo di precursori nella formazione di ozono nella troposfera<sup>11</sup>.

### 1.3 Tecniche di abbattimento dei COV

In questa sezione si presentano brevemente le tecniche attualmente più utilizzate in ambito industriale per l'abbattimento di composti organici volatili. Il fine è quello di limitare sempre più l'impatto ambientale e sulla salute umana delle attività produttive, per ottenere tali risultati gli approcci utilizzabili sono fondamentalmente due. Da un lato si cerca di modificare i processi o sostituire le apparecchiature in uso per una determinata attività industriale. In alternativa è possibile aggiungere a valle dei processi esistenti ulteriori impianti e apparecchiature per il trattamento degli inquinanti emessi ("add on control techniques")<sup>12</sup>. Normalmente si preferisce il secondo metodo, poiché spesso non è possibile modificare le condizioni di processo o le materie prime usate (ad esempio utilizzare combustibili meno inquinanti) garantendo la stessa efficienza e produttività del processo iniziale. Non va comunque trascurata la manutenzione periodica sugli impianti produttivi, al fine di evitare, ad esempio, perdite a causa del malfunzionamento di valvole o del danneggiamento di un serbatoio.

La Figura 1.3 riassume le tecniche di abbattimento più comunemente utilizzate in ambito industriale. In base al tipo COV che si deve trattare, è possibile adottare sia processi per la distruzione dei composti, sia processi che ne prevedono il recupero per un successivo riutilizzo. La scelta dipende, oltre che dal valore aggiunto che può avere il composto recuperato se commercializzato, anche dalle potenzialità di recupero associate alla singola metodica e dalla portata e concentrazione di COV della corrente gassosa in questione.



**Figura 1.3:** tecniche di recupero o eliminazione dei COV da una corrente gassosa<sup>12</sup>, con modifiche.

Tra le tecniche maggiormente usate per l'eliminazione di molecole inquinanti vi sono l'ossidazione, termica o catalitica, oppure la biofiltrazione. Per quanto riguarda il recupero, invece, a livello industriale sono principalmente sfruttate la condensazione, l'adsorbimento e l'assorbimento. La separazione tramite membrana risulta ancora di difficile applicazione su larga scala, data la delicatezza del processo e la difficoltà nel trovare nei vari casi membrane selettivamente permeabili adatte alla separazione di uno specifico composto<sup>12</sup>.

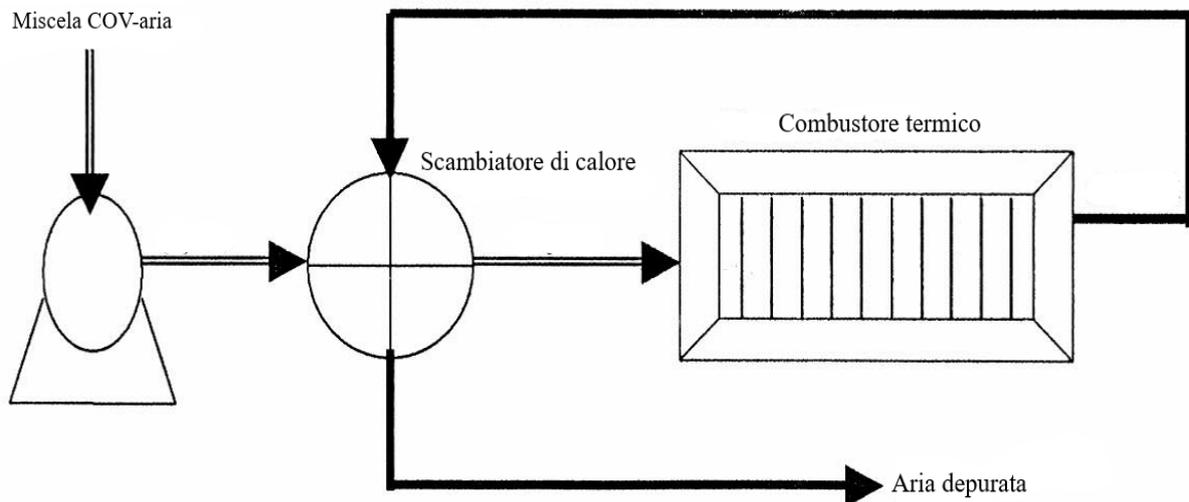
### 1.3.1 Ossidazione dei COV

L'ossidazione è una tecnica che comporta la distruzione dei composti organici volatili, che nello specifico vengono degradati principalmente ad H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> se il processo è operato nelle giuste condizioni. Tale operazione può essere svolta per via termica o catalitica.

L'ossidazione termica è molto usata in ambito industriale poiché garantisce una buona efficienza di rimozione dei COV, una buona versatilità e bassi tempi di residenza del gas da trattare (spesso inferiori al secondo). Questa tecnica è adatta per processare correnti gassose anche ad elevata portata e concentrazione di inquinanti. Infatti, maggiore è la quantità di COV

reagiti e maggiore è la quantità di calore liberato dalla combustione, riducendo l'apporto di combustibile ausiliario per l'ossidazione completa dei composti da eliminare. Il processo richiede alte temperature e ciò comporta alcuni svantaggi, tra cui maggiori costi di investimento per materiali resistenti a temperature elevate e consumo di combustibile ausiliario per sostenere la reazione. Altre criticità originano da condizioni termiche di reazione non adeguate, che possono condurre, ad esempio, alla formazione di  $\text{NO}_x$ , da abbattere successivamente. Oppure l'ossidazione degli inquinanti può non essere completa, causando l'emissione di prodotti secondari spesso nocivi. Inoltre è necessario operare con miscele COV-aria a concentrazione minori rispetto al limite inferiore di esplosività (LEL). Infine può essere necessario un pretrattamento del combustibile ausiliario, per evitare che durante la combustione si generino composti corrosivi per i metalli, come avviene in caso di presenza di composti alogenati<sup>12</sup>.

Dal punto di vista della riduzione dei costi operativi, vengono adottate strategie di recupero energetico dai gas combusti, utilizzando combustori recuperativi o rigenerativi. Nel primo caso (Figura 1.4) i gas esausti vengono inviati ad uno scambiatore di calore, ad esempio a fascio tubiero, in cui preriscaldano i gas entranti al combustore.



**Figura 1.4:** schema di un combustore recuperativo<sup>12</sup>, con modifiche.

Nel secondo caso (Figura 1.5) il combustore è dotato di letti ceramici, ad elevata capacità termica, posti sotto la camera di combustione. Dopo il preriscaldamento, tramite un bruciatore alimentato con un combustibile ausiliario, si fa entrare la corrente gassosa nel combustore attraverso il primo letto ceramico (torre A). In questa fase, il gas raggiunge una temperatura prossima all'autocombustione. I COV reagiscono attraversando il letto e completano l'ossidazione nella zona di combustione, liberando una consistente quantità di calore. In seguito, i gas esausti attraversano il secondo letto ceramico (torre B), a cui cedono calore. Raggiunta la temperatura desiderata nel secondo letto, con un sistema di valvole si varia l'alimentazione del gas in modo che esso entri nel combustore attraverso il letto ceramico B, in cui si preriscalda. Il letto C adesso è utilizzato per il recupero di calore dai gas combusti e quando raggiungerà la temperatura di setpoint il flusso gassoso da trattare verrà immesso tramite questo letto al combustore, con il letto A usato per il recupero di calore.

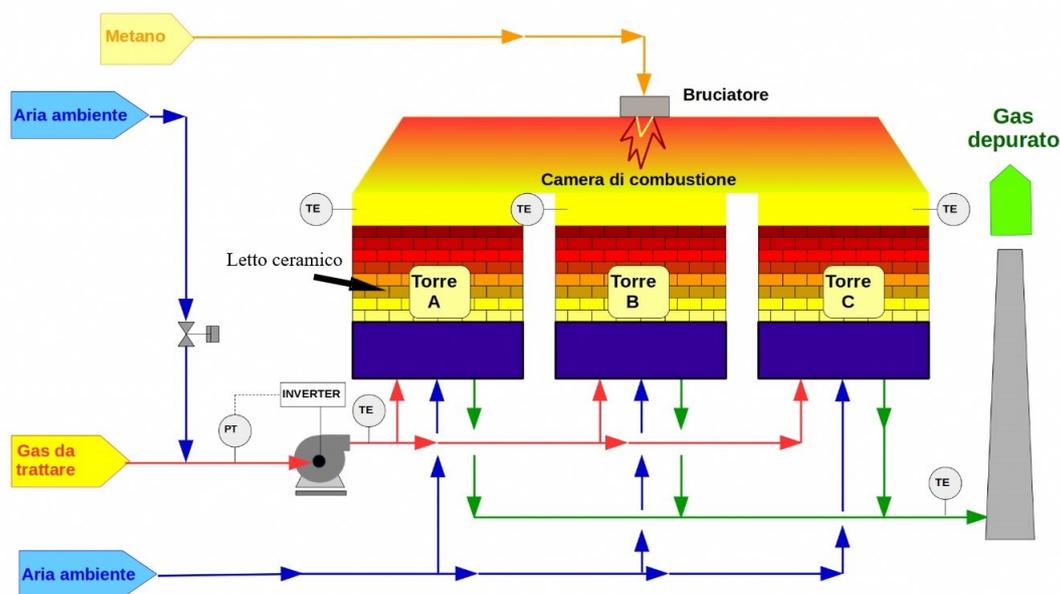


Figura 1.5: schema di un combustore rigenerativo<sup>13</sup>, con modifiche.

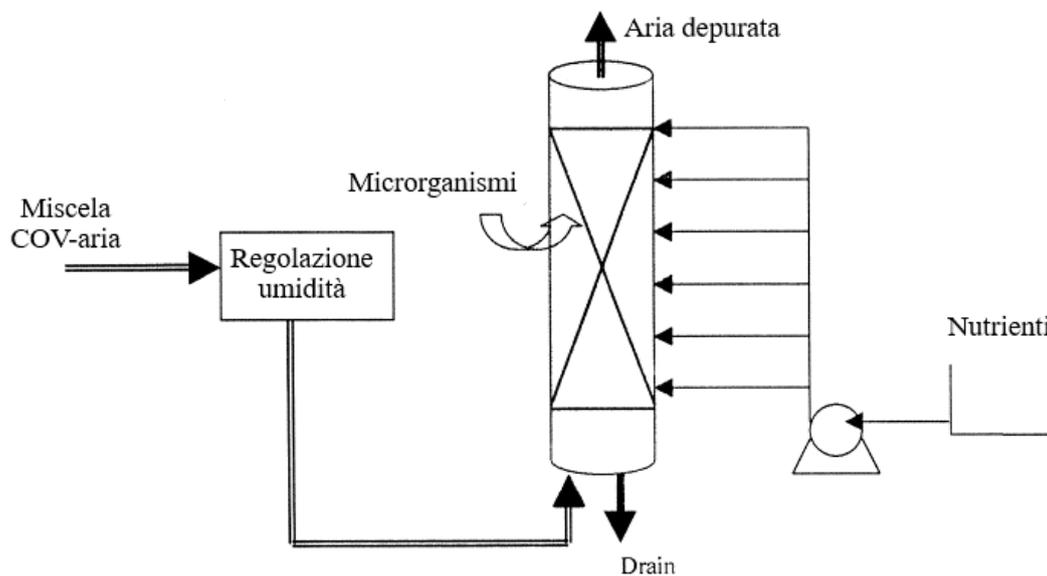
Il processo di ossidazione può essere condotto anche per via catalitica. L'introduzione di un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione della reazione e permette di ridurre notevolmente le temperature in gioco. Con questa tecnica è possibile ottenere alte efficienze di rimozione ed elevata selettività verso specifici composti, scegliendo il giusto tipo di catalizzatore. Tra i più usati vi sono catalizzatori a base di metalli nobili (Au, Pt, Pd, Rh) o ossidi metallici ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiO, CuO), spesso dispersi in finemente su un adeguato supporto. In questo modo si ottengono maggiori aree superficiali e quindi un maggior numero di siti attivi disponibili, che possono risultare in una maggiore attività del catalizzatore. Inoltre il supporto stesso può avere influenza sul catalizzatore su di esso disperso, migliorandone le prestazioni o prevenendone in parte fenomeni di disattivazione.

Gli svantaggi di questa metodica risiedono soprattutto negli elevati costi di investimento per l'acquisto dei catalizzatori e nella necessità di un'attenta regolazione delle condizioni di reazione, per evitarne la disattivazione. Infatti, un catalizzatore richiede un range di temperatura preciso per svolgere la sua funzione, sotto al quale non è attivo mentre al di sopra si possono verificare fenomeni di disattivazione (sinterizzazione, deformazioni nella struttura cristallina, evaporazione del principio attivo). Inoltre può servire un pre-trattamento della corrente gassosa in ingresso al combustore per eliminare composti che possono avvelenare il catalizzatore, come ad esempio molecole solforate. Oltre ciò, possono verificarsi fenomeni di fouling e coking, che rendono inaccessibili parte dei siti attivi. Per questo periodicamente il letto catalitico in uso deve essere rigenerato per ripristinare un livello di attività accettabile. Gli schemi di processo più comuni sono analoghi a quelli mostrati nelle Figure 1.4 e 1.5 a proposito dell'ossidazione termica.

### 1.3.2 Biofiltrazione

Nonostante il nome, non si tratta di una vera e propria filtrazione. Questa tecnica sfrutta la capacità dei microrganismi di degradare i COV ad anidride carbonica e acqua in condizioni aerobiche. Si utilizza spesso per trattare una corrente gassosa a bassa concentrazione di inquinanti, tra i suoi campi di applicazioni vi è quello della rimozione di sostanze odorogene.

Un tipico impianto utilizzato per la biofiltrazione, schematizzato in Figura 1.6, presenta un letto filtrante in materiale organico (terriccio, torba, compost), su cui cresce la biomassa. Il gas da trattare viene immesso con opportuni distributori nella parte sottostante il letto con basse portate. Così si garantisce un sufficiente tempo di residenza del gas da permettere ai COV di disciogliersi nel film acquoso che si forma sulla superficie del riempimento, da cui viene degradato ad opera dei microrganismi<sup>4,12</sup>. Per questo i risultati migliori si ottengono per specie chimiche con una buona solubilità in acqua. Nel complesso si possono ottenere buone efficienze di abbattimento anche per molecole di composti aromatici, poco solubili, come dimostra uno studio condotto da Lu et al. (2010) sulla rimozione per biofiltrazione di formaldeide, benzene, xilene e toluene da una corrente di aria<sup>14</sup>. Questo tipo di processo richiede un'accurata scelta del consorzio batterico adatto per la rimozione di uno o più specifici inquinanti. Inoltre vanno mantenute le giuste condizioni di umidità, pH, temperatura, rifornimento di nutrienti per i microrganismi per garantirne la sopravvivenza e la corretta attività.



**Figura 1.6:** schema di un biofiltro<sup>12</sup>, con modifiche.

### 1.3.3 Condensazione

Questo processo si realizza sfruttando vari step di raffreddamento e, eventualmente, pressurizzazione. In questo modo si portano i COV nella miscela gassosa alle condizioni di condensazione ed è possibile separarli come liquido dall'aria. Si può scegliere questa tecnica se risulta utile recuperare una specie chimica riutilizzabile in un processo industriale o se si tratta di un composto ad elevato valore aggiunto, quindi commercializzabile. Va tenuta in considerazione anche la temperatura di ebollizione del composto che si desidera recuperare. Se questa è troppo bassa, si incorre in eccessive spese di refrigerazione. Allo stesso modo, è preferibile agire su portate non troppo elevate e piuttosto concentrate. Quest'ultimo aspetto pone anche un problema di sicurezza, poiché durante la condensazione è probabile che la concentrazione della miscela COV-aria rientri nell'intervallo che può provocare esplosioni. Va quindi posta attenzione nell'evitare qualsiasi forma di innesco durante il processo. Se la corrente da trattare ha una elevata umidità bisogna controllare le condizioni di processo per evitare la formazione di ghiaccio sulle pareti delle apparecchiature, poiché il ghiaccio peggiora molto lo scambio termico<sup>4</sup>.

#### 1.3.4 Assorbimento

L'assorbimento è una tecnica che prevede la separazione dei COV dalla corrente d'aria da trattare mediante l'utilizzo di un solvente. Anche in questo caso l'inquinante quindi non viene eliminato ma solo sequestrato. Quindi, il primo passo per adottare tale procedura consiste nel selezionare un solvente in cui il composto da separare risulta molto più solubile rispetto agli altri componenti della miscela gassosa. Si possono usare torri di assorbimento a piatti o a riempimento per massimizzare la superficie di contatto tra gas e solvente liquido, parametro fondamentale per una separazione efficace. Se la corrente da trattare è troppo grande o ha concentrazioni di COV troppo basse, il solvente inviato si porta velocemente alla concentrazione di equilibrio con il gas inquinato e la rimozione risulta inefficace, costringendo ad un elevato consumo del solvente stesso. Dopo aver attraversato la colonna di assorbimento e aver purificato la corrente gassosa, il solvente viene rigenerato, sottoponendolo a strippaggio ad alta temperatura e bassa pressione. In queste condizioni, il composto assorbito diminuisce di molto la sua solubilità nel liquido e viene rilasciato. Il liquido rigenerato viene poi ricircolato alla torre di assorbimento.

Il solvente va scelto nell'ottica di non contaminare l'aria depurata o il composto organico separato in fase di rigenerazione e di evitarne un consumo eccessivo a causa di perdite per evaporazione; quindi è necessario che esso abbia una tensione di vapore bassa<sup>4</sup>.

#### 1.3.5 Adsorbimento

I COV possono essere separati dalla corrente gassosa da trattare anche tramite la tecnica dell'adsorbimento. Essa è utile per concentrare gli inquinanti da rimuovere in caso di grandi portate di gas con una ridotta concentrazione, riducendo così le dimensioni dell'impianto di trattamento. I COV attraversano un letto di materiale adsorbente sui cui siti attivi si legano, con un meccanismo di adsorbimento fisico, tramite legami deboli (forze di Van der Waals).

Per un processo efficace è necessario che il materiale adsorbente abbia una grande area superficiale. Tra i materiali più usati vi sono i carboni attivi, con superfici specifiche fino a 1000 m<sup>2</sup> per grammo di sorbente. Si possono utilizzare anche altri sorbenti, come le zeoliti, che hanno il pregio di poter essere molto selettive (vengono anche dette setacci molecolari), grazie alla loro struttura regolare e ordinata che risulta in pori di dimensioni e forma uguali tra loro. Dopo un certo periodo, il materiale adsorbente risulterà saturato poiché tutti i siti attivi disponibili sono stati tutti occupati dal composto adsorbito. Verrà quindi eseguito un trattamento rigenerativo, operato aumentando la temperatura con un flusso di vapore. L'adsorbimento fisico, infatti, è un processo esotermico favorito a basse temperature. A livello industriale in genere si utilizzano due o più letti adsorbenti in serie, per garantire il funzionamento in continuo dell'impianto i letti vengono alternati in modo che se uno di essi deve essere rigenerato almeno un altro è disponibile per adsorbire gli inquinanti<sup>4</sup>.

#### 1.3.6 Separazione tramite membrana

La separazione dei COV con l'uso di membrane è una tecnologia emergente per il trattamento industriale di correnti gassose contaminate ed è ancora oggetto di studio. Le maggiori difficoltà nella sua applicazione risiedono nel fatto che è necessario individuare membrane selettivamente permeabili alla miscela di COV da separare ma impermeabili all'aria. Inoltre le membrane prescelte devono avere le proprietà meccaniche adatte a renderle resistenti alle differenze di pressione da applicare tra i due ambienti che la membrana stessa separa, per

permettere ai composti verso cui essa è permeabile di attraversarla ed essere recuperati. In genere sono costituite di materiali compositi, principalmente polimerici.

Una delle prime applicazioni della separazione a membrana a livello industriale è stata per processi ad osmosi inversa. Non sono molto indicate nel trattamento di ampie portate di aria a bassa concentrazioni di COV<sup>12</sup>.

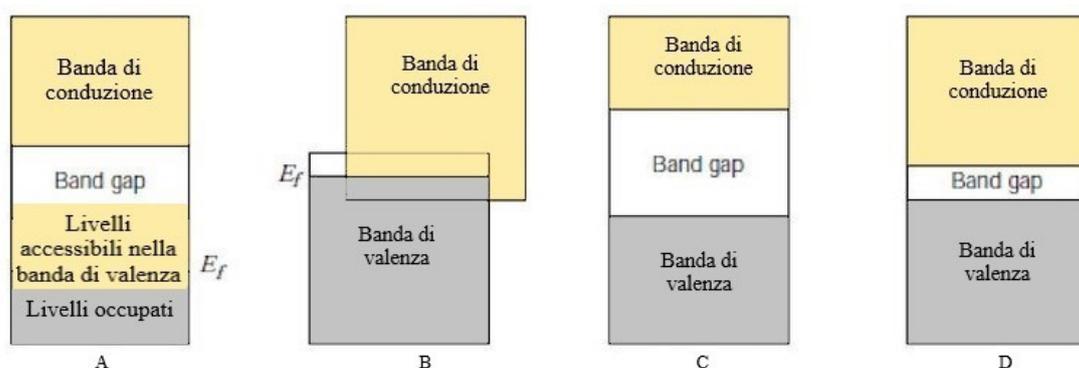
#### 1.4 Ossidazione fotocatalitica

I processi fotocatalitici sono divenuti recentemente oggetto di ricerca poiché risultano particolarmente vantaggiosi sotto diversi punti di vista. Essi sfruttano la capacità da parte di alcuni materiali, tipicamente semiconduttori, di svolgere un'attività catalitica innescata semplicemente grazie alla loro esposizione ad una radiazione luminosa sufficientemente energetica. Per questo la fotocatalisi sta trovando impiego in numerosi ambiti, tra cui quello dell'ossidazione dei COV contenuti in aria. Essa, infatti, permette di degradare questi composti prevalentemente ad acqua e anidride carbonica, operando a temperatura prossima a quella ambiente ed eliminando il consumo di combustibile di supporto necessario per l'ossidazione termica o catalitica tradizionale.

##### 1.4.1 Semiconduttori

I materiali usati in fotocatalisi sono tipicamente semiconduttori. Essi presentano una struttura a bande, dovuta all'interazione tra le nuvole elettroniche degli atomi che compongono il reticolo cristallino del materiale in questione. Quando si forma un reticolo cristallino, la configurazione elettronica dei singoli atomi è perturbata a causa dell'interazione con le nuvole elettroniche degli atomi adiacenti. Il risultato di tale interazione è la scomposizione dei livelli energetici associati ai singoli stati elettronici in una fitta banda. Ciascuna è composta di un numero di livelli energetici pari a quello di atomi che compongono il reticolo. Le diverse bande sono divise tra loro da intervalli di energia proibiti, che gli elettroni non possono assumere. Essi prendono il nome di band gaps. Nella struttura che si viene a formare, l'ultima banda occupata da elettroni è denominata banda di valenza, mentre la prima non occupata da elettroni si definisce banda di conduzione. L'ultimo livello energetico occupato nella banda di valenza è detto livello di Fermi (a cui si associa l'energia  $E_f$ )<sup>15</sup>.

In Figura 1.7 sono schematizzate le strutture a bande che possono caratterizzare un materiale solido.



**Figura 1.7:** rappresentazione della struttura a bande di un conduttore, (A) e (B), di un isolante (C) e di un semiconduttore (D)<sup>15</sup>, con modifiche.

I conduttori possiedono stati energetici liberi nella loro banda di valenza, che è solo parzialmente occupata da elettroni (Figura 1.7 A). Essi possono facilmente essere promossi a questi livelli energetici, superando un gap di energia ridotto. Per un conduttore, si può anche verificare il caso di bande di valenza e conduzione sovrapposte (Figura 1.7 B). La struttura di un semiconduttore, invece, è simile a quella di un isolante e prevede una banda di valenza completamente occupata. Essa è separata da quella di conduzione da livelli energetici proibiti. La differenza tra isolanti e semiconduttori risiede nel valore del band gap, molto più contenuto per questi ultimi rispetto ai primi (rispettivamente Figura 1.7 C e D).

Quando gli elettroni della banda di valenza vengono eccitati, essi sono promossi alla banda di conduzione, lasciando nella banda di valenza una lacuna, detta buca, a cui si associa una carica positiva. Gli elettroni promossi alla banda di conduzione risultano quindi delocalizzati su tutta la struttura del materiale.

I semiconduttori si possono classificare come intrinseci o estrinseci. Nel primo caso le proprietà conduttive del materiale non derivano da impurità presenti nel reticolo cristallino ma solo dalle caratteristiche del reticolo stesso. Nel secondo caso invece le proprietà conduttive sono frutto dell'introduzione di atomi estranei rispetto alla normale composizione del materiale (dopanti). In base alla valenza dell'atomo dopante si otterranno semiconduttori estrinseci di tipo n (valenza superiore a quella dell'atomo sostituito, con conseguente eccesso di elettroni) o tipo p (valenza inferiore a quella dell'atomo sostituito ed eccesso di buche).

#### 1.4.2 Caratteristiche principali della fotocatalisi eterogenea

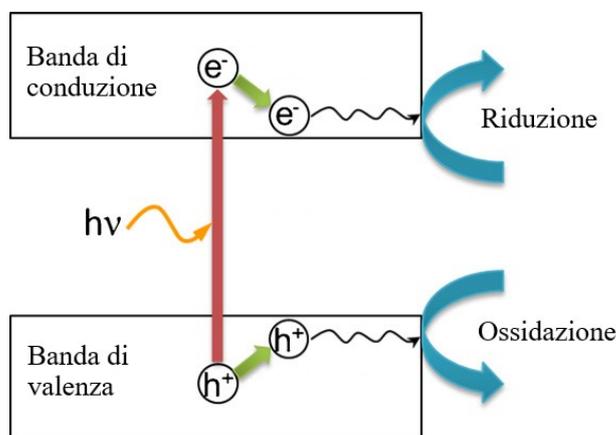
Come anticipato nei paragrafi precedenti, la fotocatalisi è un processo in cui un fotocatalizzatore agisce sulla cinetica di una reazione chimica a seguito della sua attivazione con l'esposizione ad una radiazione di opportuna frequenza ed energia. Trattandosi di un processo catalitico eterogeneo, il suo svolgimento deve sottostare ai meccanismi principali che regolano tale fenomeno. Una reazione fotocatalitica può essere suddivisa nelle seguenti fasi<sup>16</sup>:

- trasporto dei reagenti dal bulk della fase fluida verso i siti attivi sulla superficie del catalizzatore;
- adsorbimento dei reagenti sui siti attivi;
- reazione dei composti adsorbiti;
- desorbimento dei prodotti dai siti attivi;
- trasporto dei prodotti verso il bulk della fase fluida.

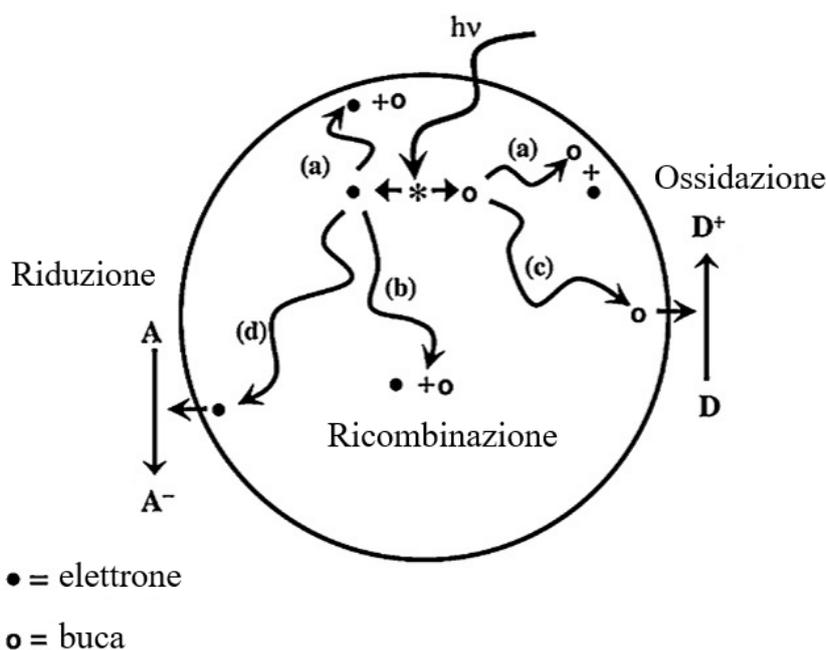
La reazione, nel caso della catalisi eterogenea, viene innescata termicamente. In fotocatalisi l'energia necessaria per iniziare la reazione è fornita al catalizzatore da una radiazione luminosa di opportuna frequenza, in genere in campo UV. La radiazione risulta efficace nel promuovere l'innescamento del fenomeno reattivo solo se i fotoni ad essa associati hanno un'energia superiore al band gap del fotocatalizzatore. In questo modo i fotoni che esso assorbe sono in grado di fornire energia sufficiente agli elettroni della banda di valenza, che sono promossi alla banda di conduzione.

Il meccanismo di attivazione di un fotocatalizzatore è mostrato in Figura 1.7. L'eccitazione di un elettrone alla banda di conduzione ( $e^-$ ) causa la formazione di una lacuna nella banda di valenza. Essa prende il nome di "buca" ( $h^+$ ) e vi è associata una carica positiva. La formazione di questa coppia elettrone eccitato-buca nella struttura del semiconduttore è

essenziale per il procedere della reazione fotocatalitica. Infatti, i due portatori di carica migrano verso la superficie della particella catalitica e raggiungono i siti attivi su cui sono adsorbiti i reagenti. L'elettrone e la buca causano rispettivamente la riduzione e l'ossidazione delle specie chimiche con cui reagiscono, compatibilmente con il potenziale redox che assumono.



**Figura 1.7:** meccanismo di attivazione di un fotocatalizzatore<sup>17</sup>, con modifiche



**Figura 1.8:** meccanismo di ricombinazione di buca ed elettrone<sup>17</sup>, con modifiche.

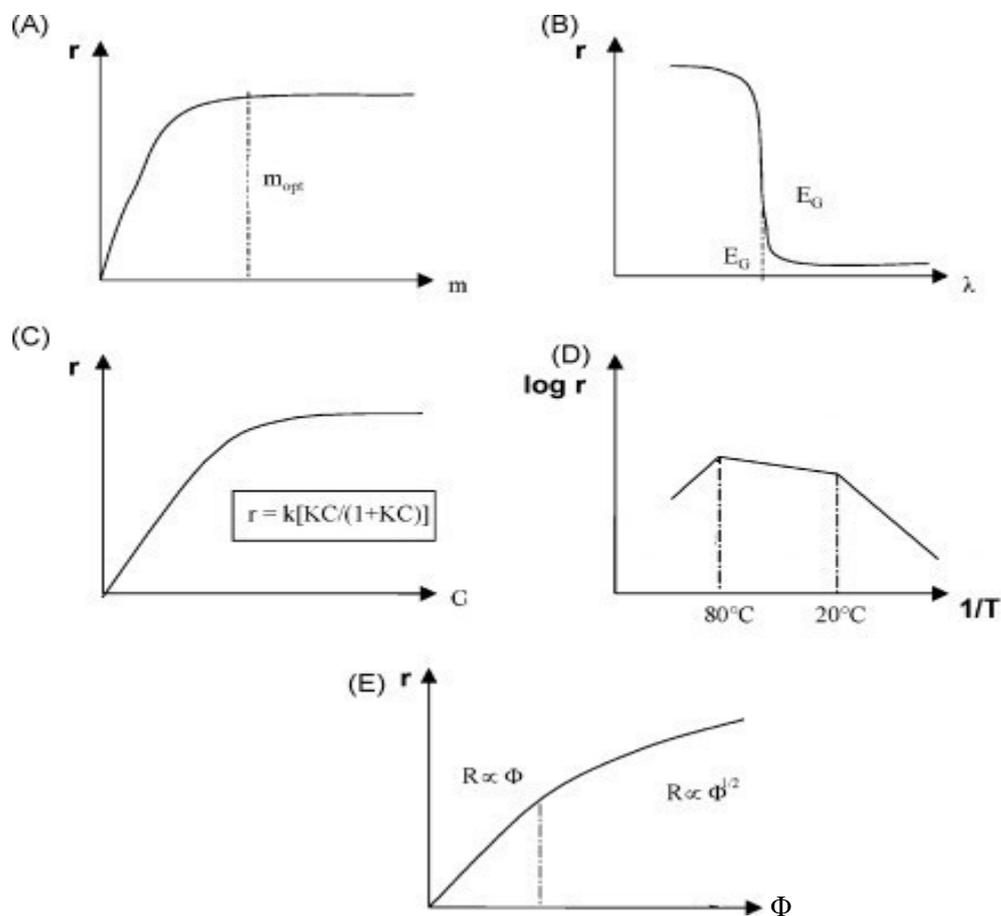
Tuttavia, è bene evidenziare che non tutti i portatori di carica che si generano sono utili per la reazione fotocatalitica. Infatti, buche ed elettroni possono essere consumati, oltre che dalle reazioni di ossidazione e riduzione dei reagenti adsorbiti sulla superficie del fotocatalizzatore, anche a causa del fenomeno di ricombinazione, secondo la (1.8). Come mostrato in Figura 1.8, la ricombinazione può avvenire sia all'interno della particella catalitica (percorso b) che alla superficie della particella stessa (percorso a) ed è accompagnata dal rilascio di energia<sup>16,18</sup>. Va anche ricordato che, per classificare un processo come fotocatalitico,

l'assorbimento dei fotoni deve avvenire da parte del semiconduttore. In questo modo alcuni elettroni sono promossi alla banda di conduzione e si generano buche nella banda di valenza. Se invece i fotoni vengono assorbiti direttamente dalle molecole dei reagenti avviene una reazione di fotolisi.

La cinetica di un processo fotocatalitico è influenzata da diversi fattori, tra i principali vi sono<sup>16</sup>:

- massa di fotocatalizzatore;
- lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- concentrazione iniziale dei reagenti;
- temperatura;
- flusso radiante.

L'effetto di tali fattori è rappresentato in Figura 1.9.



**Figura 1.9:** Influenza sulla velocità di reazione fotocatalitica di (A) massa del fotocatalizzatore, (B) lunghezza d'onda della radiazione incidente, (C) concentrazione iniziale dei reagenti, (D) temperatura e (E) flusso radiante<sup>16</sup>, con modifiche.

Come mostrato in Figura 1.9 A, un incremento della massa di fotocatalizzatore utilizzata conduce ad un aumento della velocità di reazione, almeno fino ad un certo valore, oltre cui essa resta circa costante. Un'aggiunta di ulteriore massa oltre  $m_{opt}$  non porta benefici alla

cinetica della reazione fotocatalitica poiché, anche in base alle diverse configurazioni reattoristiche adottate, la sovrapposizione di più strati di fotocatalizzatore fa sì che una parte di esso non venga più raggiunto dalla radiazione luminosa, risultando inattivo<sup>16</sup>.

Per quanto riguarda l'effetto della lunghezza d'onda della radiazione incidente, è già stato evidenziato precedentemente che il fotocatalizzatore viene attivato solo grazie all'assorbimento di fotoni con un'energia superiore al suo band gap ( $E_G$ , Figura. 1.9 B). Per questo il materiale deve essere colpito da una radiazione con opportuna lunghezza d'onda: ad esempio, nel caso di ossido di titanio, il band gap è pari a 3,2 eV (anatasio) ed è necessaria una radiazione con  $\lambda < 387,5 \text{ nm}$ <sup>19</sup>.

In Figura 1.9 C si mostra l'influenza della concentrazione iniziale di reagenti. Si può notare come anche in questo caso, oltre una certa soglia, il contributo di una maggiore concentrazione di reagenti risulta trascurabile per la cinetica di reazione. La ragione di questo comportamento va ricercata nel fatto che la cinetica di reazione è descrivibile con un modello di Langmuir-Hinshelwood<sup>16</sup>, secondo la (1.6).

$$r = k * \theta = k * \frac{K * C}{(1 + K * C)} \quad (1.6)$$

Nella formula,  $k$  è la costante cinetica della reazione,  $K$  la costante di equilibrio di adsorbimento,  $C$  la concentrazione iniziale dei reagenti e  $\theta$  il grado di ricoprimento del catalizzatore. Se la concentrazione dei reagenti è bassa, il prodotto  $K*C$  è molto minore di uno. La cinetica si può approssimare a quella di un processo di primo ordine, in cui la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione. Nel caso in cui si abbia invece alta concentrazione dei reagenti, il prodotto  $K*C$  risulta molto superiore ad uno e la cinetica si approssima a quella di un processo di ordine 0, indipendente dalla concentrazione.

Nei paragrafi precedenti si sottolinea che le specie chimiche coinvolte in una reazione fotocatalitica devono essere adsorbite sui siti attivi della superficie del catalizzatore per poter reagire. Il processo di adsorbimento è un processo esotermico, favorito a temperature basse. Di contro, dopo la reazione, i prodotti devono desorbirsi dalla superficie del catalizzatore, in modo che i siti attivi possano essere occupati da nuove molecole di reagenti. Il processo di desorbimento, diversamente da quello di adsorbimento, è endotermico e quindi favorito a temperature elevate. Inoltre, i processi fotocatalitici avvengono a temperature prossime a quella ambiente, poiché non è richiesta un'attivazione termica del catalizzatore. Alla luce di queste considerazioni si può spiegare l'andamento della velocità di reazione al variare della temperatura, mostrato in Figura 1.9 D. Si osserva, infatti, che se la temperatura scende al di sotto di 20°C la velocità di reazione diminuisce poiché in queste condizioni l'adsorbimento dei reagenti è molto efficace ma non lo è altrettanto il desorbimento dei prodotti, che via via inibiscono l'attività del catalizzatore; viceversa, se la temperatura supera gli 80°C risulta sfavorito l'adsorbimento dei reagenti sui siti attivi e proprio l'adsorbimento diventa lo step limitante della reazione<sup>16</sup>. Di conseguenza è opportuno, per condurre efficacemente una reazione fotocatalitica, provvedere al raffreddamento del reattore utilizzato. Per tempi di irraggiamento sufficientemente lunghi con radiazioni molto energetiche come quelle UV è inevitabile un marcato aumento della temperatura nell'ambiente di reazione.

#### 1.4.3 L'ossido di titanio come fotocatalizzatore

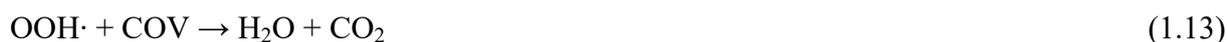
L'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è uno dei materiali più studiati per applicazioni fotocatalitiche date le sue eccellenti proprietà. Si tratta infatti di un materiale non tossico, stabile chimicamente,

ottenibile da precursori poco costosi e facilmente accessibili, attivo nella degradazione di svariati composti organici tra cui i COV. La sua attività deriva in particolare dalla sua caratteristica struttura a bande. La buca che si genera, a seguito dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico, assume un potenziale positivo piuttosto elevato ( $E_{VB} = 2,69$  eV), rendendola molto efficace come specie ossidante. Essa è in grado di ossidare, oltre alle molecole organiche, le molecole d'acqua adsorbite sulla superficie del fotocatalizzatore secondo la (1.10), poiché il suo potenziale è più positivo del potenziale di ossidazione della coppia  $H_2O/OH\cdot$ <sup>19</sup>. In questo modo si generano radicali  $OH\cdot$ , che sono tra le specie a più alto potere ossidante presenti in natura, le quali potranno partecipare alla reazione di ossidazione dei composti organici adsorbiti sull'ossido di titanio.

Similmente, l'elettrone promosso alla banda di conduzione assume un potenziale sufficientemente negativo ( $E_{CB} = -0,51$  eV) da provocare la riduzione dell'ossigeno, anch'esso adsorbito sulla superficie del catalizzatore, poiché il potenziale di riduzione della coppia  $O_2/O_2\cdot^-$  è pari a  $-0,33$  eV<sup>19</sup>. Ciò porta quindi alla formazione dell'anione superossido  $O_2\cdot^-$  che, oltre ad essere efficace come ossidante verso le molecole organiche, come mostrato nella (1.14), se protonato genera radicali idroperossido secondo la (1.12). Anch'essi risultano attivi nella degradazione di composti organici, come mostrato nella (1.13).

Si evince da quanto detto sopra che è essenziale la presenza nell'ambiente di reazione di molecole d'acqua e di ossigeno. La loro presenza porta infatti alla formazione di specie molto reattive, che contribuiscono a migliorare l'attività del fotocatalizzatore  $TiO_2$  nella degradazione di composti organici volatili. Infatti i principali responsabili dell'ossidazione fotocatalitica dei composti organici sono proprio i radicali  $OH\cdot$ , generati dalla riduzione delle molecole d'acqua adsorbite sulla superficie della titania<sup>20</sup>. La presenza di ossigeno è importante anche perché svolge la funzione di accettore di elettroni, contribuendo a ridurre la tendenza alla ricombinazione con le buche fotogenerate.

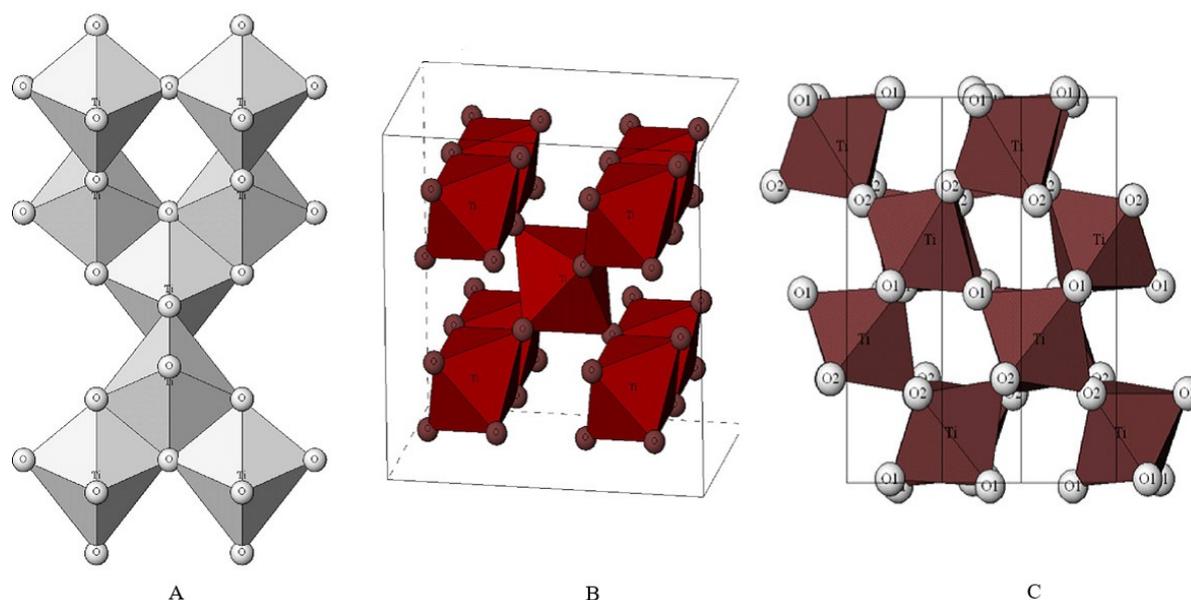
Di seguito si riportano le principali reazioni che avvengono in un processo fotocatalitico con  $TiO_2$  come fotocatalizzatore<sup>18</sup>, brevemente descritte in precedenza.



Il  $TiO_2$  può esistere in differenti forme cristalline, ossia anatasio, rutilo e brookite, mostrate in Figura 1.10. In tutte e tre le forme, gli atomi di titanio sono coordinati da sei atomi di ossigeno e formano strutture ottaedriche ( $TiO_6$ ). Queste si dispongono nello spazio in maniera differente per ciascuna forma cristallina. Nel caso dell'anatasio si ottiene una struttura cristallina tetraedrica per condivisione di un vertice tra le unità ottaedriche  $TiO_6$ , lo stesso

accade per il rutilo anche se in tale struttura cristallina gli ottaedri condividono uno spigolo. Infine, nella brookite gli ottaedri condividono sia vertici che spigoli, a formare cristalli ortorombici<sup>18</sup>.

Il rutilo è la struttura cristallina termodinamicamente più stabile, le altre due forme sono metastabili e tendono ad evolvere verso la fase rutilo. In particolare per la fase anatasio, la transizione risulta significativa per temperature superiori a 600°C. Tuttavia, al di sotto di tale temperatura l'anatasio è la fase che si forma in prevalenza e risulta anche la più attiva, in grado di garantire le maggiori efficienze quantiche in fotocatalisi<sup>16</sup>, anche se in alcuni casi sembrano esserci effetti sinergici derivanti dalla presenza contemporanea di anatasio e rutilo<sup>20</sup>.



**Figura 1.10:** rappresentazione della struttura cristallina di (A) anatasio, (B) rutilo, (C) brookite<sup>18</sup>, con modifiche.

Le criticità legate all'utilizzo dell'ossido di titanio in fotocatalisi riguardano l'elevato band gap, di circa 3,2 eV, che richiede una radiazione ultravioletta per poter essere attivato, e la frequente ricombinazione delle cariche fotogenerate. Dato che il fenomeno di ricombinazione dei portatori di carica risulta più veloce del loro consumo nella reazione con i composti adsorbiti sulla superficie del catalizzatore<sup>19</sup>, l'efficienza del processo fotocatalitico può risultare molto ridotta. Si può porre rimedio, almeno in parte, a questa problematica cercando di ottenere materiali con un reticolo cristallino il più possibile privo di difetti, che impediscono la migrazione dei portatori di carica verso i siti attivi in superficie. Un'altra strategia consiste nel cercare di aumentare l'area superficiale del catalizzatore sviluppando fotocatalizzatori nanostrutturati, per ridurre il percorso di migrazione che le cariche devono compiere per raggiungere le specie chimiche adsorbite in superficie, per un migliore assorbimento della radiazione luminosa e per avere un maggior numero di siti attivi disponibili.

Ridurre il band gap potrebbe permettere di sfruttare una radiazione meno energetica di quella UV per attivare il fotocatalizzatore, come la radiazione solare. Per farlo, si può ricorrere a tecniche come il dopaggio con metalli o non metalli. Con questa tecnica si

introducono nei reticoli cristallini di un materiale atomi di elementi estranei alla sua normale struttura; in particolare, nel caso di un semiconduttore, l'inserimento di un non metallo in forma anionica come l'azoto provoca la formazione di livelli energetici intermedi nel band gap tra banda di valenza e conduzione<sup>18</sup>, riducendo il salto energetico che gli elettroni devono compiere per essere promossi alla banda di conduzione. L'inserimento di metalli nobili invece risulta utile poiché essi sono efficaci accettori di elettroni, prevenendone la ricombinazione. Infine si può anche ricorrere all'accoppiamento di due semiconduttori con differenti valori di band gap, in grado quindi di sfruttare uno spettro più ampio di radiazione per attivarsi.

Tra le principali applicazioni della titania a livello commerciale si possono ricordare i materiali per l'edilizia, in particolare l'uso di pannelli autopulenti, tessuti o intonaci e cementi trattati con  $\text{TiO}_2$  in grado di eliminare, ad esempio, i depositi di particolato diesel sfruttando la quota di radiazione UV nella luce solare<sup>21,22</sup>. Oltre ciò, va ricordata la sua possibile applicazione nella depurazione di aria da composti organici inquinanti o di acque reflue, anch'esse da composti organici o da metalli pesanti e composti inorganici.



## 2. Metodologie sperimentali

Questo capitolo presenta una descrizione delle procedure di laboratorio, delle metodologie di caratterizzazione e delle relative apparecchiature utilizzate durante le attività svolte in questo lavoro di tesi.

### 2.1 Sintesi dei fotocatalizzatori

Sono stati sintetizzati in totale sette campioni in questo lavoro, alcuni dei quali inserendo un elemento dopante. La scelta è ricaduta su un dopaggio con atomi di fosforo e di zirconio. Il primo campione sintetizzato è un catalizzatore costituito da ossido di titanio puro. Oltre a questo, sono stati prodotti quattro campioni a differenti concentrazioni nominali di fosforo. Lo scopo è individuare eventuali differenze strutturali o di proprietà fotocatalitiche al variare della quantità di dopante presente nelle polveri. È stato anche sintetizzato un campione dopato con il solo zirconio. Infine, è stato preparato un fotocatalizzatore che presenta entrambi i dopanti, per indagare possibili effetti d'interazione derivanti dalla presenza dei due eteroatomi sulle caratteristiche del materiale. I campioni sintetizzati sono i seguenti:

- titania mesoporosa pura ( $\text{TiO}_2\text{-m}$ );
- titania mesoporosa dopata con fosforo, con rapporto atomico P/Ti di 0,01 (P-TiO<sub>2</sub> 1%);
- titania mesoporosa dopata con fosforo, con rapporto atomico P/Ti di 0,02 (P-TiO<sub>2</sub> 2%);
- titania mesoporosa dopata con fosforo, con rapporto atomico P/Ti di 0,03 (P-TiO<sub>2</sub> 3%);
- titania mesoporosa dopata con fosforo, con rapporto atomico P/Ti di 0,06 (P-TiO<sub>2</sub> 6%);
- titania mesoporosa dopata con zirconio, con rapporto atomico Zr/Ti di 0,01 (Zr-TiO<sub>2</sub> 1%);
- titania mesoporosa dopata con zirconio e fosforo, con rapporto atomico P/Ti di 0,016 e Zr/Ti di 0,005 (Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub>).

La sintesi dei campioni è stata effettuata utilizzando un processo sol-gel. Esso consiste nella formazione di un gel a partire da una soluzione colloidale contenente un alcossido metallico come precursore, nel caso specifico il butossido di titanio ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ , 97% Sigma Aldrich). Il precursore contenuto nella soluzione subisce le reazioni di idrolisi e condensazione, formando un gel il cui reticolo presenta numerosi legami Ti-O-Ti<sup>23</sup>. Infine, il campione è sottoposto a trattamenti termici per completare il processo di condensazione del gel, la rimozione del solvente e dei residui di precursori e la cristallizzazione del materiale.

Il metodo di sintesi sol-gel è molto usato poiché permette di controllare facilmente le caratteristiche dei materiali prodotti, come dimensione e forma delle particelle ottenute, garantendo anche omogeneità delle proprietà chimiche. Esso permette, inoltre, di inserire e disperdere efficacemente nella struttura del prodotto elementi dopanti anche in piccole concentrazioni<sup>23</sup>.

### 2.1.1 Sintesi di TiO<sub>2</sub>-m

La TiO<sub>2</sub>-m è stata sintetizzata utilizzando come riferimento la procedura presente in Piumetti, et al. (2014)<sup>24</sup>:

- preparazione della soluzione 1: si aggiungono goccia a goccia di 10 g di butossido di titanio a 60 ml di una soluzione acquosa di acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH, 99% Sigma Aldrich) al 20% in volume, mantenendo in agitazione vigorosa a temperatura ambiente per circa 4 ore;
- preparazione della soluzione 2: si aggiungono circa 6 g di Pluronic 123 (Sigma Aldrich) a 40 ml di etanolo anidro (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 99,8%, Sigma Aldrich), mantenendo in agitazione vigorosa per circa 4 ore a temperatura ambiente;
- la soluzione 2 è aggiunta goccia a goccia alla soluzione 1, mantenendo in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente;
- il gel ottenuto viene inserito in un'autoclave in teflon e sottoposto a un trattamento termico in forno a 85 °C per 48 ore;
- la sospensione che si genera viene centrifugata più volte a 5000 rpm, fino a completare la separazione della soluzione dal precipitato, formatosi nel precedente trattamento in forno;
- si essicca a 80 °C la fase solida separata nel passaggio precedente;
- si effettua, infine, la calcinazione del campione a 450 °C della durata di 4 ore, utilizzando una rampa di riscaldamento di 1,8 °C al minuto.

### 2.1.2 Sintesi di TiO<sub>2</sub> dopata

La sintesi dei campioni di titania dopata con fosforo procede come nel caso del materiale puro (TiO<sub>2</sub>-m), con la semplice aggiunta di acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich 85% w/w) in fase di preparazione della soluzione 1. Per ottenere i campioni P-TiO<sub>2</sub> 1%, P-TiO<sub>2</sub>-2%, P-TiO<sub>2</sub>-3% e P-TiO<sub>2</sub>-6% vengono aggiunti alla soluzione 1 rispettivamente 15,9 µl, 31,4 µl, 63,5 µl e 129,0 µl di acido fosforico.

Per quanto concerne la preparazione della titania dopata con zirconio (Zr-TiO<sub>2</sub> 1%) e per quella co-dopata con zirconio e fosforo (Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub>), la procedura seguita è identica a quella utilizzata per i campioni precedenti. Per il campione dopato con il solo zirconio si aggiungono 0,101 g di cloruro di zirconio ottaidrato (ZrOCl<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O 98%, Sigma Aldrich) alla soluzione 1. Per il campione co-dopato, invece, si aggiungono 31,4 µl di acido fosforico e 0,0505 g di cloruro di zirconio ottaidrato.

## 2.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni

I fotocatalizzatori sintetizzati sono stati sottoposti ad alcune tecniche di caratterizzazione, al fine di indagarne le caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche.

### 2.2.1 Porosimetria ad azoto

Tra i parametri che caratterizzano un catalizzatore solido rivestono un ruolo importante l'area superficiale specifica, il volume e la distribuzione della dimensione dei pori. I valori di tali

parametri sono ricavabili da prove di adsorbimento di gas sulla superficie del campione di interesse. Da queste si ottengono delle curve, denominate isoterme di adsorbimento, da cui è possibile ricavare le informazioni riguardanti l'area superficiale del materiale e le caratteristiche dei pori.

La tecnica di caratterizzazione più diffusa, a cui sottoporre i campioni per ricavarne le isoterme di adsorbimento, è la porosimetria ad azoto. Essa sfrutta l'adsorbimento dell'azoto sulla superficie del catalizzatore. In particolare, il fenomeno che si verifica è il fisisorbimento. Al contrario del chemisorbimento, che avviene con la formazione di legami chimici tra l'adsorbato e i siti attivi presenti sulla superficie del materiale, il fisisorbimento avviene grazie a legami deboli di tipo Van der Waals ed è aspecifico, ossia avviene in modo uniforme su tutta la superficie esposta all'azoto gassoso. La prova va effettuata alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido, pari a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Ciò si rende necessario poiché le interazioni tra azoto e superficie del materiale analizzato sono deboli e a temperature superiori la quantità di azoto adsorbita risulterebbe molto modesta e di difficile rilevazione da parte dello strumento di misura.

La quantità di gas che si può adsorbire su una superficie dipende principalmente dalla pressione relativa del gas, dalla temperatura a cui si effettua la prova di adsorbimento e dalla tipologia di gas e materiale adsorbente, secondo l'equazione 2.1<sup>25</sup>.

$$\frac{n}{m^s} = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad (2.1)$$

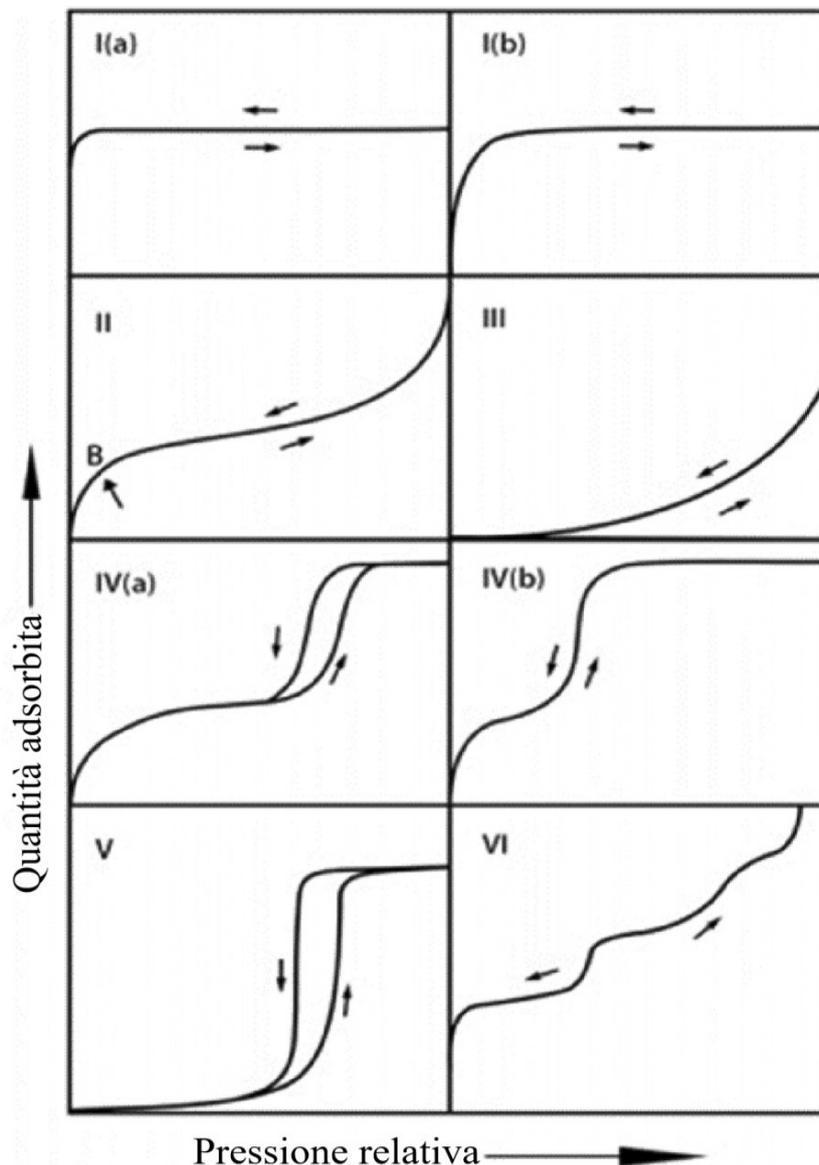
Nella (2.1)  $n$  è il volume di gas adsorbito a una certa pressione relativa del gas,  $m^s$  è la massa di catalizzatore considerata,  $p^0$  è la tensione di vapore del gas alla temperatura della prova e  $p$  la pressione del gas in un certo istante. L'espressione è valida se la temperatura è inferiore alla temperatura critica del gas utilizzato. La 2.1 rappresenta anche il modello matematico generale per descrivere le isoterme di adsorbimento ottenute dalla porosimetria, che legano, infatti, la quantità in volume di gas che si adsorbe per unità di superficie ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ ) alla sua pressione relativa ( $p/p^0$ ), a una temperatura fissata.

Si possono identificare sei tipi differenti di isoterme<sup>26</sup>, come mostrato anche nella Figura 2.1:

1. Tipo I: è caratterizzata da un andamento analogo all'isoterma di Langmuir, che descrive la formazione di un monolayer di gas su una superficie. Questo tipo di curva rappresenta un fenomeno reversibile (non vi è isteresi) e si ottiene con solidi microporosi, nella forma (a) se i micropori hanno dimensioni inferiori ad 1 nm, nella (b) per micropori tra 1 e 2 nm.
2. Tipo II: questa isoterma si riferisce a solidi non porosi o macroporosi. Ad alte pressioni relative si ha un grande incremento della quantità di gas adsorbito, segno che si manifesta la formazione di multilayer sulla superficie del campione analizzato. Nella parte iniziale della curva si può identificare un punto, detto punto B, che indica il completamento di un monolayer di gas adsorbito e l'inizio della formazione di ulteriori layers.
3. Tipo III: può essere associata a solidi non porosi o macroporosi che manifestano interazioni con l'adsorbato piuttosto deboli; la curva si presenta convessa verso l'asse delle ascisse e non è identificabile il punto B.
4. Tipo IV: si ottiene tipicamente per solidi mesoporosi, anche in essa è identificabile un punto B in corrispondenza della pressione relativa a cui si completa la formazione del monolayer sulla superficie solida. Ad alte pressioni relative, in solidi che manifestano un'isoterma del tipo IV(a) si ha condensazione capillare del gas nei pori, fenomeno

evidenziato dalla presenza di un ciclo di isteresi. L'isoterma di tipo IV(b) si riscontra nel caso di materiali mesoporosi con una struttura molto ordinata e non presenta isteresi.

5. Tipo V: questa isoterma è caratteristica di solidi micro o mesoporosi che manifestano interazioni blande con le molecole di adsorbato; nel tratto iniziale l'andamento è simile al tipo III, a pressioni relative superiori si manifesta come per il tipo IV(a) un ciclo di isteresi.
6. Tipo VI: si riferisce a solidi non porosi e con una superficie molto ordinata, mostra una struttura "a gradini", a indicare la formazione di un multilayer gassoso adsorbito sulla superficie del materiale.



**Figura 2.1:** isoterme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC <sup>26</sup>, con modifiche.

Il metodo di calcolo da applicare per ricavare l'area superficiale di un solido poroso, a partire dai dati forniti dalla porosimetria ad azoto, è il modello elaborato da Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T). Esso costituisce una generalizzazione del modello di adsorbimento di

Langmuir e, contrariamente a quest'ultimo, prevede la possibilità che si formi un multilayer sulla superficie del catalizzatore. Oltre a ciò, il modello si basa sulle seguenti ipotesi<sup>25</sup>:

- le molecole di uno strato costituiscono i siti di adsorbimento per le molecole dello strato successivo;
- il calore di adsorbimento delle molecole che formano il primo strato non risente della presenza di molecole vicine già adsorbite ed è quindi costante;
- il calore di adsorbimento per tutti gli strati successivi al primo si assume pari al calore di liquefazione del gas utilizzato;
- ogni strato è in equilibrio termodinamico e non interagisce con altri strati, per ciascuno è applicabile il modello di Langmuir.

In questo modello la dipendenza della quantità di gas adsorbito in funzione della sua pressione relativa assume la forma dell'equazione 2.2<sup>25</sup>:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \cdot \left[1 - \frac{p}{p^0} + C \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)\right]} \quad (2.2)$$

In questa equazione,  $n$  indica la quantità in volume di gas adsorbito ad un certo valore di pressione relativa,  $n_m$  il volume di gas che forma un monolayer completo sulla superficie del materiale in analisi,  $C$  è una costante che dipende dal tipo di interazione tra adsorbente ed adsorbato. Per ricavare l'area superficiale specifica di un materiale applicando il modello B.E.T. occorre linearizzare l'equazione 2.2, che assume la forma dell'equazione 2.3:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \cdot \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2.3)$$

L'equazione 2.3 rappresenta una retta, dai valori di pendenza e intercetta si ricavano i parametri  $C$  e  $n_m$ . L'equazione BET approssima l'andamento dell'isoterma di adsorbimento ricavata sperimentalmente solo per bassi valori di pressione relativa, in genere in un intervallo di  $p/p^0$  compreso tra 0,05 e 0,3. Per operare una scelta corretta riguardo all'intervallo di pressione vanno adottati i seguenti criteri<sup>25,26</sup>:

- il valore della costante  $C$  deve essere positivo;
- l'equazione 2.2 è applicabile in un range di pressione relativa in cui, al crescere di  $p/p^0$ , il gruppo  $n(1-p/p^0)$  è monotono crescente.

Dopo aver ottenuto il valore di  $n_m$ , è possibile calcolare l'area superficiale specifica ricorrendo all'equazione 2.4.

$$S = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad (2.4)$$

$L$  è il numero di Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  molecole/mol) e  $\sigma$  l'area occupata da ciascuna molecola adsorbita sulla superficie del campione analizzato, che nel caso dell'azoto è pari a  $0.162 \text{ nm}^2$ .

Analizzando le isoterme di adsorbimento, è possibile risalire alla distribuzione della dimensione dei pori del solido e al loro volume. Tali informazioni si possono ottenere dall'applicazione di diversi metodi di calcolo, tra cui uno dei più diffusi è il metodo proposto da Barrett, Joyner e Halenda (B.J.H.). Esso tiene conto del fenomeno di condensazione capillare nei pori del materiale. Quando un gas penetra in una struttura porosa di piccole

dimensioni, tipicamente meso o microporosa, avviene la condensazione del gas ad una pressione inferiore alla pressione di vapore di saturazione corrispondente alla temperatura a cui si effettua la prova di adsorbimento. Il fenomeno può essere descritto dall'equazione 2.5, nota come l'equazione di Kelvin, su cui il modello B.J.H. è basato<sup>27</sup>.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (2.5)$$

Nella 2.5  $\gamma$  è la tensione superficiale del liquido formatosi per condensazione nei pori,  $V$  è il volume molare del liquido,  $r$  il raggio del poro,  $R$  la costante dei gas e  $T$  la temperatura del sistema.

Osservando i cicli di isteresi che le isoterme manifestano, inoltre, è possibile risalire alla forma che i pori del solido analizzato assumono. In Figura 2.2 sono mostrati i cicli di isteresi principali secondo la classificazione IUPAC. Le forme H1 e H2 sono riconducibili a solidi con pori cilindrici, la prima nel caso di porosità con dimensioni piuttosto uniformi<sup>27</sup>. La tipologia H3, invece, si associa a pori del tipo a fessura, generati dall'aggregazione di particelle con forma riconducibile ad una lastra (*plate-like particles*)<sup>27</sup>. Infine, la configurazione H4 si riscontra per solidi in genere microporosi.

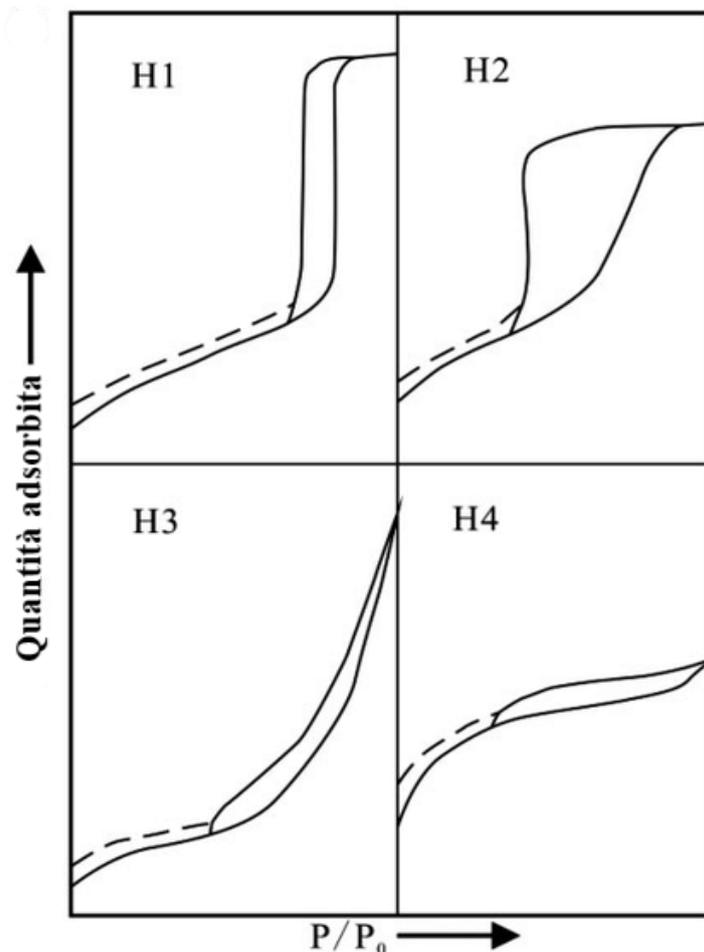


Figura 2.2: cicli di isteresi e forme dei pori<sup>27</sup>, con modifiche.

Le prove sperimentali vengono condotte con lo strumento mostrato in Figura 2.3 (Micromeritics Tristar II Asap 3020), nel quale i campioni sono inseriti in un bagno di azoto

liquido a  $-196^{\circ}\text{C}$  e su di essi viene inviato azoto gassoso. Prima di effettuare la misura è opportuno sottoporre i campioni ad un processo di pretrattamento, in particolare di degasaggio. Le polveri vengono mantenute per circa 2 ore a  $200^{\circ}\text{C}$ , allo scopo di desorbire impurezze o molecole d'acqua presenti sulla loro superficie, che influenzerebbero il calcolo dell'area superficiale.



**Figura 2.3:** strumento per la porosimetria ad azoto.

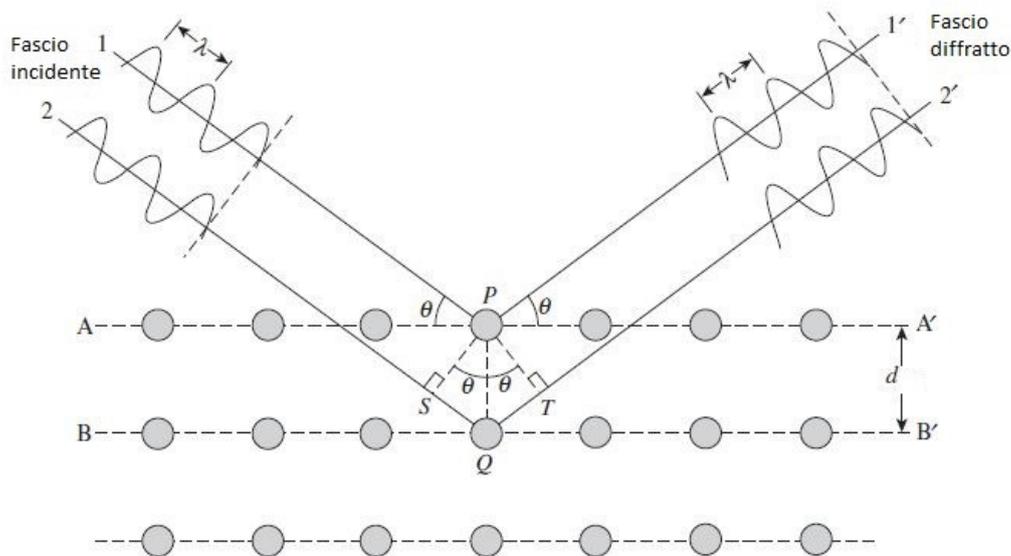
### 2.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica che permette di ricavare informazioni riguardo alla struttura cristallina ed alle fasi presenti in un materiale solido. Essa sfrutta il fenomeno della diffrazione di una radiazione incidente sul reticolo di un materiale solido cristallino.

Affinché si abbia diffrazione, è necessario che le radiazioni componenti un fascio di raggi X, deviate dopo aver colpito il campione in esame, risultino in fase tra loro. Ciò accade se, considerando un insieme di piani cristallini paralleli e separati da una distanza comparabile con la  $\lambda$  della radiazione incidente (tutti identificati da una terna di indici di Miller  $(hkl)$ ), la differenza di cammino tra i raggi deviate dai diversi piani è un multiplo della lunghezza d'onda della radiazione stessa. Il vincolo esposto viene formalizzato matematicamente dalla legge di Bragg (equazione 2.6), la cui validità è condizione necessaria per il verificarsi del fenomeno di diffrazione<sup>28</sup>.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

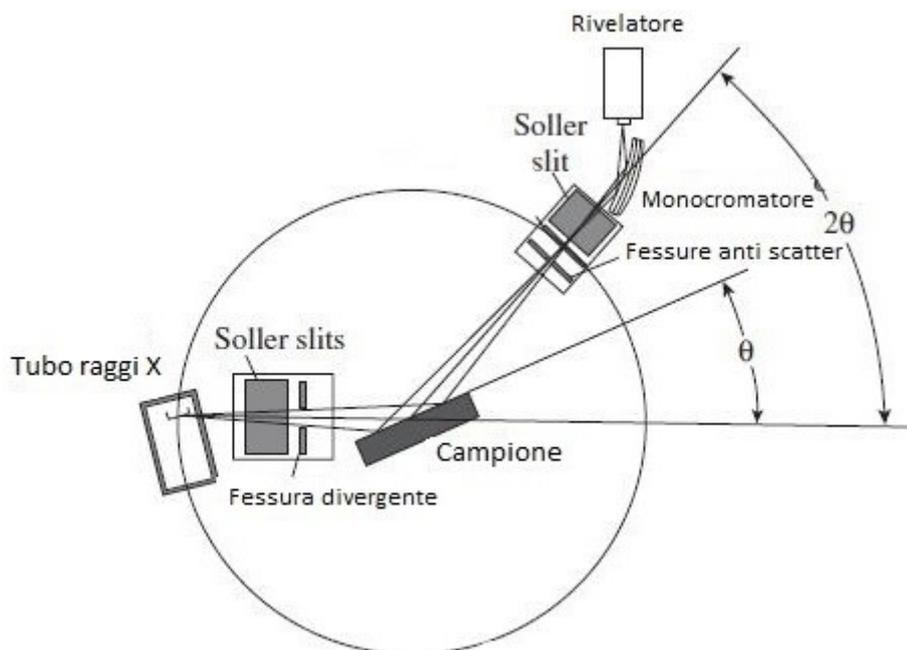
Qui  $n$  è un numero intero,  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  la distanza tra i piani cristallini del solido,  $\theta$  l'angolo con cui fascio raggi X colpisce il materiale. Il fenomeno viene rappresentato in Figura 2.4. I raggi 1' e 2' diffratti rispettivamente dai piani A' e B' sono in fase se la somma dei segmenti SQ e QT, espressi in funzione dell'angolo  $\theta$ , è pari a  $n\lambda$ .



**Figura 2.4:** schema del fenomeno di diffrazione di raggi X su un reticolo cristallino<sup>28</sup>, con modifiche.

Osservando la figura precedente e l'espressione della legge di Bragg, si nota che il fenomeno di diffrazione dipende anche dall'angolo  $\theta$  tra la radiazione incidente e il reticolo. Dall'equazione 2.6 si ricava il valore di  $\theta$  che soddisfa le condizioni per cui i raggi X possono essere diffratti dagli atomi del piano cristallino che colpiscono.

Lo strumento usato per questo tipo di analisi è il diffrattometro. Esso è costituito da una sorgente di raggi X, un sostegno portacampione in grado di ruotare e un rivelatore per la radiazione diffratta. Anche quest'ultimo è in grado di ruotare in modo da mantenere sempre un'angolazione di  $2\theta$  rispetto alla direzione dei raggi diffratti. Lo strumento è schematizzato in Figura 2.5.



**Figura 2.5:** schema di un diffrattometro a raggi X<sup>28</sup>, con modifiche.

La sorgente della radiazione è costituita da un tubo a raggi X. In tale apparecchio gli elettroni emessi dal catodo sono accelerati verso l'anodo grazie alla presenza di un elevato  $\Delta V$  tra i due elettrodi. Gli elettroni acquisiscono elevata energia cinetica e colpiscono l'anodo. Se l'energia che possiedono è sufficiente, a seguito dell'impatto possono eccitare un elettrone di core degli atomi dell'anodo, che viene promosso a livelli energetici superiori lasciando una vacanza elettronica. Quest'ultima viene colmata da un elettrone di gusci più esterni, la transizione avviene con emissione di energia in forma di raggi X.

Per l'analisi XRD è necessaria una radiazione monocromatica, quindi la radiazione prodotta dal tubo viene filtrata da un monocromatore, che assorbe i raggi con lunghezza d'onda diversa da quella di interesse<sup>28</sup>.

Lo strumento registra l'intensità dei raggi diffratti dal campione in funzione dell'angolo  $2\theta$ , formato tra la radiazione incidente e la posizione del detector. Ciò avviene grazie al moto relativo di tubo a raggi X, portacampione e detector. I diffrattogrammi ottenuti analizzando i campioni vengono confrontati con quelli di sostanze pure contenuti nel database ICDD, per identificare il tipo di materiale in esame.

Oltre alle informazioni sulle fasi presenti e sulla struttura cristallina, è possibile ricavare dai diffrattogrammi una stima della dimensione dei cristalliti del solido analizzato, applicando l'equazione 2.7 nota come equazione di Scherrer<sup>27</sup>.

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (2.7)$$

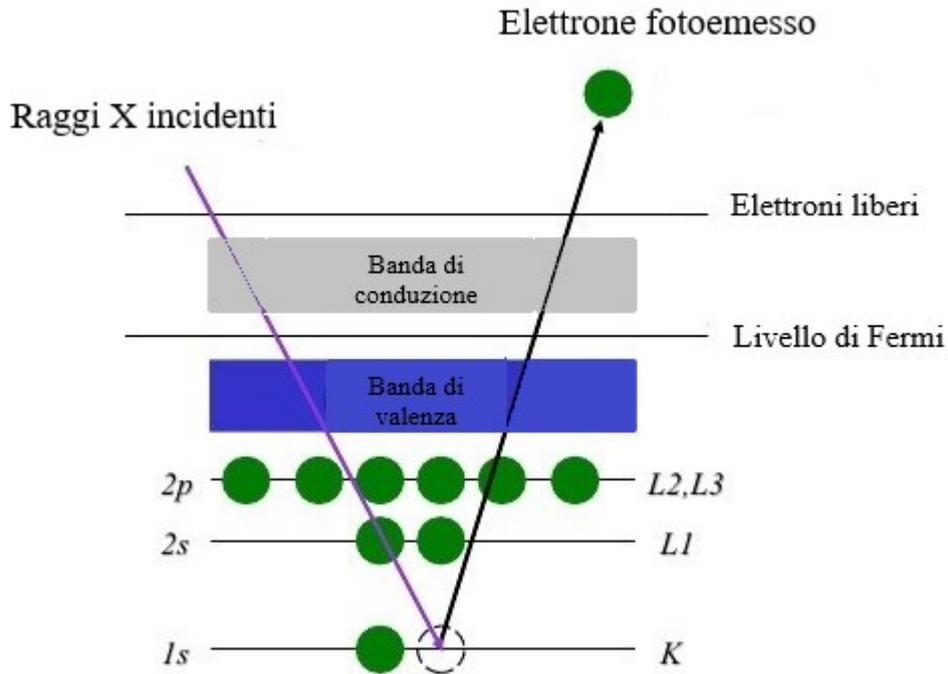
Nella 2.7  $\lambda$  rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione incidente, 0,9 è il fattore di forma per particelle sferiche,  $\theta$  indica la posizione del picco,  $FWHM$  è l'ampiezza a mezza altezza del picco considerato.

Il diffrattometro utilizzato per le prove sperimentali è un X'Pert Philips PW3040, equipaggiato con un generatore di raggi X con anodo in Rame, di cui si sfrutta la radiazione  $K\alpha$  (1,5418 Å). L'intervallo di  $2\theta$  scansionato varia tra 20 e 70 gradi.

### 2.2.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) è una tecnica di spettroscopia elettronica che sfrutta la capacità degli atomi di un elemento di emettere elettroni se irraggiato con un fascio di raggi X di opportuna frequenza, da cui dipende l'energia ad essi associata. Questo tipo di analisi è frequentemente usato per identificare la composizione chimica superficiale di un campione analizzato, non solo in termini di elementi presenti e loro concentrazione, ma anche ricavandone informazione sullo stato chimico.

Quando un materiale è irraggiato con una radiazione sufficientemente energetica, nello specifico nel campo della radiazione X, i fotoni incidenti sul campione interagiscono con gli elettroni dei livelli energetici di core degli atomi colpiti. L'energia ceduta dai fotoni agli elettroni permette che questi ultimi vengano emessi dall'atomo, lasciando una vacanza nel guscio di appartenenza. Il fenomeno è schematizzato in Figura 2.6.



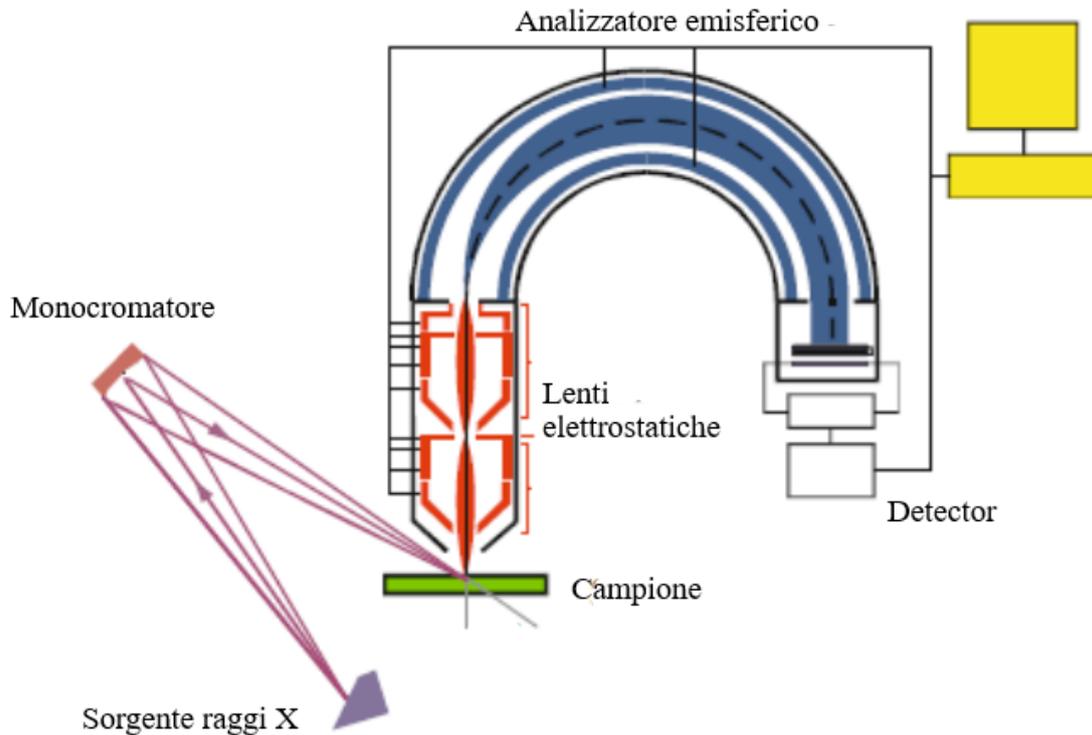
**Figura 2.6:** meccanismo di fotoemissione di un elettrone<sup>29</sup>, con modifiche.

Questo tipo di analisi dà informazioni solo sulla superficie del campione esaminato. Sebbene i raggi X penetrino in profondità nel materiale (decine di  $\mu\text{m}$ ), solo gli elettroni emessi da atomi a pochi nanometri dalla superficie riescono ad abbandonare il materiale prima di dissipare la loro energia attraverso urti anelastici con elettroni vicini. Gli elettroni emessi acquisiscono una specifica energia cinetica  $E_K$ ; essa è pari alla differenza tra l'energia del fotone incidente  $h\nu$ , la binding energy  $E_B$  e il parametro  $\Phi$ , come mostrato nell'equazione 2.8.

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.8)$$

La binding energy ( $E_B$ ) è l'energia necessaria per separare l'elettrone dall'atomo a cui appartiene,  $\Phi$  rappresenta la funzione lavoro, che tiene conto dell'energia necessaria al fotoelettrone per abbandonare la superficie del campione in cui è stato generato. La  $E_B$  può essere calcolata dall'equazione 2.8, nota l'energia cinetica degli elettroni emessi.

La Figura 2.7 mostra lo schema di uno spettrometro a raggi X. Lo strumento per questo tipo di spettroscopia elettronica è costituito da una sorgente di raggi X, del tutto simile ad un tubo a raggi X. Prima di colpire il campione, la radiazione prodotta dalla sorgente viene filtrata con un monocromatore, per ottenere una radiazione monocromatica. I fotoelettroni emessi dal materiale vengono poi inviati ad un analizzatore tramite un sistema di lenti elettrostatiche. Esse abbassano l'energia dei fotoelettroni fino ad un valore detto di "pass energy", necessario affinché questi possano accedere all'analizzatore stesso<sup>29</sup>. Tra gli analizzatori più utilizzati nei moderni spettrometri, vi è quello denominato CHA (concentric hemispherical analyzer). Qui i fotoelettroni vengono scansionati al variare della pass energy grazie all'applicazione di precisi valori di potenziale alle due semisfere (interna ed esterna) che costituiscono il CHA. Infine, il detector riceve gli elettroni che hanno attraversato l'analizzatore ed elabora uno spettro, in cui viene mostrata l'intensità del segnale (numero di elettroni) associato al fenomeno di fotoemissione, in funzione della binding energy degli elettroni fotoemessi.



**Figura 2.7:** schema di uno spettrometro per analisi XPS <sup>29</sup>, con modifiche.

Il valore di  $E_B$  è caratteristico per ogni atomo, grazie ad esso è possibile risalire al tipo di elemento da cui il fotoelettrone è stato emesso nonché a informazioni come il tipo di legami chimici a cui un atomo partecipa. Per uno stesso atomo la formazione di legami chimici di diverso tipo, ad esempio legame singolo o doppio legame, o con diversi elementi comporta una lieve variazione nel valore di binding energy associata agli elettroni che esso emette se colpito da fotoni di opportuna energia. Tale fenomeno prende il nome di chemical shift<sup>29</sup>. Inoltre, l'intensità dei picchi presenti nello spettro è correlabile con la concentrazione superficiale dei composti presenti nel campione tramite un coefficiente denominato sensitivity factor  $S_i$ , tipico di ogni materiale e influenzato anche dallo strumento di misura<sup>27,28</sup>. È quindi possibile anche un'analisi quantitativa di tali composti.

Un tipico spettro XPS non contiene solo picchi relativi all'emissione di elettroni di core degli atomi superficiali del materiale analizzato. Vengono, infatti, registrati anche picchi relativi al guscio di valenza degli atomi e picchi relativi al fenomeno di emissione Auger. I primi sono distinguibili poiché ad essi in genere si associano  $E_B$  decisamente inferiori rispetto a quelle di elettroni di core, non superiori a poche decine di eV. I secondi derivano dal riarrangiamento elettronico negli atomi da cui sono stati emessi gli elettroni di core, a seguito dell'irraggiamento con raggi X. Infatti, la lacuna elettronica lasciata in un guscio viene colmata da elettroni di gusci più esterni ed a più alta energia. Durante il processo, viene emessa energia in forma di radiazione X ad opportuna frequenza, che può essere dissipata per fluorescenza o assorbita da un elettrone di gusci esterni. Tale elettrone può, di conseguenza, essere asportato dall'atomo a cui appartiene. Si può discriminare tra picchi di core e di emissione Auger tenendo presente che l'energia cinetica di questi ultimi dipende dalla differenza di energia tra il livello energetico dell'elettrone fotoemesso e quello dell'elettrone che colma la lacuna elettronica. Di conseguenza, se varia l'energia della radiazione X utilizzata, si otterrà una variazione del valore di binding energy associata al picco registrato

sullo spettro per l'emissione di elettroni Auger<sup>28</sup>. Ciò non accade invece per il valore di  $E_B$  dei picchi di emissione di elettroni di core.

L'interpretazione dello spettro viene complicata anche da altri fattori, a cominciare dal chemical shift di cui si è accennato nel paragrafo precedente. Inoltre possono manifestarsi picchi satellite dei picchi corrispondenti ad elettroni di core, per interazione di questi ultimi con elettroni di valenza al momento dell'emissione. Infine, per atomi con elettroni di valenza spaiati, si può verificare uno splitting dei picchi relativi agli elettroni di core.

Le prove sperimentali sono state condotte con un spettrometro PHI 5000 Versa Probe, che sfrutta una radiazione monocromatica Al K $\alpha$  (1486,6 eV).

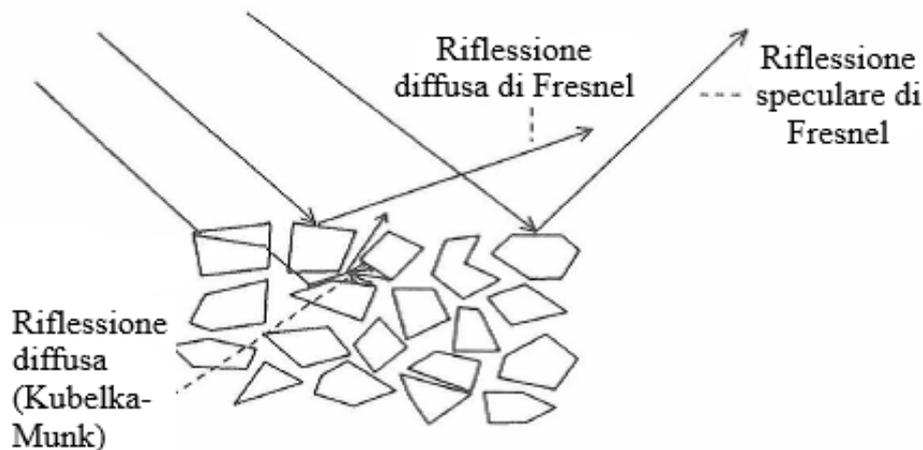
#### 2.2.4 Spettroscopia a riflettanza diffusa (DR) UV-Vis

La spettroscopia a riflettanza diffusa (DR) UV-Vis è una tecnica di caratterizzazione che permette di ottenere informazioni riguardo all'assorbanza di un materiale. Tale proprietà risulta fondamentale per capire come esso interagisce con una radiazione luminosa incidente e in quale intervallo di lunghezze d'onda è in grado di assorbire tale radiazione, nello specifico a proposito della radiazione in campo UV-Visibile (intervallo di lunghezze d'onda 200-800 nm). Se si applica questa tecnica analitica ad un fotocatalizzatore, dato che la sua attività catalitica è innescata proprio dall'assorbimento di una radiazione di opportuna frequenza, è possibile capire l'intervallo di lunghezze d'onda in cui il catalizzatore è attivo se irraggiato.

L'utilizzo di questo tipo di spettroscopia si rivela utile in questo lavoro poiché permette di capire l'effetto che riveste il dopaggio dei campioni sulla loro capacità di assorbire una radiazione luminosa nelle regioni UV e visibile. La scelta di inserire eteroatomi in alcuni dei campioni sintetizzati, infatti, è motivata dall'obiettivo di estendere la regione di assorbimento dello spettro della radiazione luminosa dell'ossido di titanio verso la regione del visibile. Questo semiconduttore assorbe efficacemente nel campo dell'UV ma risulta pressoché inattivo se irraggiato con luce nel campo del visibile. Se si potesse estendere il range di lunghezze d'onda sfruttabili dal fotocatalizzatore verso radiazioni a lunghezze d'onda superiori a quella UV (red shift), ossia verso la regione del visibile, si potrebbe sfruttare una radiazione meno energetica di quella UV per renderlo attivo, come ad esempio quella solare.

La tecnica della spettroscopia UV-Visibile a riflettanza diffusa sfrutta la riflessione diffusa per ricavare informazioni sull'assorbanza del materiale testato. Essa si applica se è necessario analizzare, ad esempio, polveri o campioni non trasparenti e che possiedono una spiccata capacità di generare scattering sul fascio luminoso che li colpisce, rendendo inapplicabile la tipica procedura di analisi in trasmittanza.

Il fenomeno di riflessione può avvenire in diversi modi. Si possono avere riflessioni di Fresnel (speculari o diffuse), con la radiazione incidente che interagisce una sola volta con le particelle sulla superficie del campione e viene riflessa in funzione del suo angolo di incidenza. Si verifica, invece, riflessione diffusa quando un fascio luminoso colpisce il campione analizzato e penetra all'interno del materiale. La quota che non viene assorbita dal materiale stesso subisce molteplici deviazioni (rifrazioni, diffrazioni) interagendo con le particelle, fino ad essere riemessa isotropicamente dalla superficie del campione<sup>30</sup>. Il fenomeno viene schematizzato in Figura 2.8.



**Figura 2.8:** particolare delle interazioni tra radiazione luminosa e superficie di un campione riflettente<sup>30</sup>, con modifiche.

Si può quindi definire la grandezza riflettanza  $R_\infty$  come il rapporto tra l'intensità della radiazione  $J$  riflessa in modalità diffusa e l'intensità del fascio incidente  $I_0$ , secondo l'espressione 2.9<sup>30</sup>.

$$R_\infty = \frac{J}{I_0} \quad (2.9)$$

In genere la riflettanza viene espressa come grandezza relativa  $R'_\infty$  (espressione 2.10), calcolata rispetto ad uno standard con una  $R_\infty$  prossima ad 1 (non è possibile infatti ottenere un materiale che rifletta completamente la luce che lo colpisce).

$$R'_\infty = \frac{R_\infty \text{ campione}}{R_\infty \text{ riferimento}} \quad (2.10)$$

Tra i composti più comuni utilizzati come riferimento vi sono l'ossido di magnesio (MgO), il solfato di bario (BaSO<sub>4</sub>) o il polimero Spectralon.

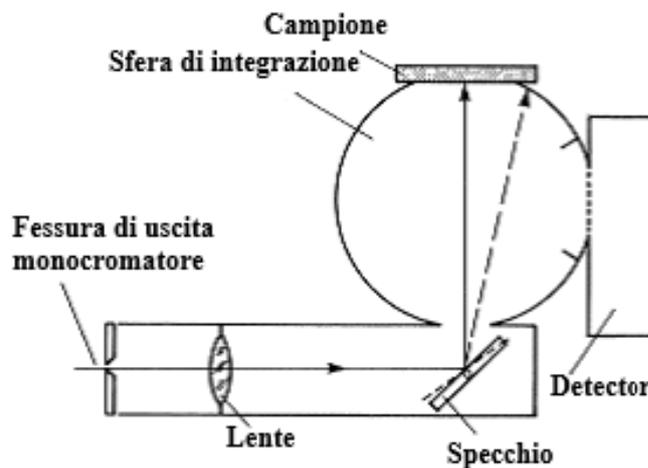
La tecnica spettroscopica a riflettanza diffusa è basata sulla teoria di Kubelka-Munk. Essa introduce la funzione  $F(R_\infty)$ , da cui si può risalire alla capacità di un campione di assorbire la radiazione incidente. La funzione  $F(R_\infty)$  è infatti anche definita come il rapporto tra il coefficiente di assorbimento  $K$  ed il coefficiente di scattering  $S$  del materiale in analisi, secondo l'equazione 2.11<sup>31</sup>. Osservando tale equazione, si può vedere come al crescere di  $R_\infty$  il valore di  $F(R_\infty)$  diminuisca, ad indicare una minore capacità di assorbimento.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2.11)$$

La teoria di Kubelka-Munk è valida se si rispettano alcune ipotesi<sup>30,31</sup>:

- si trascurano i fenomeni di riflessione differenti da quella diffusa;
- il campione analizzato deve essere presente in uno strato di spessore molto superiore alla capacità di penetrazione del fascio luminoso, per evitare che parte della luce possa attraversarlo completamente;
- Le particelle presenti devono essere di dimensioni molto inferiori dello spessore del campione e disposte casualmente.

Per ottenere uno spettro da radiazione diffusa è necessario dotare lo spettrometro normalmente utilizzato per le misure di spettroscopia UV-Vis in trasmittanza di uno strumento ottico accessorio, denominato sfera di integrazione. Lo schema semplificato di tale apparecchio per uno spettrometro UV-Vis è mostrato in Figura 2.9. Questi strumenti sono dotati di una sorgente luminosa, in genere una lampada a scarica di gas (ad esempio al deuterio) che emette in campo UV e una a filamento di tungsteno che emette in campo visibile. Le lampade producono una radiazione policromatica che viene scomposta attraverso un monocromatore, che seleziona di volta in volta la radiazione monocromatica necessaria per la misura. A valle del monocromatore si inserisce quindi una sfera di integrazione, che collima il fascio di luce monocromatica (con un sistema di lenti e specchi) prima sul riferimento e successivamente sul campione da analizzare, posti in una specifica apertura sulla parete della sfera stessa. A questo punto la sfera di integrazione, cava e con pareti interne ricoperte di materiale altamente riflettente ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ , Spectralon ecc), raccoglie la radiazione diffusa dal campione e la invia ad un detector.



**Figura 2.9:** schema semplificato di una sfera di integrazione per uno spettrometro a singolo fascio<sup>31</sup>, con modifiche.

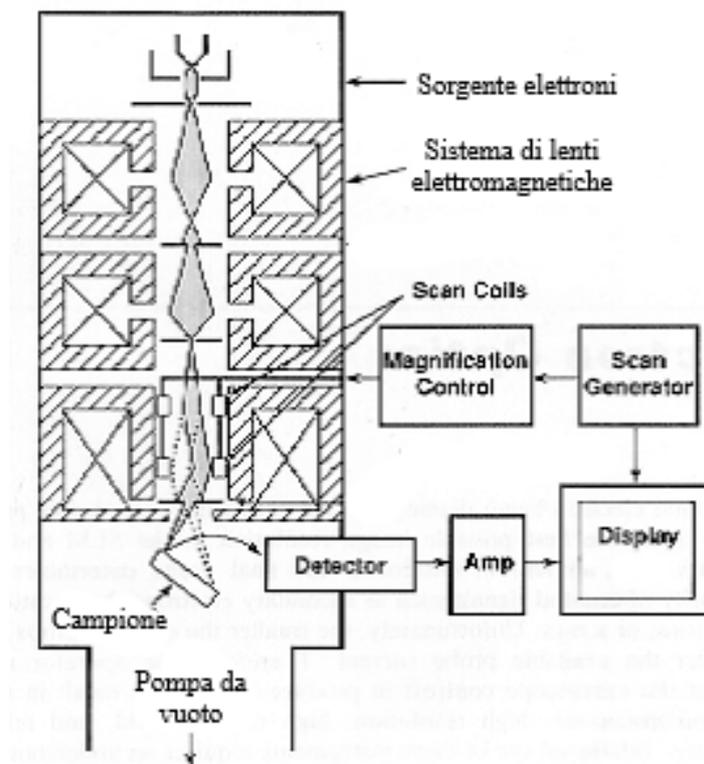
In questo lavoro è stato utilizzato lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian) per ottenere gli spettri dei campioni a disposizione in questo lavoro, registrando i valori di riflettanza diffusa nell'intervallo 200-600 nm.

### 2.2.5 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Con la microscopia FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) è possibile ottenere informazioni sulle caratteristiche morfologiche di un materiale. I moderni microscopi a scansione elettronica sono, inoltre, frequentemente dotati di strumenti accessori per l'analisi EDS (Dispersive Emission Spectroscopy), grazie ai quali è possibile risalire alla composizione chimica dei campioni in esame.

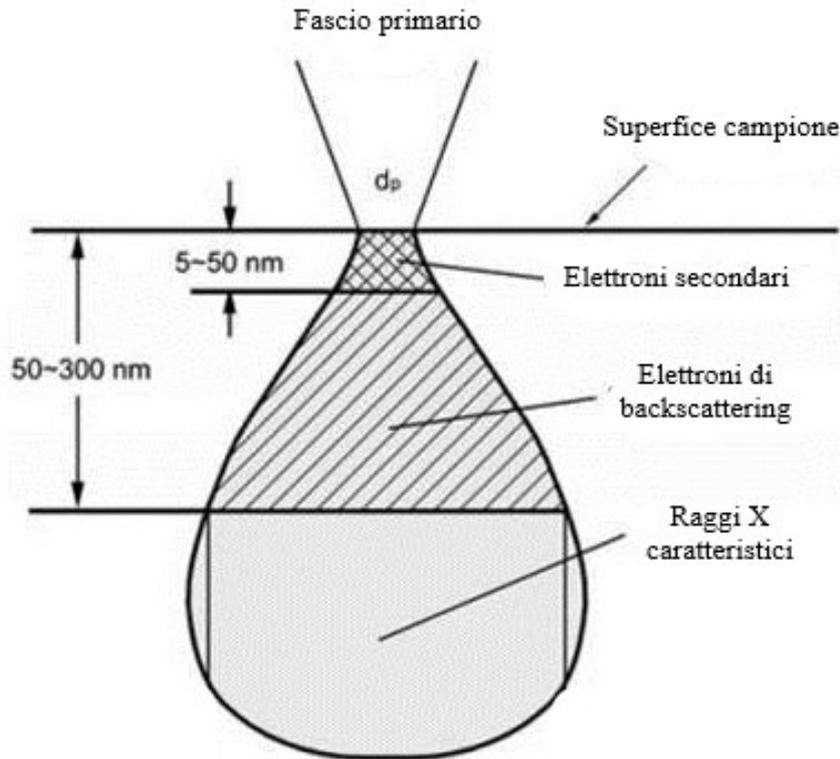
La Figura 2.10 mostra lo schema di uno strumento per l'analisi FESEM. Tale tecnica assume il nome di microscopia FESEM a causa della sorgente che sfrutta per produrre il fascio di elettroni, detti primari, necessario all'analisi. Essa viene denominata field emission gun e genera il fascio applicando un intenso campo elettrico ad un catodo in tungsteno<sup>32</sup>. A valle della sorgente di elettroni, i microscopi ottici a scansione presentano un sistema di lenti

elettromagnetiche (condenser lens) che ha lo scopo di regolare e focalizzare il flusso elettronico sulla superficie del campione. Lo strumento presenta anche, in corrispondenza dell'ultima lente attraversata dal fascio di elettroni, un sistema di avvolgimenti magnetici (scan coils) che permette di modificare la direzione del fascio stesso. Grazie a questa configurazione il microscopio ha la possibilità di scansionare ogni punto della superficie del materiale analizzato<sup>32</sup>. Per evitare deflessioni indesiderate del fascio da parte di molecole gassose, nello strumento viene mantenuto un elevato grado di vuoto durante le misure. Infine il microscopio presenta un detector e un amplificatore, che registrano il segnale proveniente dal provino colpito dal fascio di elettroni primari e ne ricostruiscono un'immagine della superficie.



**Figura 2.10:** schema di un microscopio elettronico a scansione<sup>32</sup>, con modifiche.

Quando gli elettroni primari colpiscono il campione si verificano fenomeni di backscattering, emissione di elettroni secondari ed emissione di raggi X. Di questi i primi due sono utilizzati per ricavare l'immagine della superficie del solido. Dato che subiscono urti elastici, gli elettroni di backscattering conservano gran parte della loro energia cinetica e possono quindi essere riemessi anche da profondità fino a 300 nm rispetto alla superficie del campione. Invece gli elettroni secondari sono generati da urti anelastici tra elettroni primari e quelli degli atomi del materiale. A questi ultimi, in seguito all'impatto, viene ceduta solo una parte dell'energia cinetica degli elettroni primari incidenti ed essa è sufficiente a permettere la fuoriuscita degli elettroni secondari dal campione solo se originati a profondità modeste rispetto alla sua superficie (circa 50 nm). Oltre a contribuire alla ricostruzione dell'immagine, gli elettroni di backscattering sono anche correlabili al numero atomico degli elementi presenti nel materiale<sup>28</sup>. La Figura 2.11 rappresenta l'interazione tra il fascio di elettroni primari e la superficie del campione.



**Figura 2.11:** interazione tra elettroni primari e superficie del campione<sup>28</sup>, con modifiche.

L'emissione di raggi X è sfruttabile per ottenere informazioni riguardo alla composizione chimica del campione se il microscopio FESEM è dotato di un rivelatore per analisi EDS. Il rivelatore è costituito da un diodo Si(Li), che genera un preciso numero di coppie buca-elettrone in base al numero di fotoni X assorbiti<sup>32</sup>. Esse a loro volta generano un impulso di carica che viene amplificato e convertito in un segnale che risulta proporzionale all'energia dei fotoni X assorbiti<sup>32</sup>, tipica della specie chimica che li genera dopo l'interazione della nuvola elettronica degli atomi del campione con il fascio elettronico incidente del FESEM. Come si osserva in Figura 2.11, i raggi X provengono da tutto il volume irraggiato, anche da una profondità considerevole rispetto alla superficie del campione. Ciò avviene grazie all'elevata energia che gli elettroni emessi dalla sorgente del microscopio possiedono. Per questo le informazioni derivanti dall'analisi EDS possono considerarsi rappresentative della struttura di bulk del solido in esame.

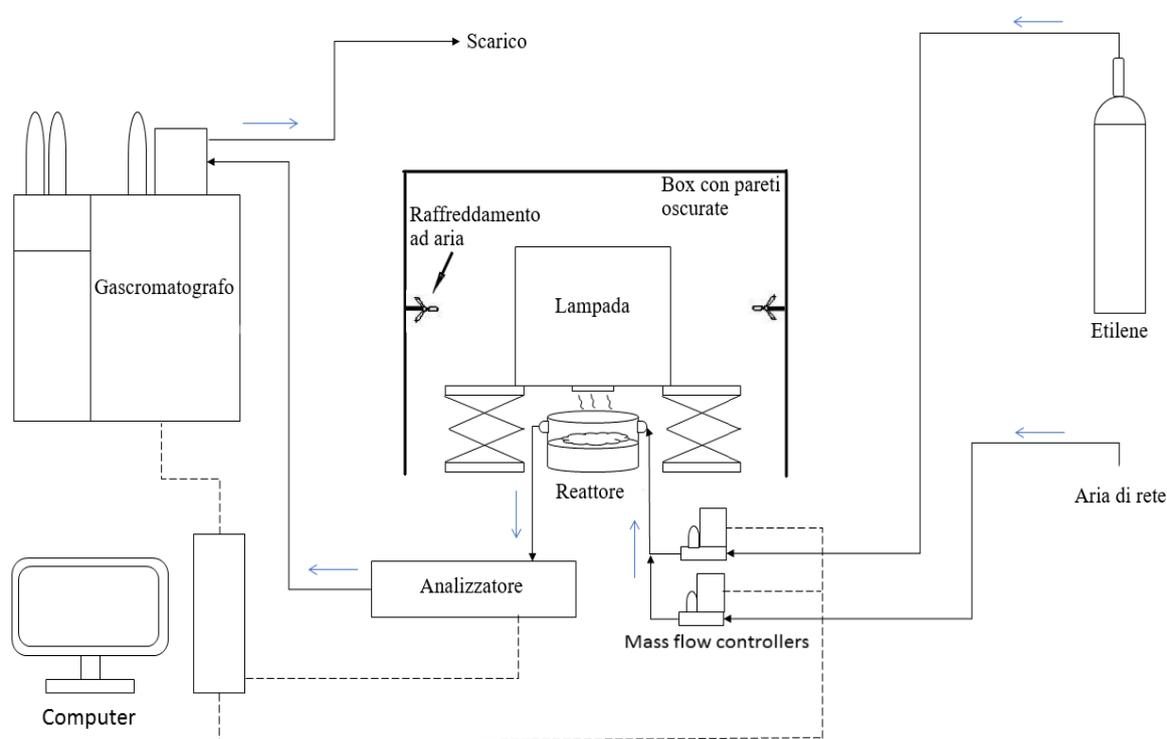
Per effettuare un'analisi FESEM è essenziale che il solido analizzato abbia una buona capacità conduttiva. In caso contrario si genera un accumulo di carica sulla porzione di superficie colpita dal fascio di elettroni primari, che devia il fascio incidente e provoca la distorsione delle immagini. Si può ovviare a questo problema depositando un sottile strato conduttivo metallico (spessore di pochi nm) sulla superficie del campione, ad esempio con la tecnica dello sputtering. I metalli usati variano in base al tipo di materiale da analizzare, spesso si scelgono metalli preziosi come oro o platino.

L'analisi microscopica è stata condotta con un microscopio FESEM Zeiss MERLIN (Gemini-II column), dotato di rivelatore AZTec (Oxford Instruments) per compiere anche l'analisi EDS.

### 2.3 Test catalitici

Tutti i fotocatalizzatori, dopo essere stati sottoposti alle caratterizzazioni descritte nelle sezioni precedenti, sono stati testati per indagarne l'attività catalitica nell'abbattimento dei COV. Nello specifico, i test sono stati condotti in presenza di etilene.

In Figura 2.12 è rappresentato schematicamente l'impianto utilizzato per le prove catalitiche. Tutte le prove sono state condotte utilizzando un reattore in vetro Pyrex, in cui sono stati inseriti di volta in volta 0,5 g del catalizzatore testato. Si è cercato di disperdere uno strato sottile di catalizzatore, per evitare di creare punti con accumuli di polvere, attraverso cui la luce non riesce a penetrare (vedi capitolo uno). In questo modo è possibile ottenere un irraggiamento ottimale della maggior parte delle particelle catalitiche. Il reattore è inserito in un box con pannelli oscurati, per escludere l'effetto di radiazioni luminose non provenienti dalle lampade selezionate per l'attivazione del fotocatalizzatore. Inoltre, allo scopo di mantenere una temperatura pressoché costante durante i test, il reattore è raffreddato inviando aria di rete all'interno del box.



**Figura 2.12:** schema dell'impianto per i test fotocatalitici<sup>33</sup>, con modifiche.

Per ciascun test i reagenti sono alimentati con una portata volumetrica pari a 100 ml/min. Essa è composta di 50 ml/min di una miscela di etilene e azoto da bombola (concentrazione di etilene pari a 997 ppmv) e 50 ml/min di aria da rete. Le portate di inquinante ed aria da rete sono controllate e miscelate grazie a due massflow controller (Bronckhorst high tech). In questo modo si alimenta al processo una portata gassosa con una concentrazione costante di etilene di 500 ppmv. La scelta di utilizzare aria da rete e non da bombola deriva dalla volontà di simulare un'applicazione reale dei fotocatalizzatori, in ambiente non controllato.

A valle del reattore è presente un analizzatore (NDIR Hartmann-Braun) che registra la concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> generate dall'ossidazione dell'etilene. Dopo l'analizzatore, il gas

proveniente dal reattore è inviato a un gascromatografo (Varian CP-3800, equipaggiato con una colonna CP7381), grazie al quale è possibile valutare la quantità di etilene residua a seguito della reazione e calcolarne la conversione. L'analizzatore registra i valori di concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> ogni dieci secondi, il gascromatografo acquisisce i dati di concentrazione di etilene a intervalli regolari di venti minuti.

Ciascuno dei catalizzatori è stato testato con l'ausilio di differenti lampade, sia con radiazione UV sia con luce nel campo visibile. In particolare, per i test con luce UV, sono state utilizzate due diverse lampade: una lampada UVA (Spectroline EN-160L/FE, picco di emissione a 365 nm) e una UVB (Spectroline EN-160C/FE, picco di emissione a 312 nm). Le prove di attività dei fotocatalizzatori con radiazione in campo visibile sono state eseguite usando una lampada con emissioni prevalentemente nel range di lunghezze d'onda 400-1050 nm (Schölly Fiberoptik). Le potenze di emissione nelle diverse regioni dello spettro della luce (UV-Vis) sono mostrate, per ciascuna lampada, nella Tabella 2.1.

**Tabella 2.1:** intensità di emissione delle lampade nelle diverse regioni dello spettro della luce.

Lampade	Intensità radiazione (W/m <sup>2</sup> )		
	280-320 nm	320-400 nm	400-1050 nm
Lampada UVA	0,02	8,1	0,3
Lampada UVB	11,6	3,1	0,1
Lampada Visibile	1,3	0,002	1010

I valori di potenza della radiazione emessa sono stati registrati disponendo le lampade a 10 cm di altezza rispetto alla superficie del letto catalitico. Si può osservare che le due lampade UV hanno potenze piuttosto contenute, a differenza della lampada a emissione nel campo del visibile, la cui potenza raggiunge circa 1000 W/m<sup>2</sup>. Tale valore è confrontabile con la potenza della radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre.

Per eseguire i test di ossidazione di etilene è stata adottata la seguente procedura:

- **Fase di adsorbimento di circa 140 minuti.** Durante questa fase, si invia al reattore la miscela gassosa senza irraggiare il campione testato (lampada spenta). Durante questa fase avviene l'adsorbimento delle molecole di inquinante sulla superficie del catalizzatore, fino alla saturazione. Essa si raggiunge quando l'area dei picchi associati alla concentrazione di etilene in uscita dal reattore, misurata dal gascromatografo, raggiunge un valore circa costante (condizione di stazionarietà).
- **Fase di reazione di circa 160 minuti.** All'inizio di tale fase viene accesa la lampada per attivare il fotocatalizzatore. Durante la reazione continua l'alimentazione della miscela gassosa al reattore.

### 3. Discussione dei risultati

#### 3.1 Porosimetria ad azoto

In Figura 3.1 sono riportate le isoterme di adsorbimento ottenute dalla porosimetria con azoto di ciascun campione sintetizzato e del campione di titania commerciale (P-25, Degussa). Dal confronto con la classificazione IUPAC (*sezione 2.2.1*), si può osservare come tutti i campioni sintetizzati mostrino isoterme di adsorbimento riconducibili a quelle del tipo IV, relative in genere a solidi mesoporosi, ossia con dimensione dei pori compresa tra 2 e 50 nm. Si possono ottenere informazioni utili anche dall'analisi della forma dei cicli di isteresi che le isoterme presentano. Sempre riferendosi alla classificazione IUPAC, si può affermare che essi sono di tipo H2 per i fotocatalizzatori sintetizzati. Questa tipologia è riconducibile a solidi mesoporosi, con pori prevalentemente di forma cilindrica. Invece, la P-25 mostra un'isoterma di adsorbimento di tipo III, con ciclo di isteresi H3. Queste caratteristiche sono tipiche di materiali con porosità del tipo a fessura, prevalentemente interparticellare.

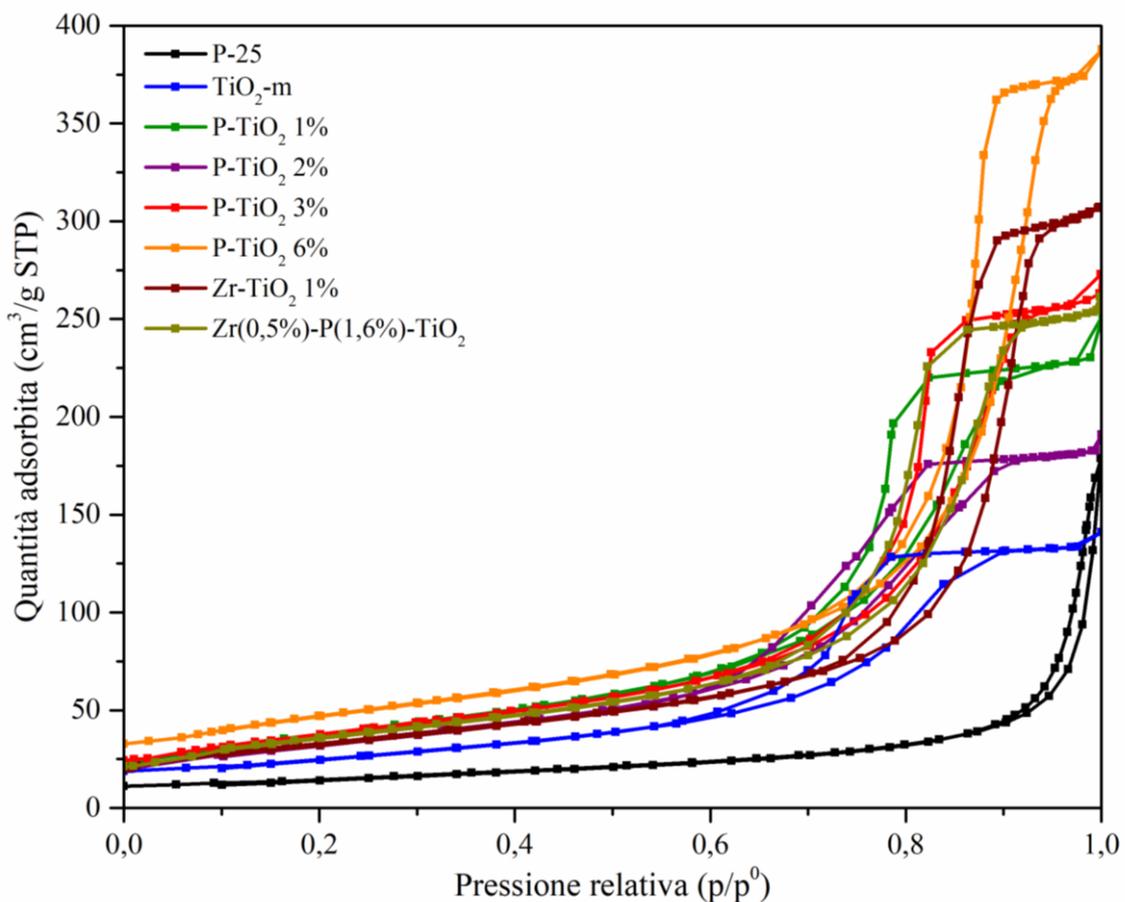


Figura 3.1: isoterme di adsorbimento dei campioni analizzati.

La Tabella 3.1 mostra i valori dell'area superficiale calcolata per ognuno dei campione applicando il metodo BET, insieme ai valori medi della dimensione e del volume dei pori dei solidi ottenuti dall'applicazione del metodo BJH. Si può osservare che i catalizzatori dopati

mostrano aree superficiali superiori rispetto al campione di titania commerciale e a quello di titania pura sintetizzato. Il campione a maggiore area superficiale è quello con il contenuto maggiore di fosforo, ossia il P-TiO<sub>2</sub> 6% (168 m<sup>2</sup>/g).

**Tabella 3.1:** area superficiale, dimensione e volume dei pori.

Catalizzatore	Area superficiale <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Dimensione media pori <sup>b</sup> (nm)	Volume pori <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
P-25	50	13	0,2
TiO <sub>2</sub> -m	91	7	0,2
P-TiO <sub>2</sub> 1%	136	7	0,3
P-TiO <sub>2</sub> 2%	119	8	0,4
P-TiO <sub>2</sub> 3%	136	9	0,4
P-TiO <sub>2</sub> 6%	168	12	0,6
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	118	12	0,5
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	129	9	0,4

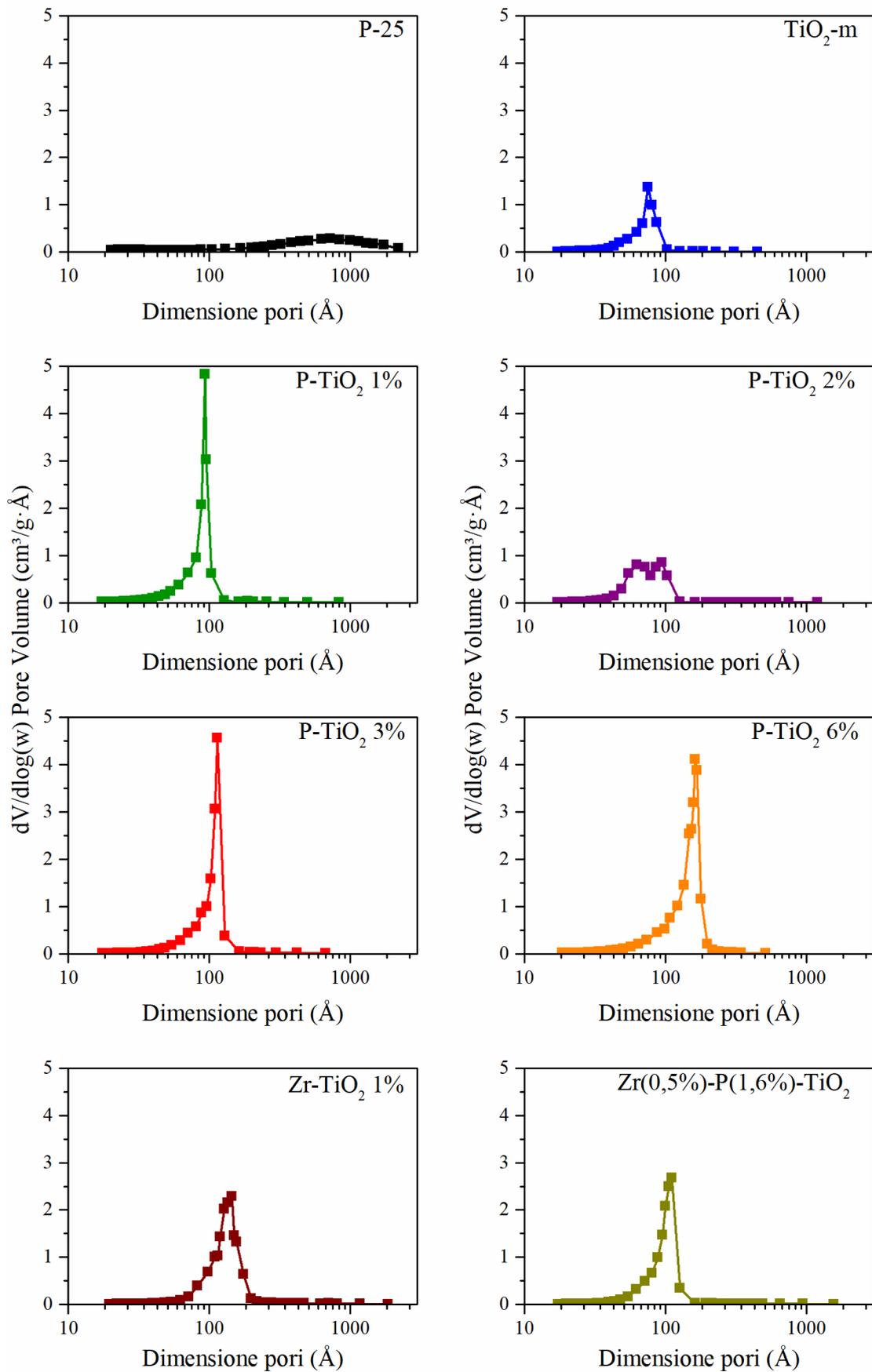
<sup>a</sup>Ottenuto con metodo B.E.T.

<sup>b</sup>Ottenuto con metodo B.J.H. in desorbimento.

Si può notare come l'introduzione di un dopante porta a un valore inferiore della dimensione media dei pori nei campioni sintetizzati rispetto a quello registrato per il campione di titania commerciale. Nei materiali dopati con il solo fosforo, si osserva che l'aumento della quantità di tale elemento porta ad un graduale incremento della dimensione media dei pori. I fotocatalizzatori con la dimensione inferiore dei pori sono il TiO<sub>2</sub>-m ed il P-TiO<sub>2</sub> 1% (7 nm). Il P-TiO<sub>2</sub> 6% e lo Zr-TiO<sub>2</sub> 1%, invece, mostrano un valore di questo parametro comparabile (12 nm) con quello della P-25 (13 nm).

Per quanto riguarda il volume medio dei pori, si può notare che i campioni dopati presentano valori superiori a quelli di P-25 e titania pura. Per i campioni dopati con il solo fosforo si ha un andamento crescente di tale parametro all'aumentare della quantità di dopante utilizzata. Il campione con il maggior volume delle porosità è il P-TiO<sub>2</sub> 6% (0,6 cm<sup>3</sup>/g). Contrariamente al valore di area superficiale, che aumenta, la titania co-dopata presenta dimensione e volume dei pori inferiori rispetto al campione in cui è stato inserito solo zirconio. Per ciascuno dei parametri riportati in Tabella 3.1, i valori del campione Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub> sono simili a quelli del campione dopato con solo fosforo al 3% (area superficiale rispettivamente 129 e 136 m<sup>2</sup>/g, per entrambi dimensione pori di 9 nm e volume pori di 0,4 cm<sup>3</sup>/g). I dati riguardanti la dimensione dei pori, contenuti nella Tabella 3.1, inoltre, confermano che tutti i campioni rientrano nella categoria dei solidi mesoporosi.

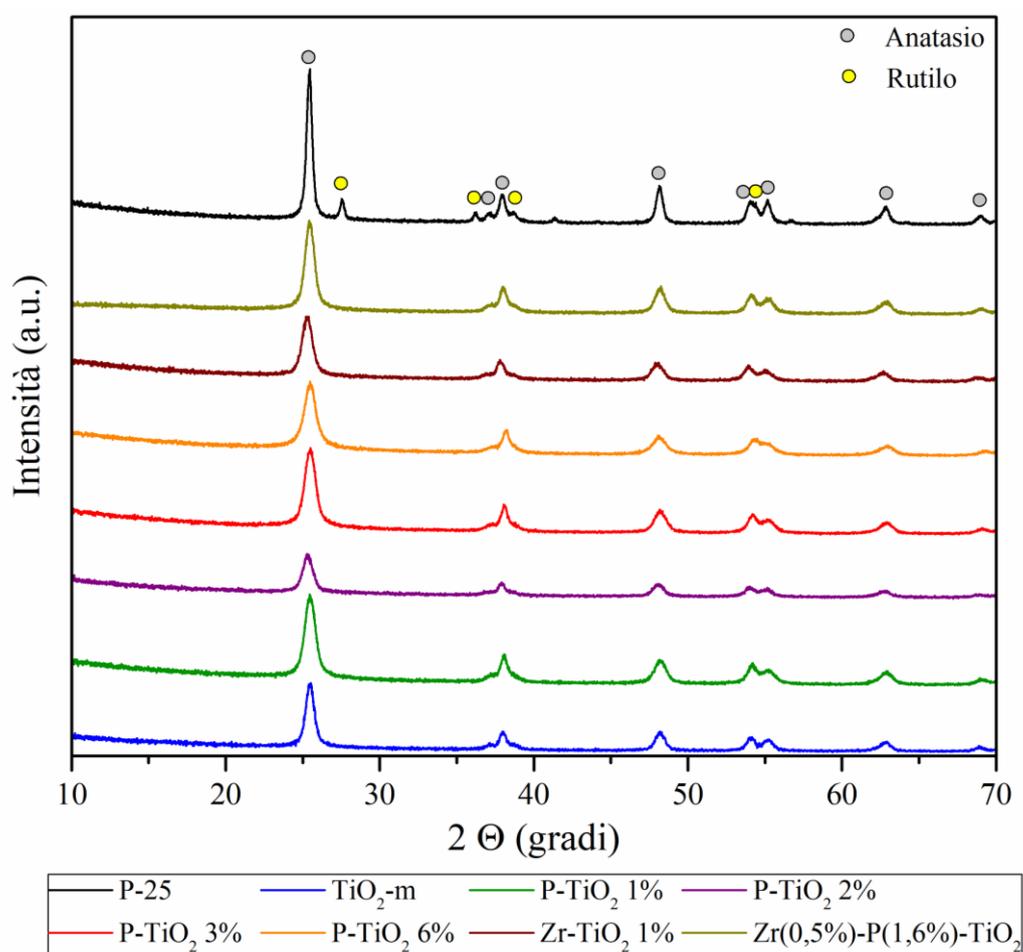
Infine, si riporta in Figura 3.2 la distribuzione della dimensione dei pori dei catalizzatori sintetizzati e della P-25, quest'ultima a scopo di confronto. I grafici evidenziano come le distribuzioni siano monomodali, fatta eccezione per quella riguardante il campione dopato con fosforo al 2% (P-TiO<sub>2</sub> 2%). Inoltre esse sono centrate al valore medio di dimensione dei pori indicato nella Tabella 3.1. Perciò si può concludere che il contributo principale al volume complessivo delle porosità presenti è da attribuire a mesopori, con dimensioni appartenenti ad un ristretto intorno del valore medio riportato in tabella.



**Figura 3.2:** distribuzione della dimensione dei pori dei fotocatalizzatori.

### 3.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

In Figura 3.3 sono riportati gli spettri ottenuti dall'analisi diffrattometrica per i campioni sintetizzati in questo lavoro, in aggiunta a quello del campione di P-25 presentato a scopo di confronto. Si può affermare osservando gli spettri che, a differenza del campione di  $\text{TiO}_2$  commerciale, i catalizzatori prodotti mostrano picchi concernenti la sola presenza della fase cristallina anatasio. La fase rutilo costituisce circa il 20% della titania commerciale e si riscontra solo in questo campione. Il risultato è ragionevole anche alla luce del fatto che la temperatura a cui si inizia ad osservare una transizione significativa dei cristalli di anatasio verso la fase rutilo è di circa  $600^\circ\text{C}$ <sup>20</sup>. I campioni sintetizzati sono stati calcinati ad una temperatura di  $450^\circ\text{C}$  e sono stati utilizzati circa a temperatura ambiente, non subendo quindi ulteriori trattamenti termici in grado di modificarne la struttura cristallina.



**Figura 3.3:** confronto tra gli spettri XRD dei campioni sintetizzati e della P-25.

La fase anatasio pura dimostra di avere prestazioni fotocatalitiche migliori rispetto al rutilo puro, sebbene in alcuni casi la presenza di piccole percentuali di rutilo sembra conferire caratteristiche superiori all'anatasio puro, suggerendo possibili effetti sinergici legati alla presenza di entrambe le strutture cristalline<sup>20</sup>.

Osservando lo spettro dei catalizzatori dopati si può anche notare che, oltre a non manifestare la presenza di rutilo, non sono presenti picchi riconducibili a strutture cristalline diverse da quella dell'anatasio. Ciò sembra suggerire una buona dispersione degli eteroatomi

introdotti. Tuttavia, basandosi unicamente sui dati XRD, non si può escludere la possibilità che gli atomi degli elementi dopanti non si siano inseriti nel reticolo cristallino dei solidi <sup>24</sup>. Dato che la quantità di dopante nei campioni è relativamente ridotta, il diffrattometro può riscontrare difficoltà nell'identificare eventuali fasi segregate (ad esempio, ossidi di fosforo o di zirconio), presenti in percentuali ridotte.

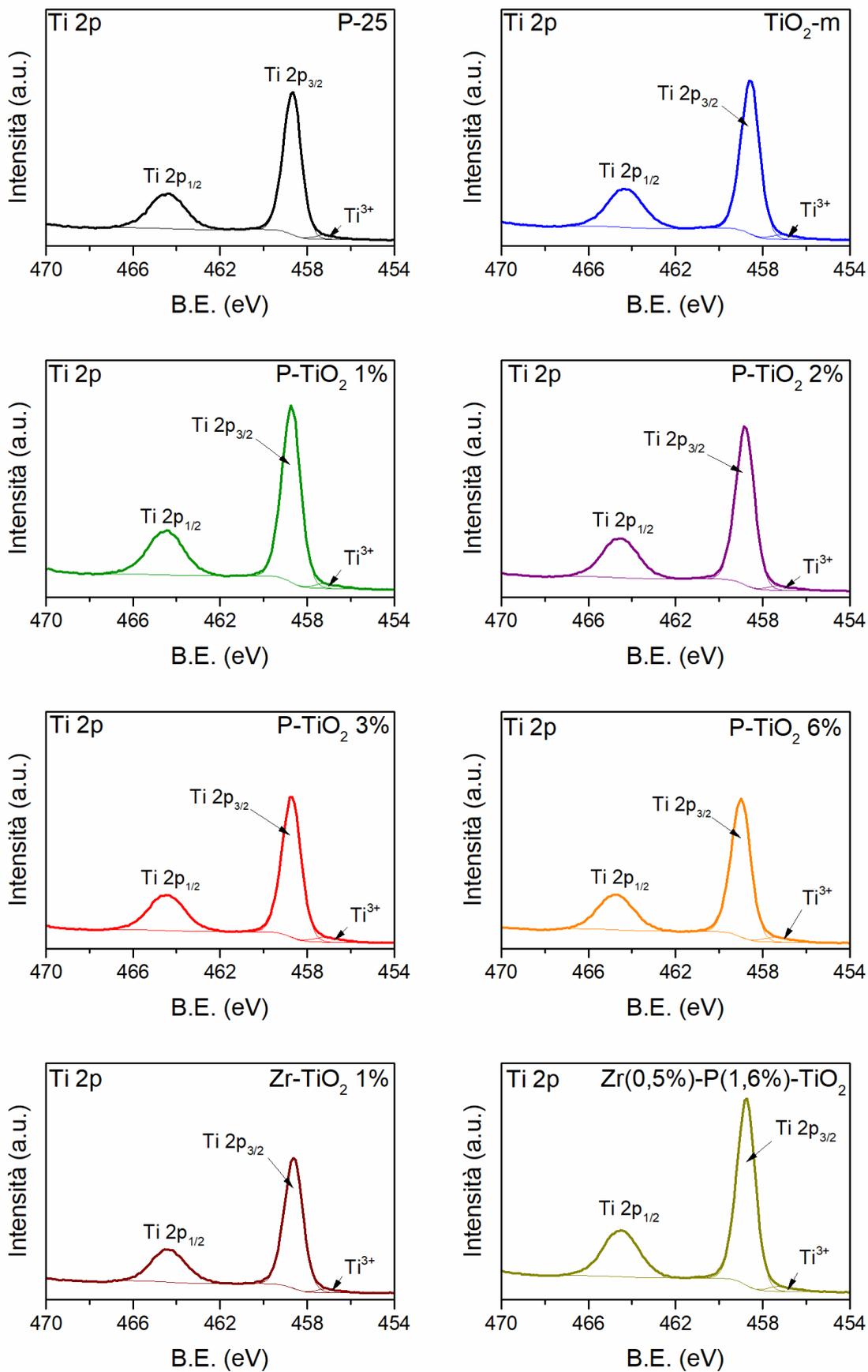
Infine, nella Tabella 3.2 sono stati riportati i valori medi della dimensione dei cristalliti, calcolati con la relazione di Sherrer. Si può notare che la dimensione dei cristalliti di tutti i campioni è inferiore rispetto a quanto registrato per la P-25 (30 nm). Allo stesso modo, si può osservare che gli ossidi di titanio dopati mostrano cristalliti di dimensione inferiore rispetto alla TiO<sub>2</sub>-m (12 nm). Inoltre, nei catalizzatori dopati solo con fosforo, questo parametro subisce una lieve diminuzione con l'aumentare della quantità di tale elemento usato in fase di sintesi. Il fotocatalizzatore caratterizzato dal valore inferiore di dimensione dei cristalliti risulta essere il P-TiO<sub>2</sub> 6% (8 nm). Una possibile spiegazione di questo andamento può derivare dal fatto che il raggio ionico del fosforo (17 pm) è minore di quello del titanio (53 pm) <sup>34</sup>.

**Tabella 3.2:** dimensione media dei cristalliti dei campioni analizzati.

Catalizzatore	Dimensione cristalliti (nm)
P-25	30
TiO <sub>2</sub> -m	12
P-TiO <sub>2</sub> 1%	11
P-TiO <sub>2</sub> 2%	10
P-TiO <sub>2</sub> 3%	9
P-TiO <sub>2</sub> 6%	8
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	10
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	11

### 3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

In Figura 3.12 sono mostrati i picchi del titanio Ti 2p dei campioni sintetizzati in questo lavoro, confrontati con quelli del campione di titania commerciale. Si può osservare come per ognuno dei campioni analizzati siano identificabili due picchi piuttosto intensi e distinti nella regione del Ti 2p. Il primo, con B.E. media di 464,5 eV, è associabile alla specie Ti 2p<sub>1/2</sub>, con il titanio nello stato di ossidazione 4+ <sup>33,35</sup>. Il secondo, con B.E. media di 458,7 eV, si riferisce alla specie Ti 2p<sub>3/2</sub>. La deconvoluzione operata sui picchi del titanio mostra come il segnale del Ti 2p<sub>3/2</sub> sia originato dal contributo di due specie diverse. Infatti, il contributo principale è dovuto alla specie Ti<sup>4+</sup> <sup>33,35</sup>, ma è identificabile un picco, anche se di intensità molto inferiore, con B.E. media a 457,2 eV. Esso indica la presenza del titanio in uno stato di ossidazione differente, nello specifico di Ti<sup>3+</sup> <sup>20,33,35</sup>. La presenza del Ti<sup>3+</sup> è importante poiché tale specie è responsabile della formazione di anioni O<sup>-</sup> a seguito dell'adsorbimento di ossigeno sulla superficie del catalizzatore <sup>20</sup>. Gli anioni O<sup>-</sup>, insieme ad altre specie come i radicali OH<sup>·</sup> o O<sub>2</sub><sup>-</sup> (si veda la sezione 1.4.3), sono tra i principali responsabili dell'ossidazione fotocatalitica dei COV<sup>20</sup>.



**Figura 3.4:** spettri XPS della specie Ti 2p.

La Tabella 3.3 riassume i dati relativi alla deconvoluzione degli spettri XPS nella regione del Ti 2p<sub>3/2</sub>. Si può notare come la presenza del titanio nello stato di ossidazione Ti<sup>3+</sup> sia molto modesta rispetto al Ti<sup>4+</sup>. Tutti i campioni sintetizzati presentano un'abbondanza relativa di Ti<sup>3+</sup> simile (Zr-TiO<sub>2</sub> 1%) o superiore rispetto a quanto riportato per la titania commerciale (2,0 %). Ciò sembra suggerire un effetto positivo, seppure con limitata entità, del dopaggio in termini di incremento della presenza di Ti<sup>3+</sup>. A tale proposito si può rilevare che, all'aumentare della quantità di fosforo introdotto nei campioni in fase di sintesi, si assiste a un incremento della concentrazione del Ti<sup>3+</sup> rilevato sulla superficie dei catalizzatori, che raggiunge il suo massimo per il campione P-TiO<sub>2</sub> 6% (3,0 %).

**Tabella 3.3:** deconvoluzione del segnale Ti 2p delle specie del titanio presenti nei fotocatalizzatori analizzati.

Catalizzatori	Ti 2p			
	Ti <sup>3+</sup>		Ti <sup>4+</sup>	
	% at	B.E.(eV)	% at	B.E.(eV)
<b>P-25</b>	2,0	457,2	98,0	458,7
<b>TiO<sub>2</sub>-m</b>	2,6	457,0	97,4	458,6
<b>P-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	2,1	457,2	97,9	458,7
<b>P-TiO<sub>2</sub> 2%</b>	2,2	457,2	97,8	458,8
<b>P-TiO<sub>2</sub> 3%</b>	2,9	457,1	97,1	458,8
<b>P-TiO<sub>2</sub> 6%</b>	3,0	457,4	97,0	459,0
<b>Zr-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	1,9	457,1	98,1	458,6
<b>Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub></b>	2,1	457,2	97,9	458,8

Sono stati analizzati anche i segnali riguardanti l'emissione di fotoelettroni da parte delle specie O 1s. Gli spettri relativi a tale specie sono riportati in Figura 3.5. Per tutti i campioni analizzati, a seguito della deconvoluzione dello spettro del segnale O 1s, sono chiaramente visibili due picchi. Il primo, più intenso e con B.E. tra 529,8 eV e 530,2 eV, è riconducibile all'ossigeno legato agli atomi di titanio nel reticolo del materiale (Ti-O)<sup>20,35</sup>. Il secondo, con B.E. variabile tra 530,8 eV e 531,3 eV, si può attribuire alla presenza di gruppi OH superficiali (Ti-O-H)<sup>20,35</sup>.

Nei campioni in cui è presente fosforo si può osservare la presenza di un terzo picco con bassa intensità, la cui B.E. oscilla nell'intervallo 532,6-533,1 eV. Esso viene attribuito alla presenza di ossigeno non legato al titanio del reticolo dei fotocatalizzatori (NLO\*, non-lattice oxygen), nella forma di legami P-O<sup>35</sup>, per la presenza di gruppi fosfato superficiali.

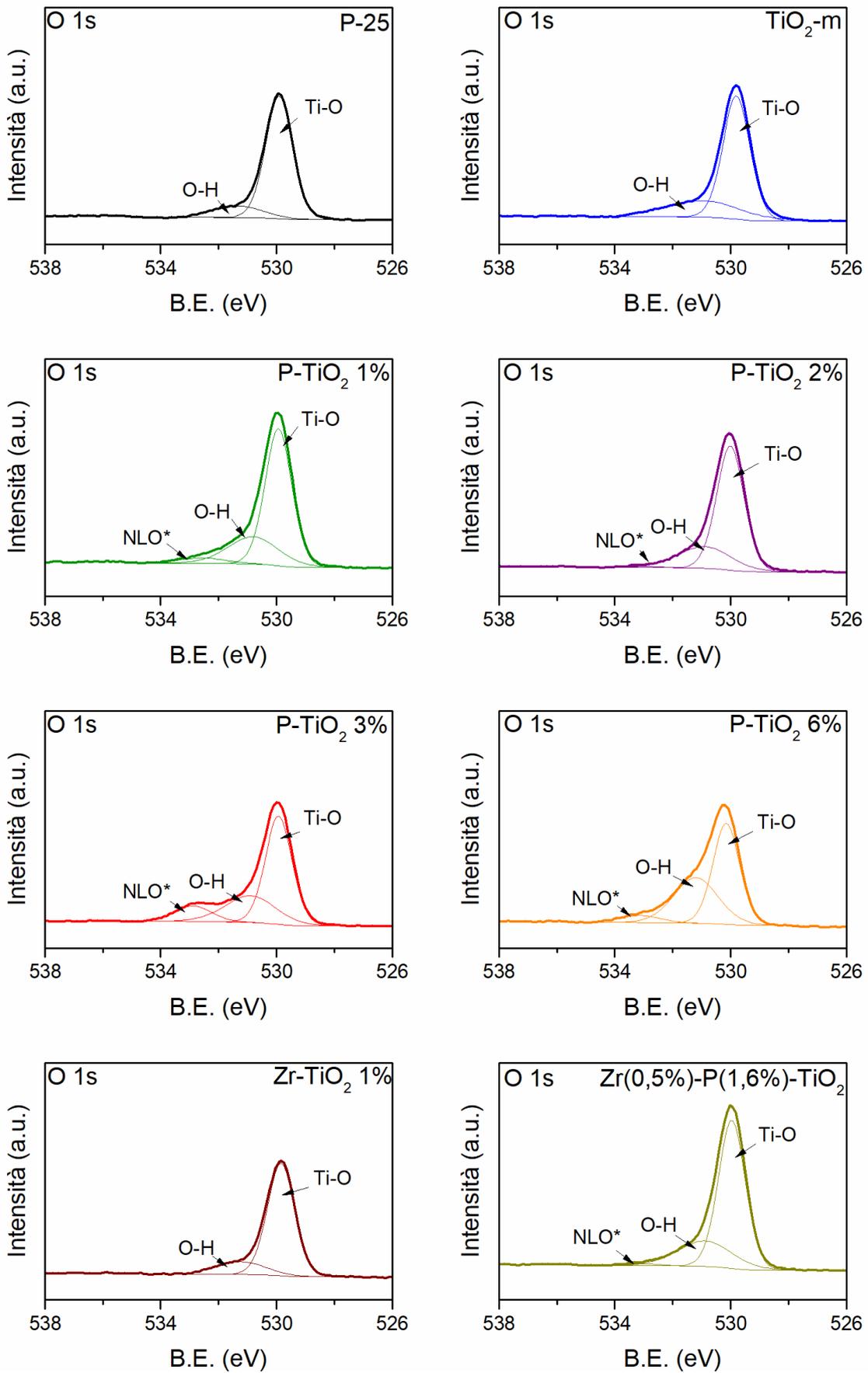


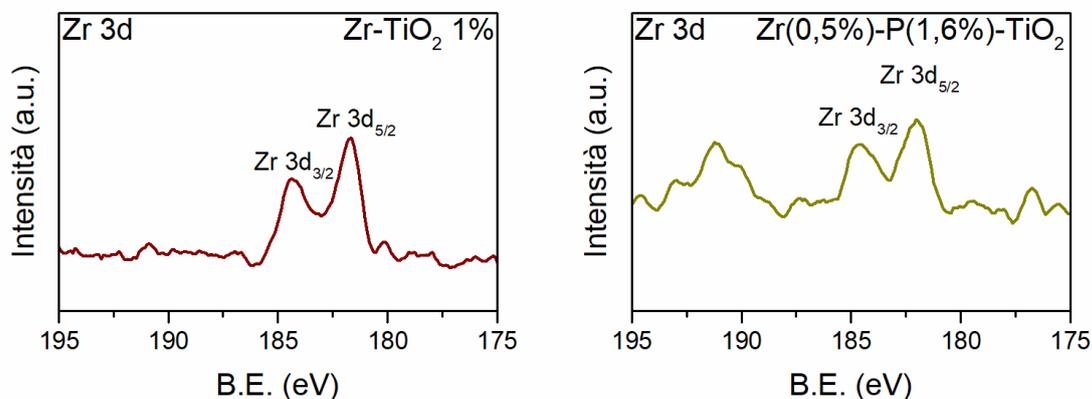
Figura 3.5: spettri XPS della specie O 1s.

La Tabella 3.4 riassume i dati riguardanti la deconvoluzione del segnale dell'ossigeno O 1s. Osservando la tabella, si può notare come per tutti i campioni sintetizzati la quantità di gruppi O-H superficiali sia superiore rispetto al campione di titania commerciale. Un incremento della quantità di gruppi O-H può portare alla formazione di un maggior numero di radicali OH· sulla superficie del catalizzatore quando viene irraggiato con una radiazione luminosa di opportuna frequenza. È noto che i radicali OH· sono tra i principali responsabili dell'ossidazione dei COV adsorbiti sulla superficie del catalizzatore. Una maggiore presenza di tali specie radicaliche può suggerire prestazioni catalitiche superiori da parte dei catalizzatori sintetizzati, rispetto al campione P-25.

**Tabella 3.4:** deconvoluzione del segnale O 1s.

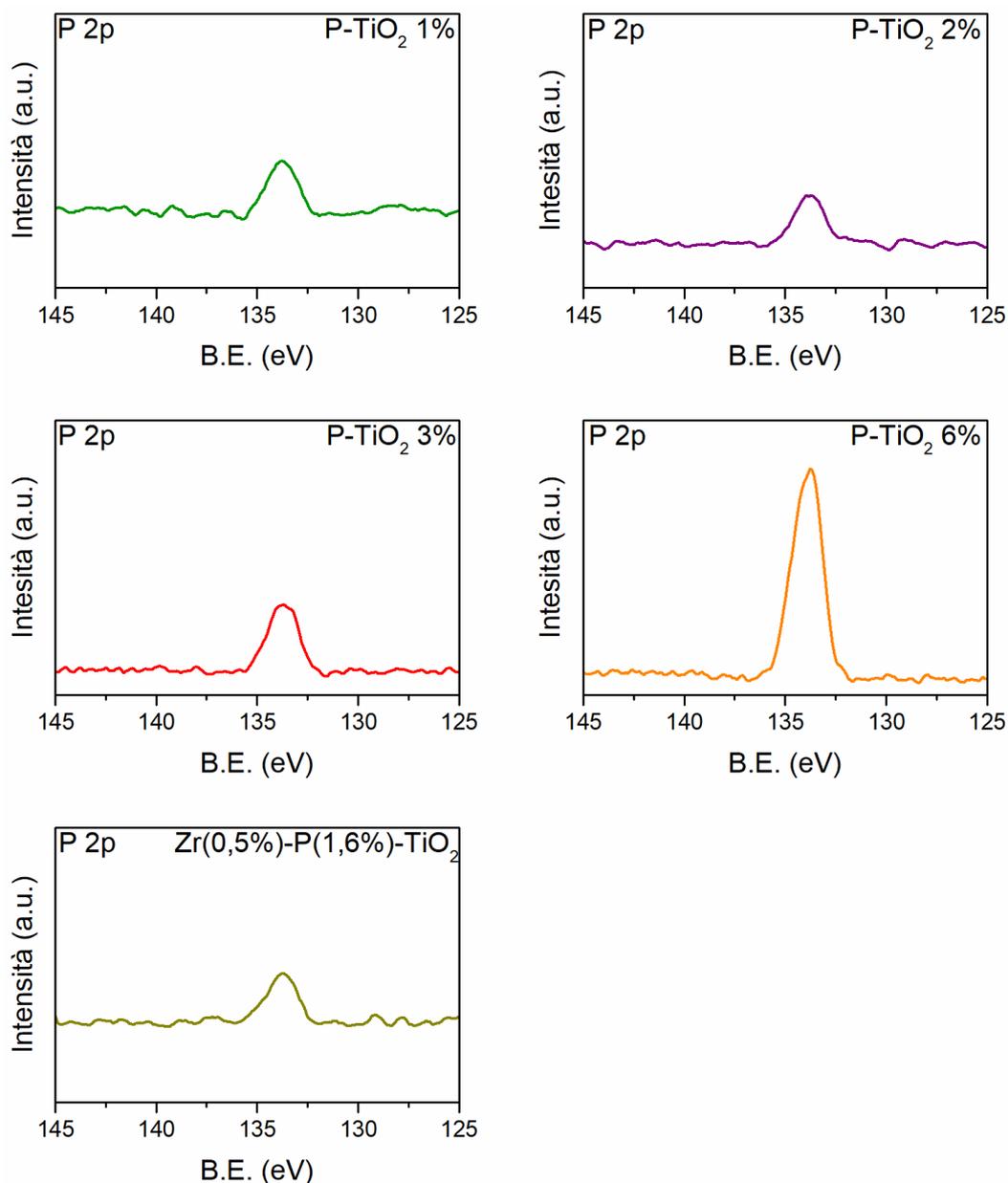
Catalizzatori	O 1s					
	Ti-O		O-H		NLO*	
	%	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)	%	B.E. (eV)
<b>P-25</b>	85,1	529,9	14,9	531,3	-	-
<b>TiO<sub>2</sub>-m</b>	73,3	529,8	26,7	530,9	-	-
<b>P-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	69,2	529,9	26,1	530,8	4,7	532,6
<b>P-TiO<sub>2</sub> 2%</b>	74,0	530,0	25,0	530,9	1,0	533,1
<b>P-TiO<sub>2</sub> 3%</b>	60,3	529,9	28,2	530,9	11,5	532,9
<b>P-TiO<sub>2</sub> 6%</b>	54,0	530,2	40,5	530,2	5,5	533,1
<b>Zr-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	83,0	529,8	17,0	531,2	-	-
<b>Zr (0,5%)-P (1,6%)-TiO<sub>2</sub></b>	73,4	530,0	25,4	530,9	1,2	533,0

In Figura 3.6 si riportano gli spettri XPS dello zirconio Zr 3d. Per il campione Zr-TiO<sub>2</sub> 1% il picco nella regione dello Zr 3d<sub>5/2</sub> si osserva a circa 181,8 eV mentre per il campione Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub> a circa 182,1 eV. Si può quindi concludere che i picchi si riferiscono alla presenza di zirconio nella forma di ZrO<sub>2</sub><sup>35</sup>, in cui lo zirconio assume lo stato di ossidazione di Zr<sup>4+</sup>. L'intensità del picco dello Zr 3d<sub>5/2</sub> per il fotocatalizzatore co-dopato è inferiore rispetto a quello di Zr-TiO<sub>2</sub> 1%. Ciò si verifica a causa della ridotta quantità di zirconio presente in Zr-P-TiO<sub>2</sub> (0,5% atomico). Per questo motivo il relativo spettro è, in apparenza, più rumoroso.



**Figura 3.6:** spettri XPS dello zirconio Zr 3d.

In Figura 3.7 si riportano gli spettri XPS del fosforo P 2p. La posizione dei picchi del fosforo per i campioni dopati con questo elemento oscilla tra 133,7 e 133,9 eV. Ciò dimostra che il fosforo nei catalizzatori è presente nella forma  $P^{5+}$ , a confermare la presenza di gruppi fosfato sulla superficie dei campioni ipotizzata nel paragrafo precedente. Inoltre, si può notare come i picchi mostrati nella figura possiedano intensità differenti, in base alla quantità di dopante presente in ciascuno dei fotocatalizzatori. Il picco più intenso, infatti, si registra per il P-TiO<sub>2</sub> 6%, il materiale con il contenuto nominale di fosforo superiore.



**Figura 3.7:** spettri XPS del fosforo P 2p.

La Tabella 3.5 mostra la composizione atomica percentuale superficiale dei catalizzatori. Si nota che, diversamente dal rapporto Ti/O di circa 1 a 2 che si presume caratterizzare la composizione di bulk del materiale (TiO<sub>2</sub>), la superficie dei campioni mostra una maggiore concentrazione di atomi di ossigeno. Grazie ai dati mostrati in Tabella 3.5, è possibile anche

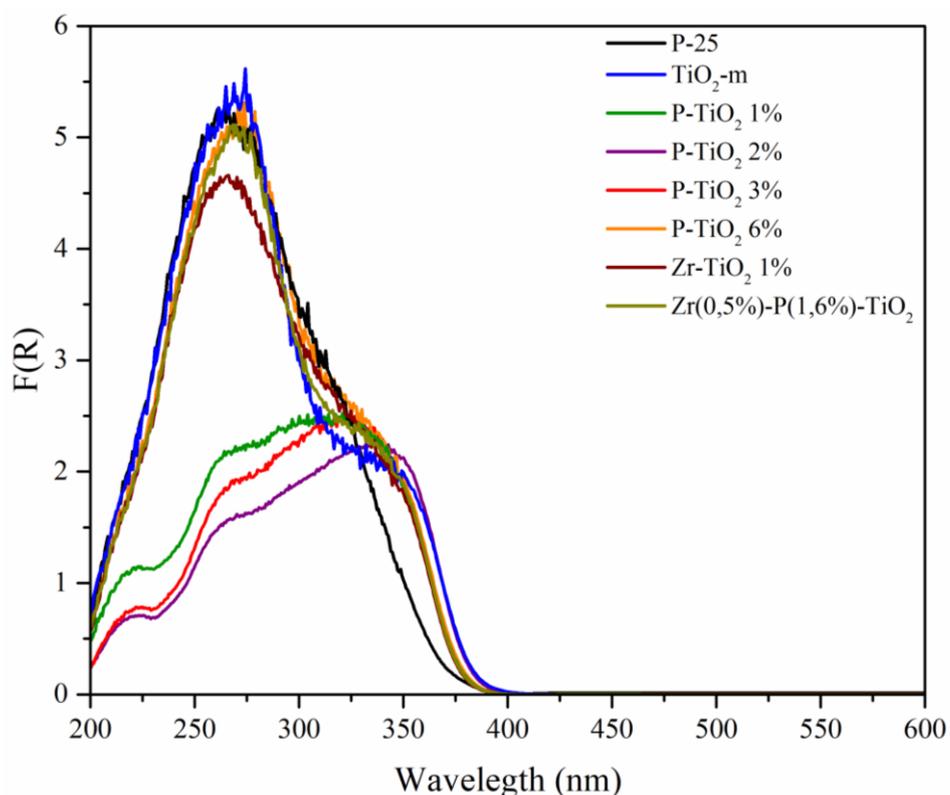
ricavare informazioni sulla concentrazione superficiale degli elementi dopanti. Calcolando i rapporti P/Ti e Zr/Ti, si può osservare che la concentrazione degli eteroatomi in superficie è nettamente superiore a quella nominale nel bulk, calcolata in fase di sintesi. Ciò suggerisce un accumulo consistente degli atomi dei dopanti nella parte superficiale dei catalizzatori.

**Tabella 3.5:** composizione atomica superficiale dei catalizzatori.

Catalizzatori	% atomica				P/Ti (%)	Zr/Ti (%)
	Ti	O	P	Zr		
P-25	27,3	72,7	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -m	26,8	73,2	-	-	-	-
P-TiO <sub>2</sub> 1%	26,9	71,6	1,5	-	5,6	-
P-TiO <sub>2</sub> 2%	27,0	71,6	1,4	-	5,2	-
P-TiO <sub>2</sub> 3%	22,6	75,6	1,8	-	8,0	-
P-TiO <sub>2</sub> 6%	22,7	73,2	4,1	-	18,0	-
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	27,5	72,1	-	0,4	-	1,5
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	26,2	72,0	1,4	0,4	5,3	1,5

### 3.4 Spettroscopia a riflettanza diffusa (DR) UV-Vis

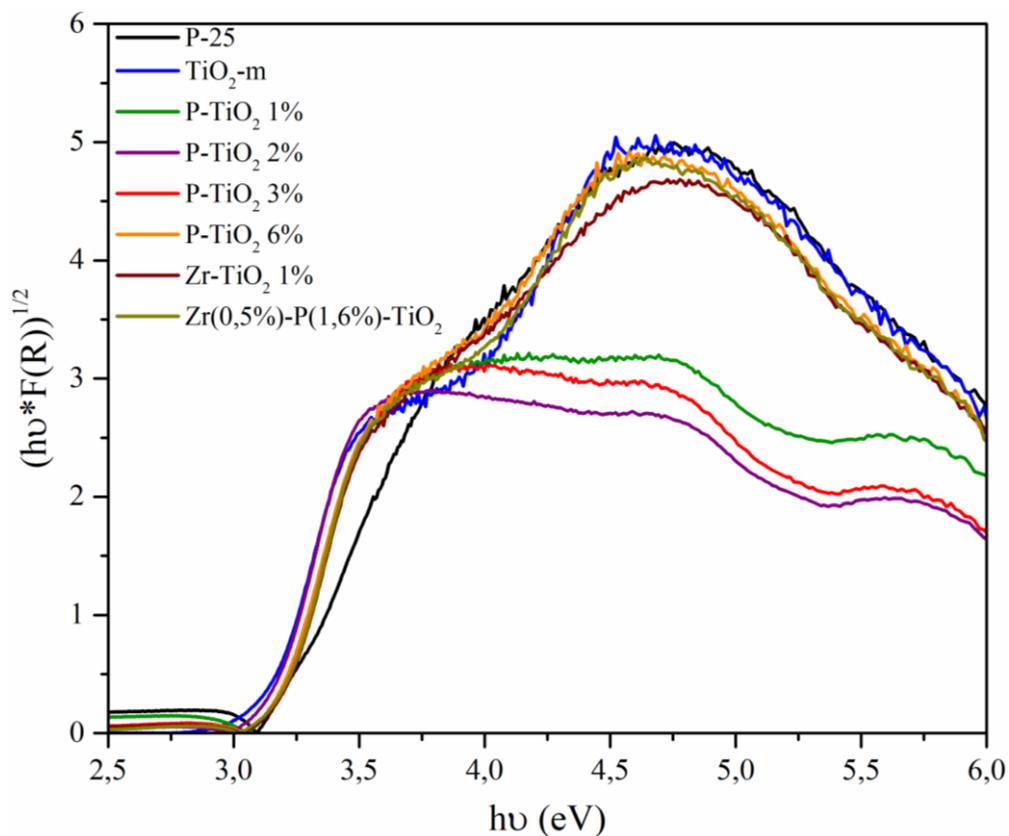
In Figura 3.8 sono mostrati gli spettri UV-Vis dei fotocatalizzatori sintetizzati e del campione di ossido di titanio commerciale P-25.



**Figura 3.8:** spettri (DR) UV-Vis di ciascun campione.

Osservando il grafico, si vede che tutti i campioni sintetizzati mostrano capacità di assorbire a lunghezze d'onda lievemente superiori rispetto alla P-25, con un picco di assorbimento a circa 360 nm. I campioni dimostrano di essere attivi nel campo UV, anche se i fotocatalizzatori P-TiO<sub>2</sub> 1%, 2% e 3% in misura minore rispetto agli altri nella regione UVB. Tuttavia, non è rilevabile una differenza netta tra gli intervalli di lunghezze d'onda che i campioni sintetizzati possono sfruttare. Nessuno di essi sembra essere in grado di assorbire radiazioni in campo visibile ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Ciò sembra indicare che il dopaggio operato non permette agli ossidi di titanio sintetizzati di sfruttare, per la loro azione fotocatalitica di degradazione dei COV, radiazioni con lunghezza d'onda superiori a 400 nm (meno energetiche di quelle UV).

Grazie ai risultati dell'analisi spettroscopica, è possibile risalire al band gap che caratterizza ciascun fotocatalizzatore applicando il metodo di Tauc. Esso consiste nel modificare la funzione di Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$  per ottenere un grafico in cui si riporta il gruppo  $(h\nu * F(R_\infty))^{1/2}$  in funzione di  $h\nu$  ( $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  la frequenza di una radiazione), mostrato in Figura 3.9.



**Figura 3.9:** diagramma di Tauc per il calcolo del band gap.

Il prodotto  $h\nu$  rappresenta l'energia della radiazione incidente sul campione, calcolata al variare della lunghezza d'onda come  $1239,7/\lambda$ . Il valore del band gap associato a ciascun fotocatalizzatore si ricava dall'intersezione con l'asse delle ascisse della tangente al punto di flesso nel tratto iniziale della curva di Kubelka-Munk modificata. I risultati sono mostrati nella Tabella 3.6.

**Tabella 3.6:** valori di band gap calcolati con il metodo di Tauc.

<b>Campione</b>	<b>Band gap (eV)</b>
<b>P-25</b>	3,19
<b>TiO<sub>2</sub>-m</b>	3,13
<b>P-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	3,18
<b>P-TiO<sub>2</sub> 2%</b>	3,19
<b>P-TiO<sub>2</sub> 3%</b>	3,19
<b>P-TiO<sub>2</sub> 6%</b>	3,16
<b>Zr-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	3,13
<b>Zr(0,5%)-P(1,6%) TiO<sub>2</sub></b>	3,19

I dati riportati nella tabella evidenziano come il band gap dei fotocatalizzatori sintetizzati in questo lavoro non subisca una significativa diminuzione rispetto a quello del campione di P-25. I campioni TiO<sub>2</sub>-m e Zr-TiO<sub>2</sub> 1% mostrano il valore di band gap minore tra le polveri analizzate, mentre per gli altri ossidi di titanio dopati i valori calcolati sono prossimi a quello registrato per il catalizzatore commerciale. I valori di band gap dei catalizzatori sono quindi concordi con l'andamento degli spettri ottenuti dall'analisi di riflettanza diffusa (Figura 3.8). Il grafico riportato, infatti, mostra l'incapacità dei campioni di assorbire radiazioni elettromagnetiche nel range di lunghezze d'onda della luce visibile. Di conseguenza è ragionevole supporre che i catalizzatori non saranno molto attivi nell'abbattimento dei COV se irraggiati con luce nel campo del visibile.

### 3.5 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

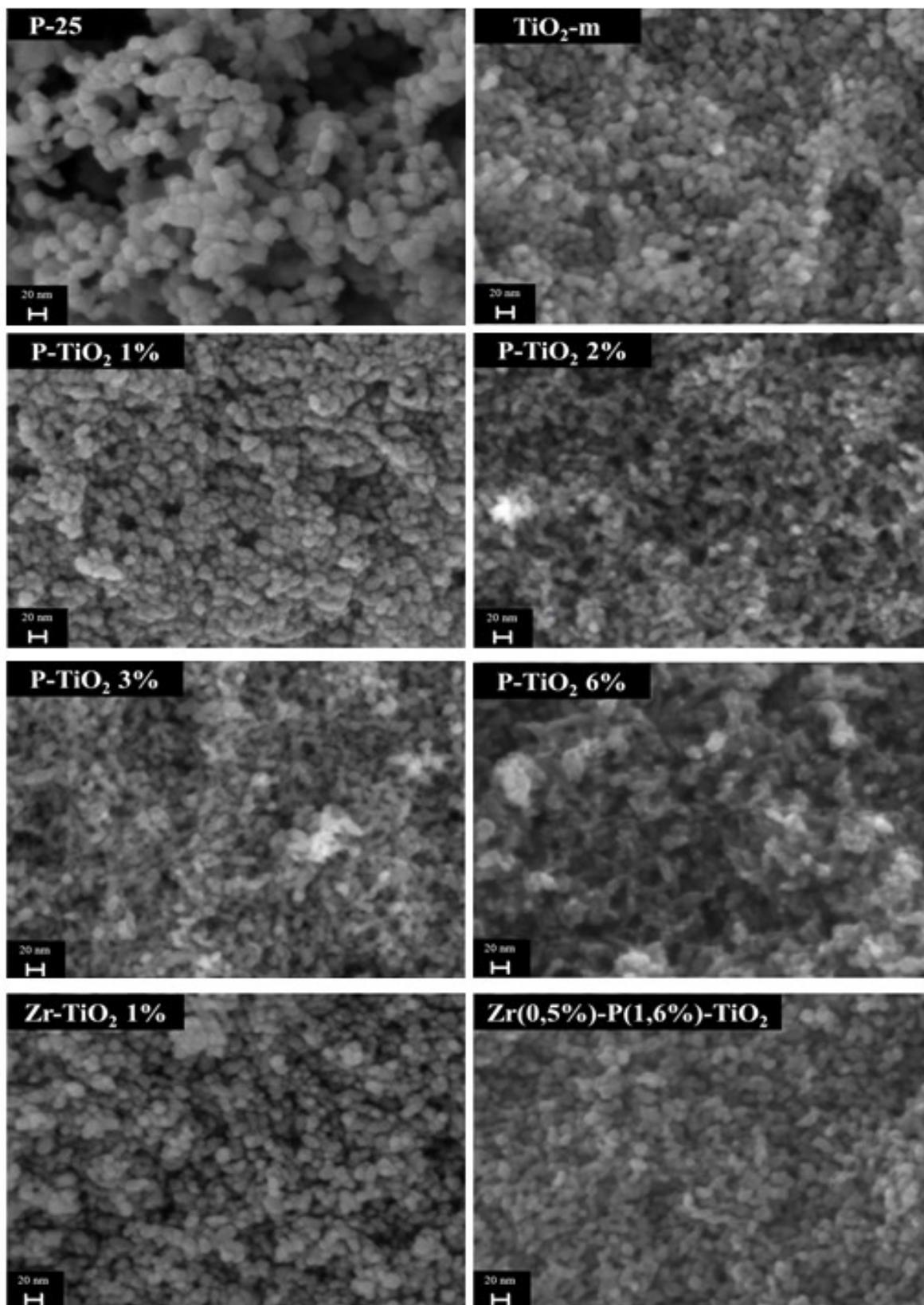
#### 3.5.1 Immagini FESEM

La Figura 3.10 mostra le immagini FESEM ottenute per i campioni sintetizzati e per la P-25. Per quanto riguarda i primi, soprattutto nel caso dei fotocatalizzatori dopati con fosforo, si può osservare che le superfici sono caratterizzate da spiccata irregolarità, che può essere riconducibile a un'elevata porosità. Inoltre, con riferimento ai campioni dopati solamente con fosforo, si osserva che l'irregolarità superficiale aumenta con l'incremento delle percentuali di dopante presente. Contestualmente le polveri mostrano una diminuzione della dimensione media delle particelle.

Si può anche osservare che tutti i campioni prodotti mostrano una compattezza maggiore rispetto alla titania P-25, sebbene possiedano tutti una maggiore area superficiale e un volume dei pori superiore. Ciò suggerisce che il contributo della porosità intraparticellare nelle polveri sintetizzate sia rilevante, contrariamente al fotocatalizzatore commerciale. Quanto si evidenzia dalle immagini riportate è in accordo con i valori di area superficiale specifica e di dimensione media dei cristalliti di tali materiali.

La Figura 3.11 mostra i grafici riguardanti la distribuzione della dimensione delle particelle. Con l'ausilio del software ImageJ, è stato calcolato dalle immagini FESEM il diametro di un campione di sessanta particelle per ciascun catalizzatore. Si può osservare come le distribuzioni siano centrate su di un valore del diametro medio delle particelle simile alla stima della dimensione media dei cristalliti, calcolata con l'equazione di Sherrer. Il fatto che

questi due parametri assumano valori simili potrebbe suggerire che vi sia una bassa probabilità che si generino difetti nella struttura reticolare di bulk dei fotocatalizzatori.



**Figura 3.10:** Immagini FESEM con ingrandimento 500K X dei fotocatalizzatori analizzati.

Anche in questo caso si nota che tutti i campioni sintetizzati mostrano un diametro medio delle particelle inferiore rispetto a quello della P-25, sebbene possiedano un valore di area superficiale specifica nettamente superiore.

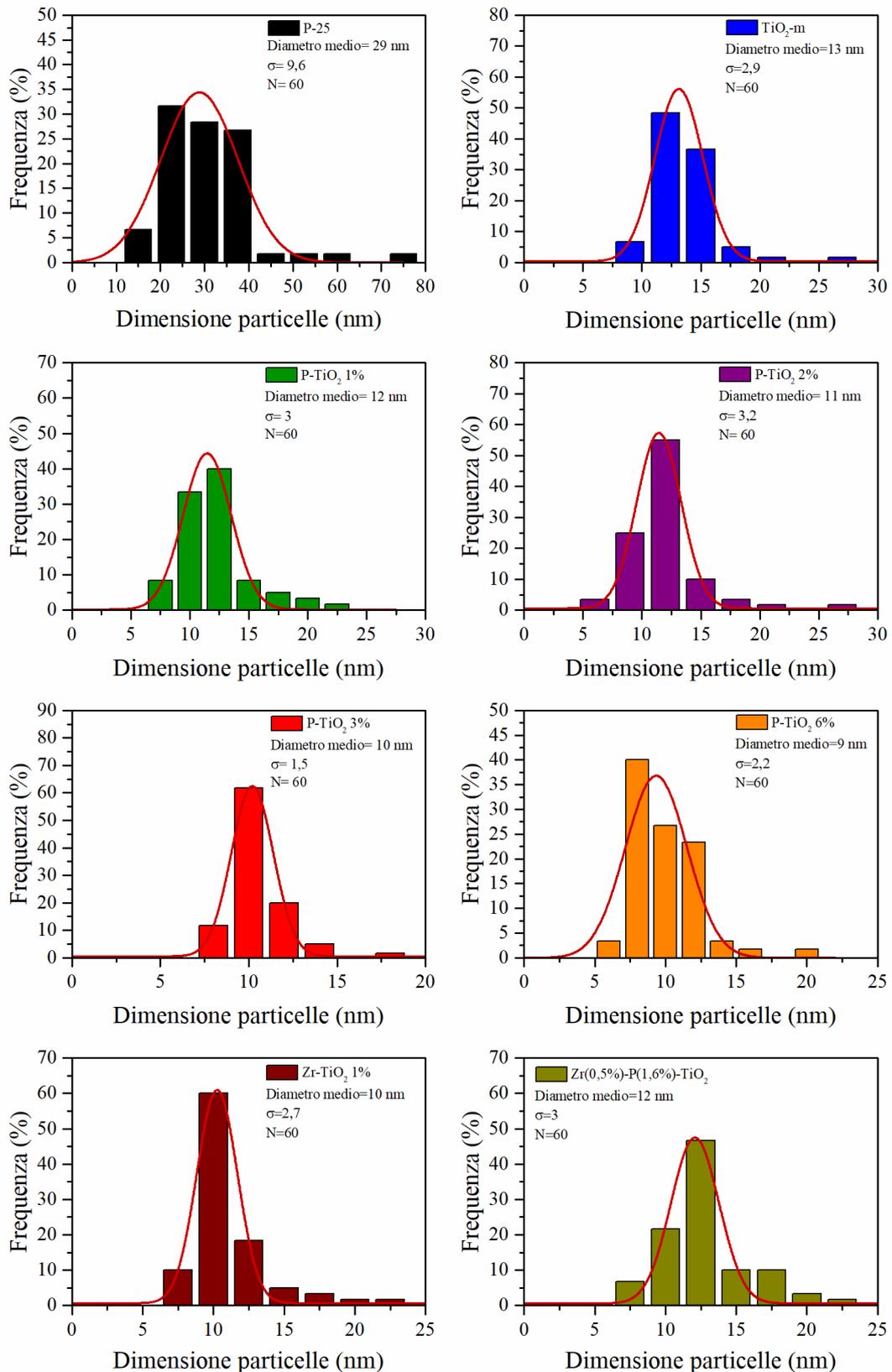


Figura 3.11: distribuzione della dimensione delle particelle dei catalizzatore analizzati.

### 3.5.2 EDS

I dati riguardanti l'analisi EDS sono riassunti nella Tabella 3.7. Sono mostrati solamente i valori di composizione relativi ai campioni dopati. Infatti, la tecnica viene eseguita allo scopo di rilevare la presenza degli eteroatomi nella struttura delle polveri prodotte. Dai risultati si evince che gli elementi dopanti, inseriti nei fotocatalizzatori in fase di sintesi, sono stati effettivamente incorporati nella struttura delle polveri. Inoltre, sono stati calcolati i rapporti atomici tra le specie dopanti e il titanio presente in struttura. Si può osservare che i rapporti atomici sono pressoché in accordo con quanto previsto in fase di sintesi, fatta eccezione per il P-TiO<sub>2</sub> 6%. Esso mostra una concentrazione di fosforo pari a circa il 9,5%, superiore a quella nominale.

**Tabella 3.7:** risultati dell'analisi EDS sui fotocatalizzatori dopati.

Catalizzatori	% atomica				P/Ti (%)	Zr/Ti (%)
	Ti	O	P	Zr		
P-TiO <sub>2</sub> 1%	35,9	63,6	0,5	-	1,4	-
P-TiO <sub>2</sub> 2%	31,0	68,4	0,6	-	1,9	-
P-TiO <sub>2</sub> 3%	29,7	69,4	0,9	-	3,0	-
P-TiO <sub>2</sub> 6%	30,3	66,8	2,9	-	9,5	-
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	30,8	68,9	-	0,3	-	0,9
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	32,1	67,3	0,4	0,2	1,2	0,6

In Tabella 3.8 vengono posti a confronto i rapporti P/Ti e Zr/Ti, calcolati sia con i dati dell'analisi XPS sia con i dati dell'analisi EDS. È possibile notare che la concentrazione dei dopanti, come mostrato nella tabella, è superiore nel caso dei risultati ottenuti dalla tecnica XPS. Dato che quest'ultima da informazioni riguardo alla composizione superficiale dei campioni analizzati, si può supporre che gli eteroatomi si siano accumulati maggiormente negli strati atomici superficiali delle particelle fotocatalitiche (*si veda la sezione 3.3*). Di conseguenza, è probabile che fosforo e zirconio si siano inseriti in quantità limitata nel reticolo cristallino degli ossidi di titanio.

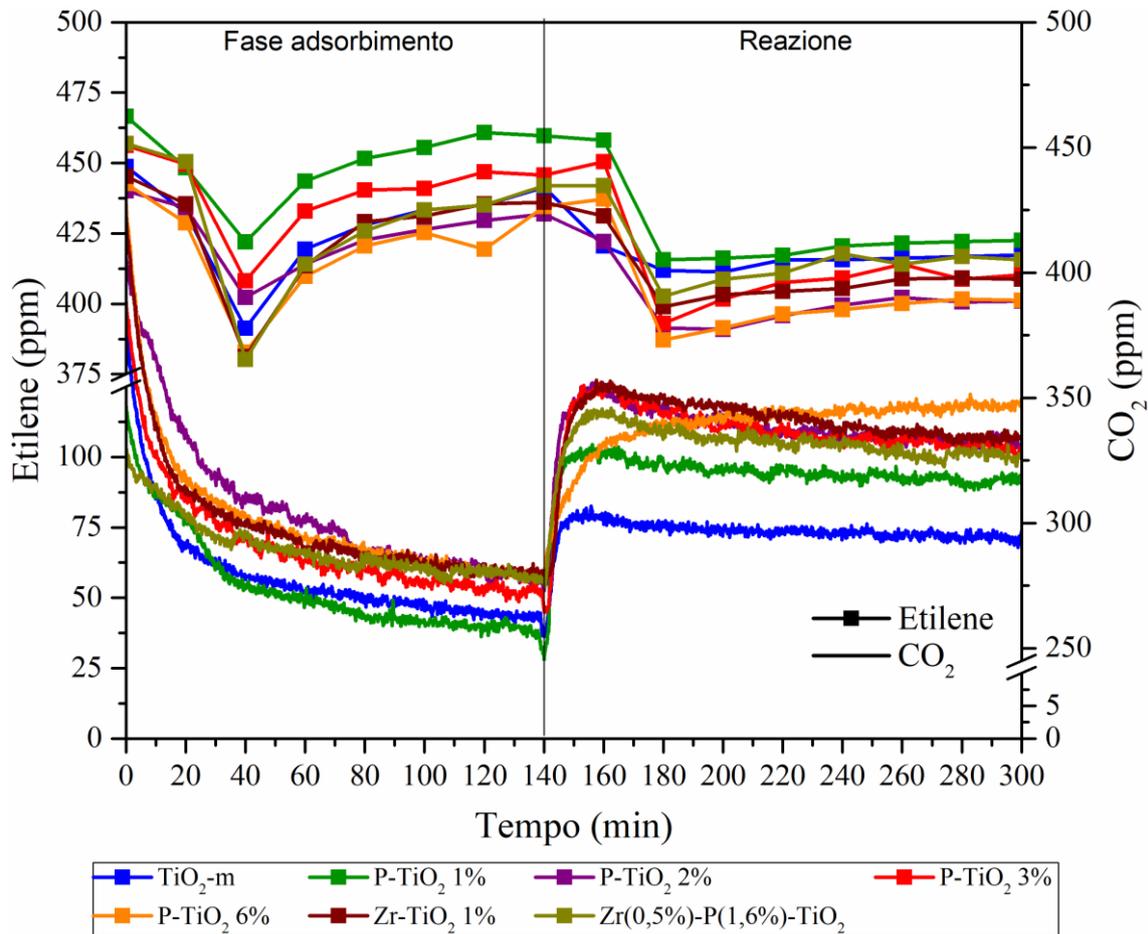
**Tabella 3.8:** confronto dei rapporti dopante/titanio ricavati dai risultati delle analisi XPS e EDS.

Catalizzatori	XPS		EDS	
	P/Ti (%)	Zr/Ti (%)	P/Ti (%)	Zr/Ti (%)
P-TiO <sub>2</sub> 1%	5,6	-	1,4	-
P-TiO <sub>2</sub> 2%	5,2	-	1,9	-
P-TiO <sub>2</sub> 3%	8	-	3	-
P-TiO <sub>2</sub> 6%	18	-	9,5	-
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	-	1,5	-	0,9
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	5,3	1,5	1,2	0,6

### 3.6 Test catalitici

#### 3.6.1 Test con radiazione UVA

Nella Figura 3.12 sono presentati gli andamenti della concentrazione di etilene e di CO<sub>2</sub> durante il test svolto irraggiando i campioni con la lampada UVA. Il grafico riporta la concentrazione delle due specie chimiche sia durante la fase di adsorbimento, a lampada spenta, sia durante la fase di reazione.



**Figura 3.12:** andamento della concentrazione di etilene e CO<sub>2</sub> durante la prova con lampada UVA per ciascuno dei fotocatalizzatori testati.

Osservando il grafico, si nota che il primo punto della curva che rappresenta l'andamento della concentrazione di etilene non corrisponde a 500 ppm. Ciò perché, nonostante una taratura preliminare, i massflow controllers a disposizione sono soggetti a imprecisioni nella regolazione delle portate. Per limitare gli errori sistematici, si effettuano prima dell'inizio di ogni prova catalitica alcune iniezioni di gas al GC bypassando il reattore. Grazie allo strumento, si può risalire all'effettiva concentrazione di etilene nel gas. Si può vedere che quest'operazione è giustificata, poiché la quantità di etilene nel gas risulta sempre essere inferiore a 500 ppm nominali.

La fase di adsorbimento riportata nel grafico permette di osservare che, trascorsi centoquaranta minuti, la concentrazione di etilene (in ppm) raggiunge un valore pressoché costante. Si può quindi supporre che il sistema si porti allo stato stazionario, con il

catalizzatore che è stato saturato dall'inquinante. L'ipotesi è supportata dal fatto che la quantità di etilene nella corrente gassosa, registrata al termine dell'adsorbimento, è simile a quella iniziale. Infatti, all'equilibrio la velocità di adsorbimento e desorbimento sui siti attivi del catalizzatore è equivalente. Ciò porta a un adsorbimento netto di etilene pressoché nullo, quindi la concentrazione di etilene nel gas non subisce variazioni di rilievo attraversando il reattore. Il valore raggiunto è considerato come la concentrazione effettiva di questo composto organico a cui opera il fotocatalizzatore nella fase reattiva (*si veda la sezione 1.4.2*). Esso quindi è considerato come riferimento per il calcolo della conversione di etilene al termine della fase reattiva.

Similmente all'andamento dell'etilene, anche quello della CO<sub>2</sub> si stabilizza a un certo valore al termine della fase di adsorbimento. Tale valore differisce tra le prove effettuate, poiché risente, tra l'altro, delle fluttuazioni giornaliere nel livello di CO<sub>2</sub> nell'aria di rete, prelevata dall'ambiente. Come prima, anche il valore di anidride dopo centoquaranta minuti di adsorbimento è utilizzato come riferimento nel valutare la quantità di CO<sub>2</sub> generata durante l'ossidazione dell'etilene. Si osserva che nella parte iniziale delle prove l'anidride carbonica assume concentrazioni molto superiori al valore a centoquaranta minuti. Ciò può essere spiegato con la presenza di impurezze e residui di gas nelle linee e negli strumenti, dovute a precedenti analisi. Essi sono progressivamente eliminati con il procedere del test.

Osservando gli andamenti rappresentati in Figura 3.12, si nota che la diminuzione di etilene e la produzione di anidride carbonica nella fase reattiva non avvengono contemporaneamente. Questa differenza dipende dalla frequenza di acquisizione dei dati da parte dell'analizzatore e del gascromatografo. Quest'ultimo rileva la concentrazione di etilene ogni venti minuti. L'analizzatore, invece, opera in continuo e restituisce i valori di concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> ogni dieci secondi.

Il grafico di Figura 3.12 mostra chiaramente che tutti i campioni sono attivi nell'ossidazione di etilene. Confrontando la concentrazione di etilene all'equilibrio e quella rilevata al termine della fase reattiva, è possibile calcolare il grado di conversione di tale composto. Il risultato è mostrato in Tabella 3.9.

**Tabella 3.9:** conversione di etilene dopo 160 minuti di test con lampada UVA.

<b>Catalizzatori</b>	<b>Conversione dopo 160 minuti (%)</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-m</b>	6
<b>P-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	9
<b>P-TiO<sub>2</sub> 2%</b>	8
<b>P-TiO<sub>2</sub> 3%</b>	8
<b>P-TiO<sub>2</sub> 6%</b>	7
<b>Zr-TiO<sub>2</sub> 1%</b>	6
<b>Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub></b>	6

Il campione che presenta le migliori prestazioni di abbattimento di etilene è il P-TiO<sub>2</sub> 1%, che raggiunge una conversione del 9%. Vi sono poi i campioni P-TiO<sub>2</sub> 2% e P-TiO<sub>2</sub> 3%, che mostrano una conversione dell'8%. Più in generale, i campioni dopati con il solo fosforo

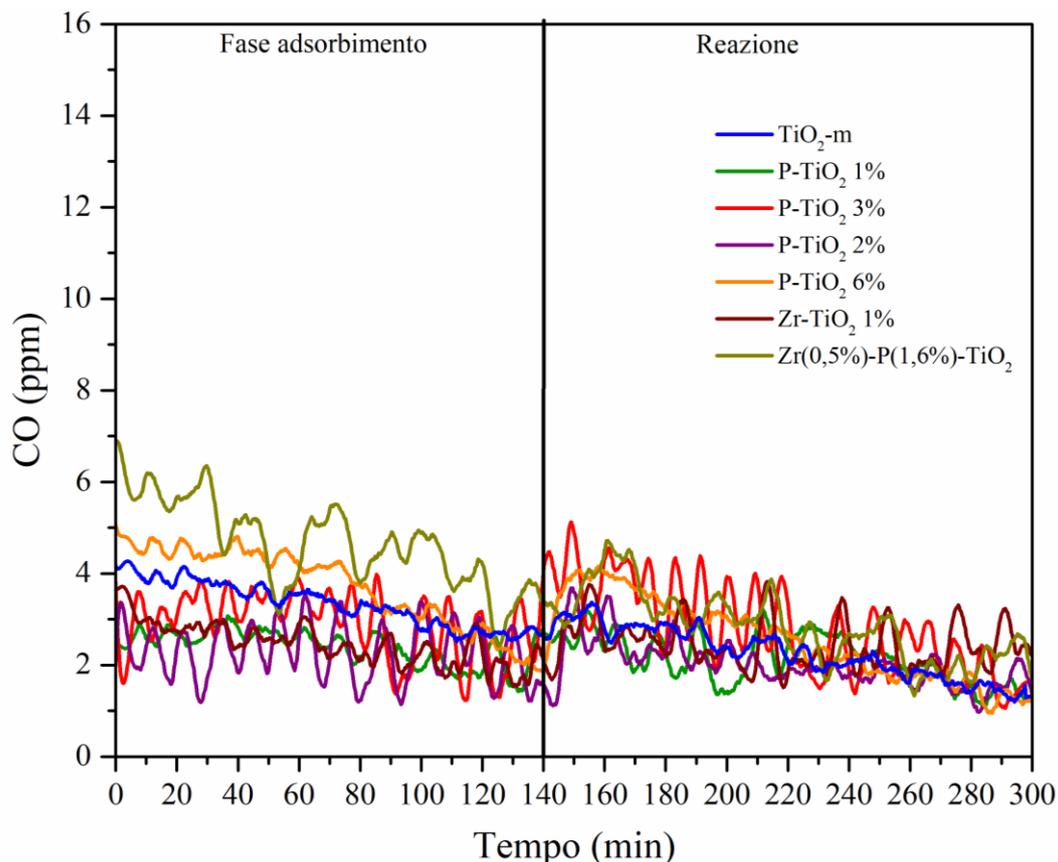
mostrano un'attività migliore, seppure in misura modesta, rispetto alle altre polveri testate. Tuttavia, il campione che presenta la minore quantità nominale di fosforo è anche il più attivo.

Analizzando i risultati delle tecniche di caratterizzazione, si può affermare che l'introduzione di fosforo nella struttura dei campioni ne migliora le caratteristiche morfologiche rispetto al  $\text{TiO}_2\text{-m}$ . Riferendosi, ad esempio, ai dati ottenuti dalla porosimetria ad azoto, si vede che l'area superficiale e il volume dei pori aumentano sensibilmente nei catalizzatori dopati con questo elemento. Ciò potrebbe suggerire la presenza di un maggior numero di siti attivi superficiali disponibili per la reazione di ossidazione dell'etilene. Tuttavia, all'aumentare della quantità di fosforo, non si assiste al miglioramento delle prestazioni fotocatalitiche rispetto al campione P- $\text{TiO}_2$  1%. Esse, al contrario, tendono a diminuire. Si può quindi concludere che l'incremento di quantità di P ha il solo effetto di conferire caratteristiche morfologiche migliori al catalizzatore. L'analisi XPS, inoltre, evidenzia un accumulo consistente di fosforo sulla superficie dei catalizzatori. Nel caso di P- $\text{TiO}_2$  6% si arriva addirittura a un valore del rapporto P/Ti pari al 18%. Ciò può indurre a pensare che il fosforo renda via via meno accessibili i siti attivi sulla superficie delle polveri, riducendone le prestazioni catalitiche.

Entrambi i campioni contenenti zirconio non mostrano un incremento di attività catalitica rispetto al campione di titania pura ( $\text{TiO}_2\text{-m}$ ). Anche questi campioni tuttavia presentano area superficiale e volume dei pori maggiori rispetto al  $\text{TiO}_2\text{-m}$ . Gli eventuali benefici derivanti dall'introduzione di zirconio nella struttura dei catalizzatori non sono rilevabili nel test con luce UVA.

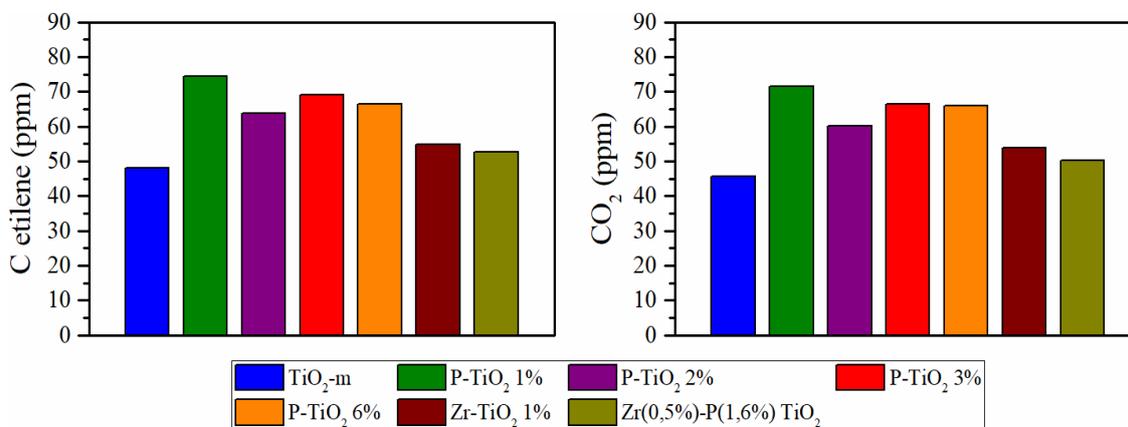
Le conversioni raggiunte da ciascuno dei campioni testati sono, in generale, modeste. Una possibile ragione è che la lampada utilizzata per l'irraggiamento delle polveri in questi test possiede una potenza emissiva piuttosto bassa ( $8,1 \text{ W/m}^2$ ) nel range di lunghezze d'onda dell'UVA ( $320\text{-}400 \text{ nm circa}$ ). Per questo, è possibile che il numero di fotoni incidenti sulla superficie dei catalizzatori non sia sufficiente per attivare tutti i siti catalitici disponibili. Inoltre, non è da escludere l'ipotesi che il dopaggio effettuato sia poco efficace nel limitare il fenomeno di ricombinazione buca-elettrone. Esso è uno dei fattori principali che limitano l'efficienza della titania pura come fotocatalizzatore (*si veda la sezione 1.4.2*).

La Figura 3.13 mostra l'andamento della concentrazione di CO prodotto durante i test. Il grafico mostra, come nel caso di Figura 3.12 per gli andamenti di etilene e  $\text{CO}_2$ , sia la fase di adsorbimento sia quella di reazione. In questo modo è possibile calcolare le ppm effettive di CO prodotte, confrontando la concentrazione al termine dell'adsorbimento (raggiunto lo stato stazionario) con quella al termine della fase di reazione. Osservando il grafico, si nota che la generazione di monossido è trascurabile per tutti i catalizzatori testati. Si può quindi ipotizzare che l'etilene reagito è prevalentemente ossidato a  $\text{CO}_2$ . Sulla base di quanto appena esposto, è possibile affermare che tutti i campioni mostrano un'elevata selettività verso la  $\text{CO}_2$ .



**Figura 3.13:** andamento della concentrazione di CO durante i test con radiazione UVA.

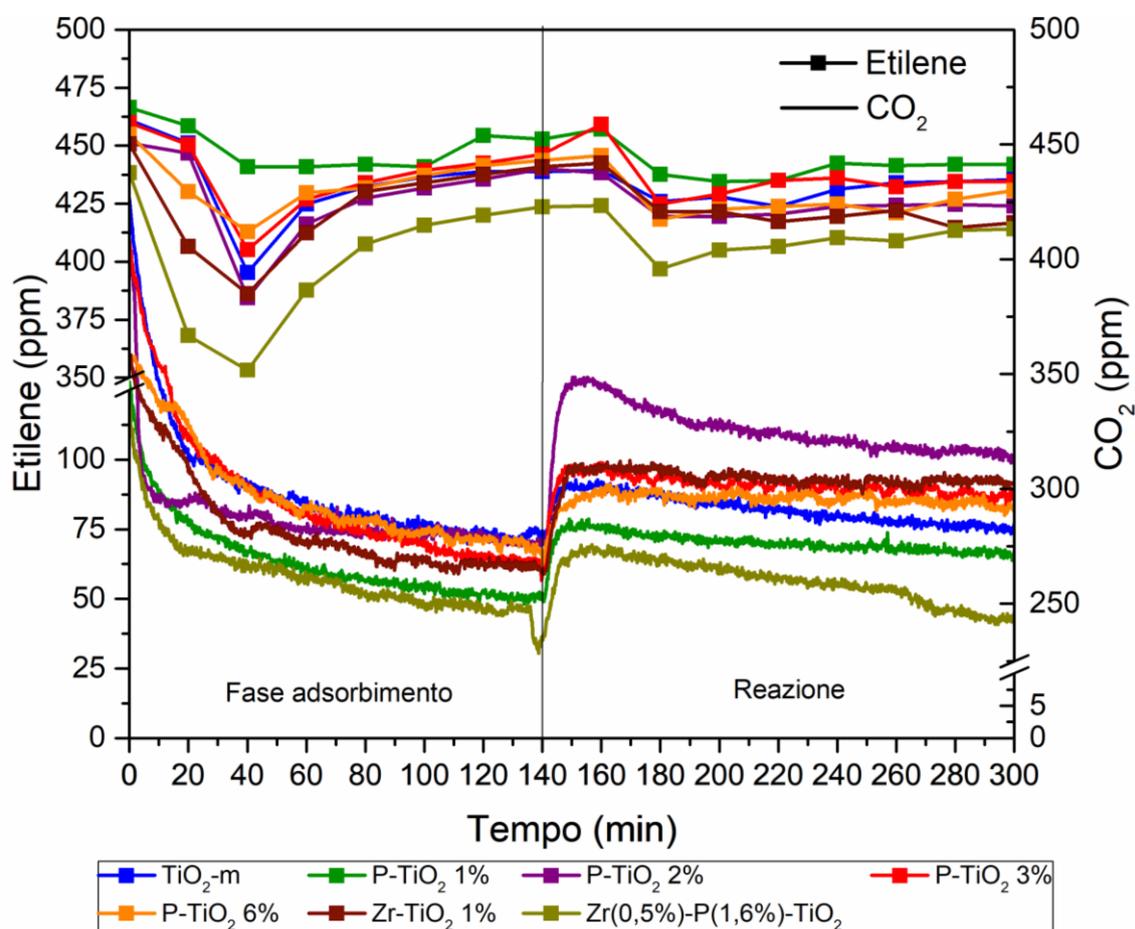
Le considerazioni a proposito della selettività dei fotocatalizzatori trovano conferma nel confronto tra le ppm di carbonio associate alle molecole di etilene convertito e le ppm di CO<sub>2</sub> prodotte. Gli istogrammi riportati in Figura 3.14 mostrano tale paragone. Si può notare, infatti, come la quantità delle due specie chimiche considerate sia pressoché identica. Questo conferma che i fotocatalizzatori sintetizzati mostrano la capacità di ossidare l'etilene con una selettività elevata verso la CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.14:** confronto tra le ppm di C contenuto nell'etilene convertito durante il test con luce UVA e le ppm di CO<sub>2</sub> prodotte.

### 3.6.2 Test con radiazione UVB

La Figura 3.15 mostra l'andamento della concentrazione di etilene e CO<sub>2</sub> durante il test effettuato, anche in questo caso sia nella fase di adsorbimento sia in quella reattiva.



**Figura 3.15:** andamento della concentrazione di etilene e CO<sub>2</sub> durante la prova con lampada UVB per ciascuno dei catalizzatori testati.

Osservando la Figura 3.15, si può notare che i campioni testati risultano attivi anche nell'intervallo di lunghezze d'onda della radiazione UVB. Il campione con le migliori prestazioni fotocatalitiche è lo Zr-TiO<sub>2</sub> 1%, con una conversione del 5%. I fotocatalizzatori in cui è presente fosforo mostrano tutti un'attività simile tra loro, inferiore a quella del campione dopato con il solo zirconio. La titania mesoporosa pura, invece, si dimostra poco efficace nell'ossidazione dell'etilene, riuscendo a raggiungere un grado di conversione di appena 1%. La Tabella 3.10 riassume i valori di conversione di ciascuno dei fotocatalizzatori testati.

Nel complesso, le prestazioni fotocatalitiche dimostrate da tutti i campioni a disposizione sono molto modeste. Una delle possibili argomentazioni per spiegare tali risultati, come già evidenziato nella sezione 3.6.1 a proposito dei test con luce UVA, riguarda la potenza della sorgente luminosa utilizzata. Anche la lampada utilizzata per questa serie di test, infatti, è dotata di potenza emissiva piuttosto limitata ( $11,6 \text{ W/m}^2$ ) nella regione UVB (280-320 nm). Sempre a tale proposito, non si può escludere il possibile effetto della ricombinazione buca-elettrone, che limita l'efficienza dei fotocatalizzatori.

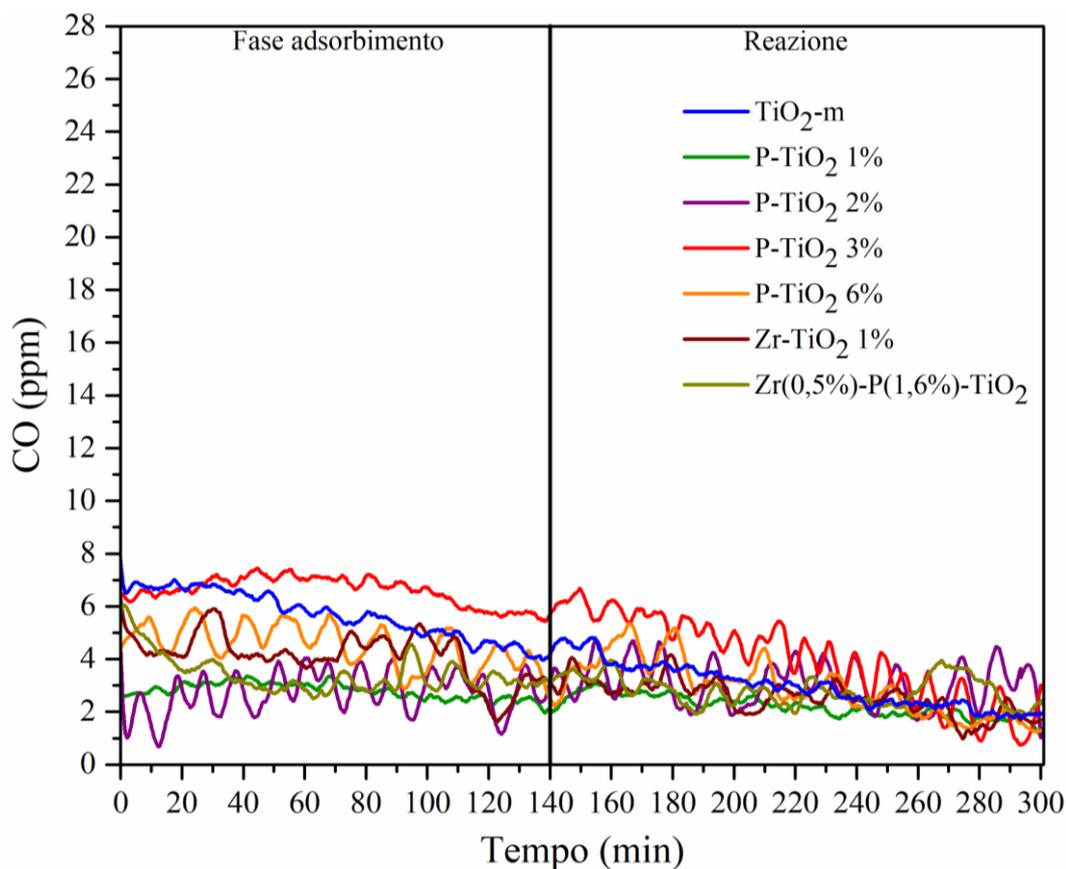
**Tabella 3.10:** conversione di etilene dopo 160 minuti di test con lampada UVB.

Catalizzatori	Conversione dopo 160 minuti (%)
TiO <sub>2</sub> -m	1
P-TiO <sub>2</sub> 1%	2
P-TiO <sub>2</sub> 2%	3
P-TiO <sub>2</sub> 3%	3
P-TiO <sub>2</sub> 6%	3
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	5
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	2

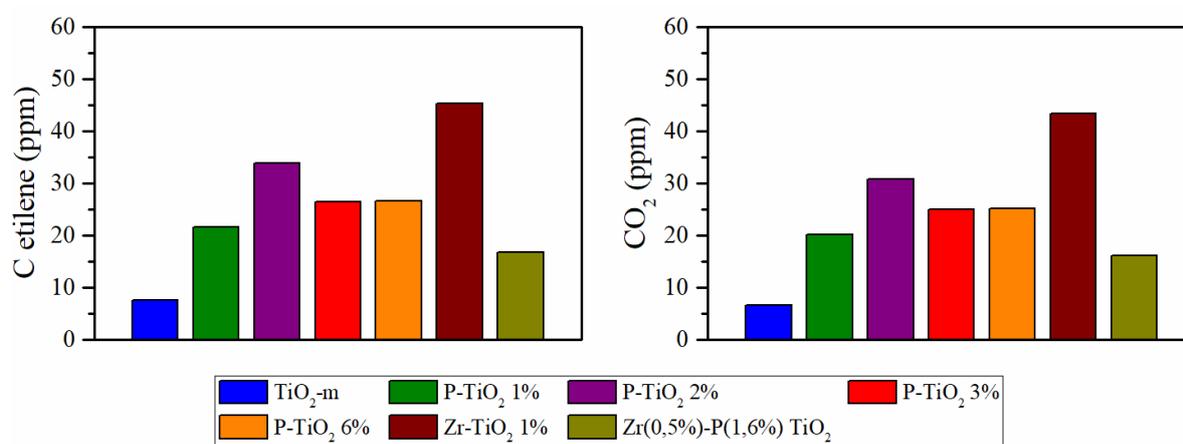
Lo Zr-TiO<sub>2</sub> 1% può assorbire efficacemente la radiazione luminosa nella regione UVB dello spettro della luce (*si veda la sezione 3.4*). La sua maggiore attività rispetto agli altri campioni con caratteristiche di assorbimento simili (TiO<sub>2</sub>-m, P-TiO<sub>2</sub> 6%, Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub>) si può attribuire a diversi fattori. Il fotocatalizzatore dopato con il solo zirconio ha un'area superficiale specifica di 118 m<sup>2</sup>/g, superiore a quella della titania pura (91 m<sup>2</sup>/g). Sebbene tale parametro dello Zr-TiO<sub>2</sub> 1% sia inferiore rispetto a quello registrato per P-TiO<sub>2</sub> 6% e Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO<sub>2</sub> (*rispettivamente 168 e 129 m<sup>2</sup>/g*), il campione presenta una minore concentrazione superficiale di dopante. Il rapporto Zr/Ti (1,5%) dello Zr-TiO<sub>2</sub> 1% è molto inferiore, infatti, al rapporto P/Ti del campione P-TiO<sub>2</sub> 6% (18%). Allo stesso modo, la quantità totale di eteroatomi superficiali nel fotocatalizzatore co-dopato (con Zr/Ti di 1,5% e P/Ti di 5,3%) risulta superiore a quella dello Zr-TiO<sub>2</sub> 1%. Anche in questo caso, come rilevato nella sottosezione 3.6.1, si può supporre che l'accumulo di atomi degli elementi dopanti sulla superficie dei materiali ne renda meno accessibili i siti attivi per l'adsorbimento e l'ossidazione di etilene.

Per quanto riguarda i campioni P-TiO<sub>2</sub> 1%, P-TiO<sub>2</sub> 2% e P-TiO<sub>2</sub> 3%, oltre all'effetto dell'accumulo superficiale di dopante, la minore attività si può spiegare tenendo conto degli spettri di assorbimento ottenuti dalla spettroscopia a riflettanza diffusa. Questi tre campioni, infatti, assorbono meno efficacemente degli altri le radiazioni nel range di lunghezze d'onda UVB (*si veda la sezione 3.4*).

La Figura 3.16 mostra l'andamento della concentrazione di CO prodotto durante i test. Si può osservare che, come nel caso del test con lampada UVA, la produzione di CO è trascurabile. I fotocatalizzatori dimostrano, anche in questa serie di prove, di essere caratterizzati da un'elevata selettività verso la CO<sub>2</sub> nell'ossidazione dell'etilene. Un'ulteriore conferma di ciò si può avere, similmente a quanto mostrato nella sezione 3.6.1, confrontando le ppm di carbonio associate all'etilene convertito e le ppm di anidride carbonica prodotte. Osservando la Figura 3.17, si può notare che, anche in questo caso, la quantità delle due specie chimiche è molto simile per ciascuno dei campioni testati.



**Figura 3.16:** andamento della concentrazione di CO durante il test con lampada UVB.

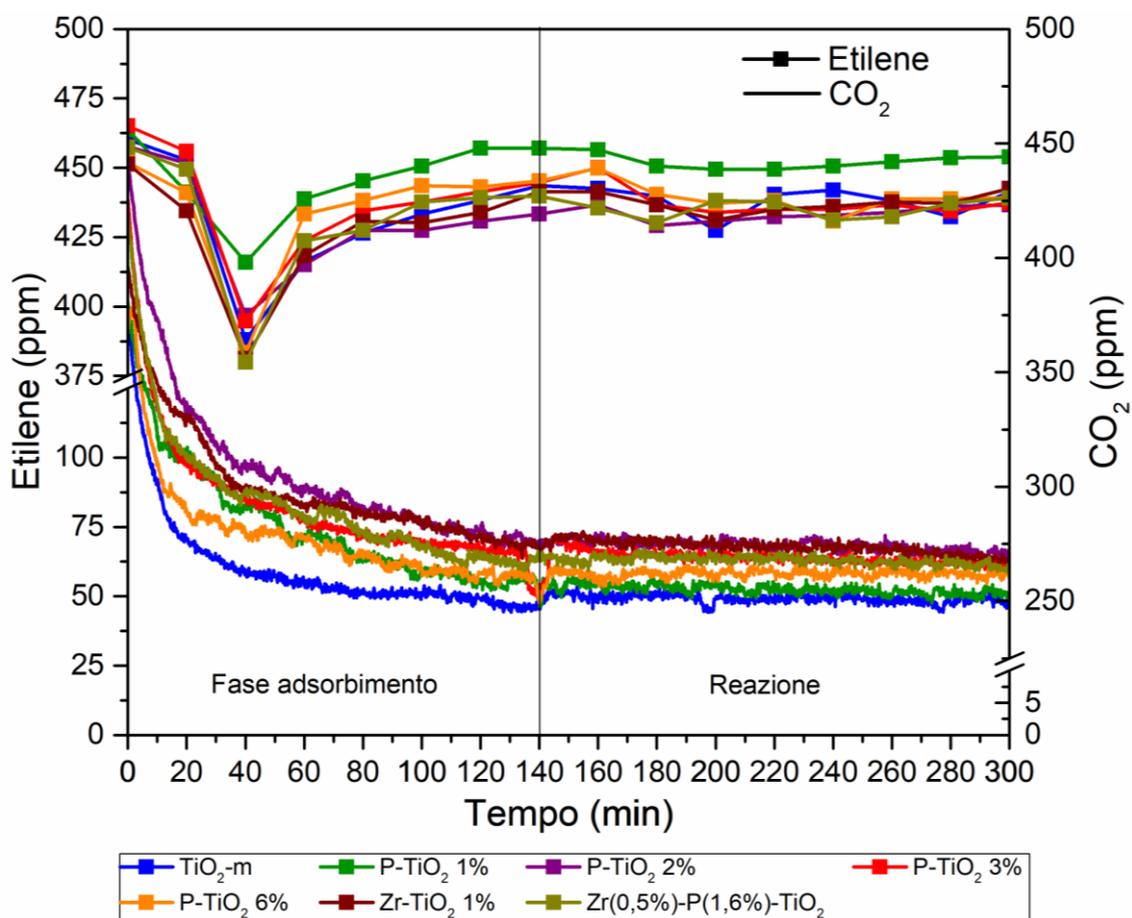


**Figura 3.17:** confronto tra le ppm di C contenuto nell'etilene convertito durante il test con luce UVB e le ppm di CO<sub>2</sub> prodotte.

### 3.6.3 Test con radiazione Visibile

La Figura 3.18 mostra l'andamento della concentrazione di etilene e di CO<sub>2</sub> durante l'intero test catalitico, comprendendo sia la fase di adsorbimento, sia quella reattiva. Si può osservare che, utilizzando una lampada ad emissione nella regione visibile dello spettro luminoso (400-1050 nm, 1000 W/m<sup>2</sup>), i fotocatalizzatori non sono in grado di convertire efficacemente l'etilene adsorbito sulla loro superficie. Le curve che descrivono l'andamento della

concentrazione di etilene e CO<sub>2</sub> nel gas uscente dal reattore non mostrano differenze marcate tra la quantità delle due specie chimiche al termine della fase di adsorbimento (stato stazionario) e quella al termine della fase di reazione.



**Figura 3.19:** andamento della concentrazione di etilene e CO<sub>2</sub> durante la prova per ciascuno dei catalizzatori testati.

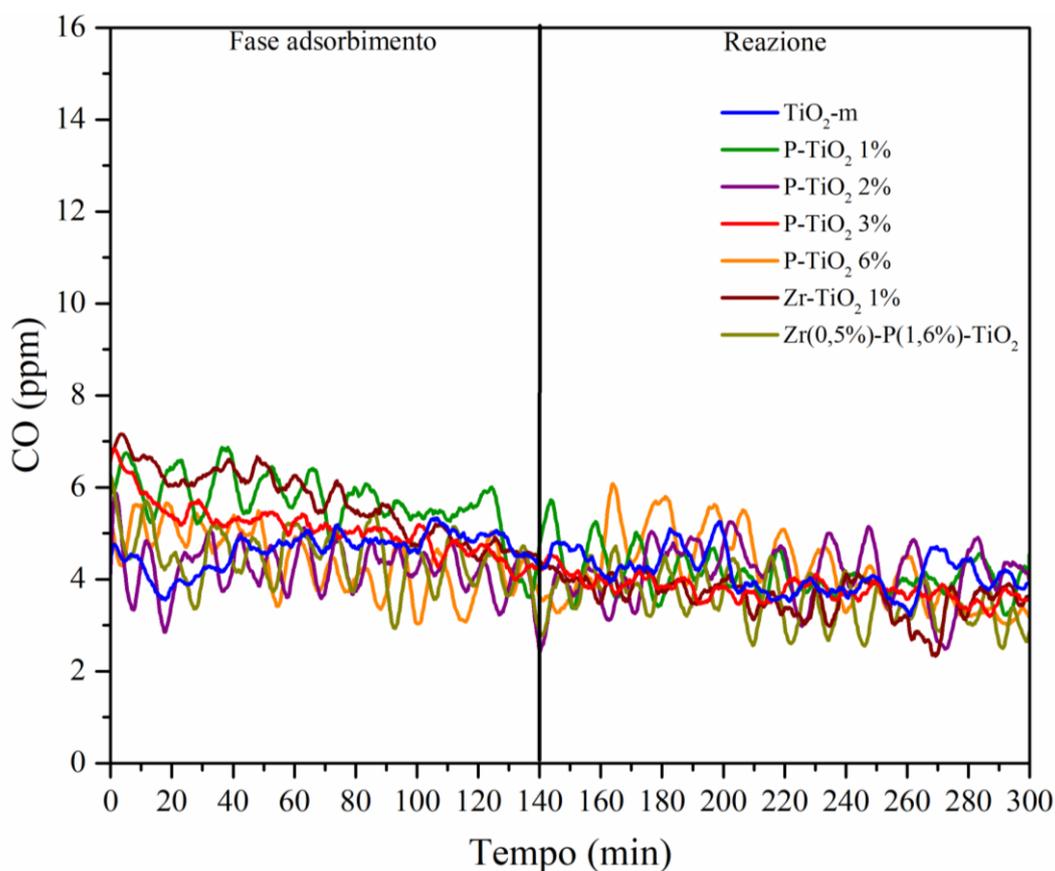
Il grado di conversione raggiunto nei test con radiazione visibile per ciascun campione è riportato nella Tabella 3.11. Si può osservare come tutti i campioni mostrino prestazioni molto scadenti rispetto a quanto rilevato nei test con luce in campo UV. I dati ottenuti possono essere spiegati facendo riferimento agli spettri di assorbimento della radiazione luminosa dei campioni testati (*si veda la sezione 3.4*). Dall'analisi di tali spettri, si può notare che gli ossidi di titanio sintetizzati mostrano un maggiore assorbimento nella regione UVA rispetto alla P-25. Tuttavia, i fotocatalizzatori non possiedono la capacità di assorbire radiazioni con lunghezze d'onda superiori a 400 nm, ossia nella regione del visibile. Per questo, la lampada utilizzata durante il test non permette di rendere attive in misura significativa le polveri per la degradazione di etilene. Un'ulteriore conferma di ciò si può avere osservando il valore del band gap che caratterizza gli ossidi di titanio sintetizzati. Tale parametro non subisce rilevanti variazioni con l'introduzione di un dopante nella struttura delle polveri sintetizzate. La conversione calcolata, ancorché irrisoria, può derivare dalla quota, seppur molto limitata, di radiazione UV che la lampada utilizzata in questa serie di test emette ( $1,3 \text{ W/m}^2$ , *si veda la sezione 2.3*). In particolare, nei campioni contenenti fosforo, il

band gap oscilla nell'intervallo 3,16-3,19 eV ed è lievemente superiore a quello della polvere costituita da titania pura (3,13 eV).

**Tabella 3.11:** conversione dopo 160 minuti di test con lampada ad emissione nel campo del visibile.

Catalizzatori	Conversione dopo 160 minuti (%)
TiO <sub>2</sub> -m	0,5
P-TiO <sub>2</sub> 1%	0,9
P-TiO <sub>2</sub> 2%	0,2
P-TiO <sub>2</sub> 3%	1,2
P-TiO <sub>2</sub> 6%	0,7
Zr-TiO <sub>2</sub> 1%	0,3
Zr(0,5%)-P(1,6%)-TiO <sub>2</sub>	0,1

La sostanziale inattività dei campioni trova conferma anche nel fatto che i catalizzatori non producono CO nella fase reattiva, come mostrato in Figura 3.19.



**Figura 3.18:** andamento della concentrazione di CO durante il test con lampada visibile.

I test catalitici con luce visibile, quindi, confermano quanto ipotizzato sulla base dei risultati dell'analisi spettroscopica a riflettanza diffusa. Il dopaggio operato non permette ai campioni di abbassare il loro band-gap ed estendere l'intervallo di lunghezza d'onda della radiazione che possono assorbire per l'ossidazione fotocatalitica dell'etilene verso la regione del visibile.

## 4. Conclusioni

In questo studio sono stati sintetizzati, sfruttando il metodo sol-gel, sette differenti fotocatalizzatori a base di ossido di titanio. Di questi, uno è composto da titania pura mentre i rimanenti sei sono costituiti da titania dopata con differenti elementi. In particolare, quattro campioni sono stati dopati introducendo diverse quantità di fosforo, uno con il solo zirconio e uno co-dopato con fosforo e zirconio. Le polveri ottenute sono state in seguito analizzate per valutarne le caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche, nel tentativo di evidenziare come l'introduzione di eteroatomi nella loro struttura cristallina ne modifichi le proprietà. Le tecniche analitiche utilizzate sono la porosimetria ad azoto, la diffrattometria a raggi X (XRD), la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), la spettroscopia (DR) UV-Vis e la microscopia elettronica a scansione (FESEM).

L'introduzione di un dopante, in particolare del fosforo, porta a un considerevole aumento dell'area superficiale dei fotocatalizzatori sintetizzati. Con l'incremento della concentrazione di fosforo, si osservano anche maggiori dimensioni e volumi dei pori negli ossidi di titanio. Contestualmente, si assiste ad una diminuzione della dimensione media delle particelle. Inoltre, questo dopante sembra provocare un abbassamento della dimensione media dei cristalliti rispetto alla titania pura ( $\text{TiO}_2\text{-m}$ ). Tutti i campioni si dimostrano mesoporosi e costituiti solamente dalla fase anatasio, la più attiva nelle applicazioni fotocatalitiche della titania. Alla luce di tali risultati, è possibile affermare che il dopaggio, soprattutto con fosforo, permette di ottenere fotocatalizzatori con caratteristiche morfologiche migliori rispetto a quelle della  $\text{TiO}_2\text{-m}$ .

Le polveri sintetizzate mostrano un accumulo rilevante degli elementi dopanti negli strati atomici superficiali delle particelle fotocatalitiche. Tutti i campioni presentano una modesta estensione dell'intervallo di lunghezza d'onda della radiazione che possono assorbire nella regione UVA rispetto alla P-25. Nessuno di essi, tuttavia, assorbe radiazioni nella regione del visibile. Si osserva anche che P- $\text{TiO}_2$  1%, P- $\text{TiO}_2$  2% e P- $\text{TiO}_2$  3% non mostrano la capacità di assorbire efficacemente radiazioni nella regione UVB.

Sulla base dei risultati delle caratterizzazioni, in particolare delle tecniche XPS e (DR) UV-Vis, si può spiegare l'esito dei test fotocatalitici di ossidazione dell'etilene effettuati sui campioni. Nelle prove con lampada UVA, il campione più attivo è il P- $\text{TiO}_2$  1%. Esso presenta un'area superficiale considerevole ( $136 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e un accumulo in superficie di dopante simile al P- $\text{TiO}_2$  2% (che, però, ha un'area superficiale inferiore) ma più contenuto rispetto agli altri fotocatalizzatori in cui è presente fosforo. Ciò potrebbe rendere più disponibili i siti attivi del P- $\text{TiO}_2$  1% rispetto ai campioni con un maggior contenuto di eteroatomi, che tendono ad accumularsi sulla superficie dei materiali. Considerazioni analoghe valgono per le prove con lampada UVB, in cui lo Zr- $\text{TiO}_2$  1% è il più performante nell'ossidazione dell'etilene. Tra i campioni che possono assorbire efficacemente una radiazione UVB, questo ha il minore accumulo di dopante sulla superficie. Tale caratteristica sembrerebbe essere la ragione della sua superiore attività rispetto al P- $\text{TiO}_2$  6% e allo Zr(0,5%)-P(1,6%)- $\text{TiO}_2$ , sebbene questi ultimi presentino un'area superficiale superiore.

Nel test con luce visibile, invece, i campioni sono risultati pressoché inattivi ed il motivo di tale comportamento risiede nel fatto che essi non possono assorbire radiazioni nella regione del visibile. Il dopaggio effettuato non permette ai fotocatalizzatori di estendere l'intervallo di lunghezze d'onda sfruttabile oltre i 400 nm, pur conferendo loro un'attività superiore a quella della  $\text{TiO}_2\text{-m}$  nei test con luce UV. Ciò è testimoniato anche dal valore del band-gap associato

ai materiali testati. Infatti, tale parametro per gli ossidi di titanio dopati non subisce diminuzione rispetto al valore calcolato per la titania pura.

In studi futuri potrebbe rivelarsi utile sintetizzare fotocatalizzatori a base di ossidi di titanio dopati con differenti elementi o accoppiare al fosforo un co-dopante diverso dallo zirconio. In questo modo si potrebbero coniugare i benefici, soprattutto morfologici, derivanti dall'introduzione di fosforo nella struttura cristallina della titania con il miglioramento di parametri come il band-gap ad essa associato. Ciò consentirebbe di attivare i catalizzatori anche con una radiazione a lunghezze d'onda superiori a quelle della regione UV, con la possibilità di sfruttare, ad esempio, la luce solare, formata principalmente da radiazione nel campo del visibile. A questo proposito, potrebbe rivelarsi utile ottimizzare le condizioni di sintesi, per favorire una migliore introduzione degli eteroatomi nella struttura cristallina degli ossidi di titanio, da cui possono dipendere caratteristiche chimico-fisiche superiori.

## 5. Riferimenti bibliografici

1. EPA. Indoor Air Quality ( IAQ ) Technical Overview of Volatile Organic Compounds. 1–9 (2017). Available at: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>. (Accessed: 30th October 2019)
2. U.S. EPA. Health effects notebook for hazardous air pollutants. (2019). Available at: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>. (Accessed: 30th October 2019)
3. Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO(x). *Atmos. Environ.* **34**, 2063–2101 (2000).
4. De Nevers, N. *Air pollution control engineering*. (Waveland Press, 2017).
5. Wang, G. *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China. *Atmos. Pollut. Res.* **7**, 711–724 (2016).
6. Fanizza, C., Incoronato, F., Baiguera, S., Schiro, R. & Brocco, D. Volatile organic compound levels at one site in Rome urban air. *Atmos. Pollut. Res.* **5**, 303–314 (2014).
7. Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q. & An, J. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. *Atmos. Environ.* **44**, 5005–5014 (2010).
8. Campagnolo, D. *et al.* VOCs and aldehydes source identification in European office buildings - The OFFICAIR study. *Build. Environ.* **115**, 18–24 (2017).
9. Harb, P., Locoge, N. & Thevenet, F. Emissions and treatment of VOCs emitted from wood-based construction materials: Impact on indoor air quality. *Chem. Eng. J.* **354**, 641–652 (2018).
10. Chang, K. H., Yu, J. Y., Chen, T. F. & Lin, Y. P. Estimating Taiwan biogenic VOC emission: Leaf energy balance consideration. *Atmos. Environ.* **43**, 5092–5100 (2009).
11. Pressley, S. *et al.* Monoterpene emissions from a Pacific Northwest Old-Growth Forest and impact on regional biogenic VOC emission estimates. *Atmos. Environ.* **38**, 3089–3098 (2004).
12. Khan, F. I. & Kr. Ghoshal, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* **13**, 527–545 (2000).
13. Ventilazione Industriale s.r.l. Ossidatori termici rigenerativi. Available at: <http://www.ventilazioneindustriale.it/it/prodotti/ossidatori-termici-rigenerativi/>. (Accessed: 30th October 2019)
14. Lu, Y., Liu, J., Lu, B., Jiang, A. & Wan, C. Study on the removal of indoor VOCs using biotechnology. *J. Hazard. Mater.* **182**, 204–209 (2010).
15. Callister, W. D. J. & Rethwisch, D. G. *Materials science and engineering*. (Wiley, 2015).
16. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top. Catal.* **34**, 49–65 (2005).
17. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).

18. Pelaez, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331–349 (2012).
19. Wen, J. *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. *Chinese J. Catal.* **36**, 2049–2070 (2015).
20. Hussain, M. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **157**, 45–51 (2010).
21. Fujishima, A. & Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 750–760 (2006).
22. Smits, M. *et al.* Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. *Chem. Eng. J.* **222**, 411–418 (2013).
23. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 2336–2361 (2010).
24. Piumetti, M. *et al.* Fe- and V-doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: Characterization and role in the oxidation of AO7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the dark. *Catal. Today* **227**, 71–79 (2014).
25. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. & Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. (Elsevier, 2013). doi:10.1016/C2010-0-66232-8
26. Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V. & Parkin, I. P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods* **2**, 1800173 (2018).
27. Piumetti, M. & Russo, N. *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. (CLUT, 2017).
28. Leng, Y. *Materials characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic methods*. *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (John Wiley & Sons, Incorporated, 2013).
29. Sardela, M. *Practical Materials Characterization*. (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-9281-8
30. Mirabella, F. *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*. (Wiley, 1998).
31. Perkampus, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. (Springer Berlin Heidelberg, 1992). doi:10.1007/978-3-642-77477-5
32. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (Springer US, 2003). doi:10.1007/978-1-4615-0215-9
33. Dosa, M. *et al.* Photocatalytic Abatement of Volatile Organic Compounds by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Doped with Either Phosphorous or Zirconium. *Materials (Basel)*. **12**, 2121 (2019).
34. Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925–946 (1969).
35. Briggs, D. *et al.* *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Surface and Interface Analysis* (1979). doi:10.1002/sia.740030412

## 5. Ringraziamenti

Desidero ringraziare in primo luogo i professori Samir Bensaid e Marco Piumetti, che mi hanno guidato nello svolgimento di questo lavoro di tesi, per il prezioso supporto offertomi e la disponibilità dimostrata. Non meno importante è stato il contributo di Tahrizi e di Melodj, che mi hanno affiancato nelle attività di laboratorio, durante la fase di stesura e nella revisione della tesi e grazie ai quali ho potuto imparare molto. Senza il loro aiuto questo lavoro probabilmente non sarebbe giunto a conclusione.

Ci tengo a ringraziare anche tutti i miei amici, compagni di corso e non, che hanno condiviso con me le soddisfazioni e i momenti difficili di questo lungo percorso universitario. Grazie a tutti voi per essere stati di stimolo e di supporto nel raggiungimento di questo importantissimo traguardo.

Infine, il ringraziamento più grande va alla mia famiglia, senza la quale questo percorso non sarebbe nemmeno potuto cominciare. Ringrazio i miei genitori per tanti i sacrifici fatti, le costanti attenzioni e per aver sempre creduto in me, anche nei momenti più complicati. Grazie anche a mio fratello Luca, che mi ha sopportato e mi ha fatto ritrovare il sorriso in più di un'occasione. Questo mio traguardo è indiscutibilmente anche merito vostro; ve lo voglio dedicare nella speranza che vi renda orgogliosi di me tanto quanto lo sono io di voi.