

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

Catalizzatori nanostrutturati per applicazioni ambientali



Relatori

Prof. Marco Piumetti

Prof. Samir Bensaid

Prof. Nunzio Russo

Candidato

Giacomo Visconti

Luglio 2022

Sommario

1. Introduzione	4
1.1 Contesto applicativo.....	4
1.2 Stato dell'arte	7
1.2.1 Composti organici volatili	7
1.2.2 Catalisi.....	8
1.2.3 Struttura dei catalizzatori eterogenei.....	9
1.2.4 Catalizzatori a base di ossidi di manganese e rame	10
2. Sintesi dei catalizzatori.....	12
2.1 Sintesi per combustione da soluzione (SCS)	12
3. Caratterizzazione	16
3.1 Fisisorbimento di azoto a -196 °C (BET)	16
3.1.1 Risultati sperimentali.....	19
3.2 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	21
3.2.1 Risultati sperimentali.....	23
3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	24
3.3.1 Risultati sperimentali.....	26
3.4 Riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H ₂ -TPR)	31
3.4.1. Risultati sperimentali.....	32
4. Prove attività catalitica.....	33
4.1 Ossidazione di composti organici volatili	33
4.2 Test catalitici e di stabilità	35
4.1.1 Risultati sperimentali (ossidazione etilene)	35
4.1.2 Risultati sperimentali (ossidazione propilene).....	39
4.1.3 Risultati sperimentali (ossidazione toluene).....	42
4.3 Test catalitici su COV con l'aggiunta di vapore acqueo.....	46
4.4 Test catalitici su COV con campioni ottenuti per miscelazione meccanica.....	48
5. Conclusioni	50
Riferimenti bibliografici.....	53
Ringraziamenti.....	55

Prefazione

Al giorno d'oggi il tema dell'inquinamento ambientale è un argomento che si fa sempre più pressante e il settore principalmente colpito è quello industriale, in particolare dell'industria chimica, il quale deve riuscire a soddisfare le richieste del mercato e allo stesso tempo ridurre il più possibile le emissioni di sostanze inquinanti.

In questo studio sono stati analizzati degli inquinanti gassosi, più precisamente tre composti organici volatili (COV): etilene, propilene e toluene e il loro possibile abbattimento per ossidazione catalitica da parte di ossidi misti.

La tecnica che ha avuto ampio sviluppo negli ultimi anni per l'eliminazione di questi inquinanti atmosferici è appunto la loro ossidazione catalitica a molecole più semplici e non tossiche come acqua ed anidride carbonica.

Lo scopo di questo lavoro è quello di determinare se ossidi di manganese e rame, utilizzati come catalizzatori, siano in grado di ossidare completamente i COV così da ridurre le emissioni in un ipotetico impianto industriale. La scelta delle già accennate molecole di etilene, propilene e toluene come molecole sonda per lo studio dell'attività catalitica dei campioni, è legata al fatto che sono esse rappresentative di un ampio numero di molecole di COV che infatti comprendono per la maggior parte aromatici ed alcheni.

Le prove catalitiche hanno l'obiettivo di valutare come la variazione di percentuale atomica di manganese e rame nel catalizzatore possa influire sull'ossidazione di COV per determinare quale di essi sia effettivamente il più efficace. Sono stati eseguiti principalmente test catalitici con campioni di ossidi misti ottenuti tramite sintesi SCS, ma sono anche stati svolti test di stabilità, test in presenza di vapore acqueo e test con campioni ottenuti con miscelazione meccanica.

Gli ossidi esaminati sono stati sottoposti a tecniche di caratterizzazione complementari, per definirne le proprietà fisiche e chimiche. Le tecniche di caratterizzazione utilizzate sono: fisisorbimento di N₂ a -196°C (BET), analisi di diffrazione ai raggi X (XRD), la spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) e la riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR).

1. Introduzione

1.1 Contesto applicativo

Gli effetti negativi relativi all'inquinamento ambientale, in particolare quello atmosferico, cominciarono a verificarsi già nel XIII secolo, in seguito all'introduzione dell'uso del carbon fossile, specialmente in Inghilterra, dove si verificarono inconvenienti dovuti alla presenza nell'aria di prodotti della combustione incompleta del carbone ^[1]. Ma è soprattutto nel corso del XVIII e del XIX secolo che, a seguito della Rivoluzione industriale, sono andati progressivamente diffondendosi i casi di inquinamento atmosferico da parte dei prodotti gassosi o corpuscolati secondari dovuti all'attività di alcune industrie ^[2].

Nel 1956 venne emanato, sempre in Inghilterra, il Clean Air Act, a seguito del Grande Smog che avvolse la città nel 1952 causando numerose vittime ^[3].

Tuttavia, ancora oggi, in Europa, sebbene le emissioni di molti inquinanti atmosferici siano in notevole diminuzione negli ultimi anni, i problemi legati alla qualità dell'aria persistono a causa delle concentrazioni ancora troppo elevate di sostanze inquinanti. In particolare, nei centri urbani o in prossimità di essi, dove si concentrano le principali attività antropiche, vengono spesso superati i limiti fissati dalle norme riguardanti la qualità dell'aria e questo nuoce irrimediabilmente all'ambiente e alla salute di persone e animali.

In questo studio verranno trattati principalmente i COV (Composti Organici Volatili), e più precisamente COVNM (COV Non Metanici), essi sono inquinanti atmosferici estremamente dannosi.

I grafici seguenti (Figura 1.1 e 1.2), tratti da uno studio condotto dall' Agenzia europea dell'ambiente, raffigurano i progressi compiuti dall'UE e dai 27 paesi membri, verso la riduzione delle emissioni dei principali inquinanti atmosferici, disciplinati dalla legislazione dell'UE. In particolare, sono elencati i dati riguardanti il raggiungimento dei livelli massimi di emissione annuali fissati per il periodo 2005-2019, ai sensi della direttiva sugli impegni di riduzione delle emissioni nazionali (NEC, National Emission Ceilings).

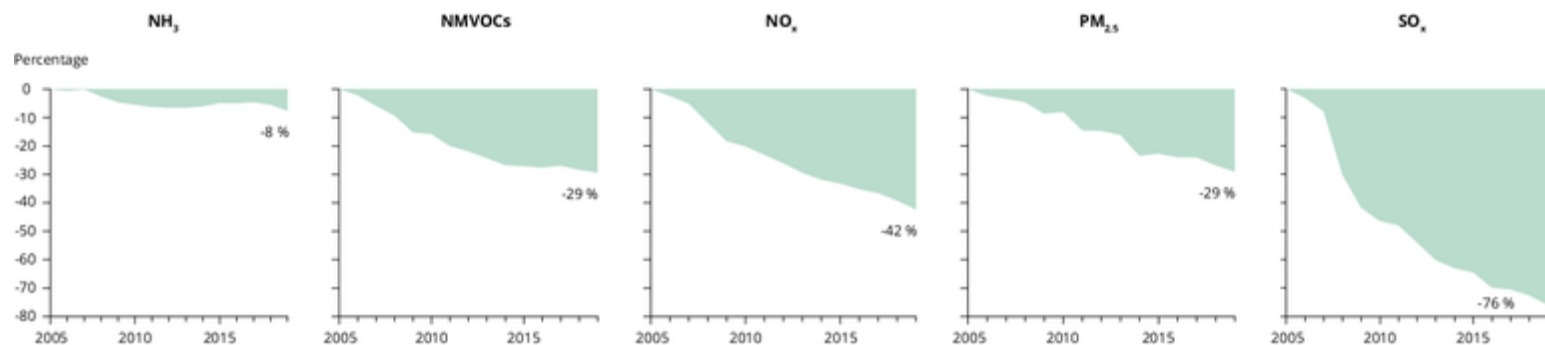


Fig. 1.1 Grafici di diminuzione delle emissioni dei principali inquinanti in Europa dal 2005 al 2019 ^[4]

	NH ₃	NMVOC	NO _x	PM _{2.5}	SO _x
Austria	● 6 %	● -31 %	● -42 %	● -38 %	● -58 %
Belgium	● -15 %	● -38 %	● -51 %	● -47 %	● -79 %
Bulgaria	● -13 %	● -21 %	● -47 %	● -1 %	● -90 %
Croatia	● -21 %	● -34 %	● -40 %	● -35 %	● -86 %
Cyprus	● -31 %	● -42 %	● -37 %	● -51 %	● -58 %
Czechia	● -15 %	● -20 %	● -41 %	● -18 %	● -62 %
Denmark	● -16 %	● -33 %	● -52 %	● -40 %	● -60 %
Estonia	● 5 %	● -29 %	● -40 %	● -55 %	● -75 %
Finland	● -17 %	● -42 %	● -42 %	● -36 %	● -58 %
France	● -5 %	● -40 %	● -48 %	● -51 %	● -78 %
Germany	● -3 %	● -25 %	● -31 %	● -33 %	● -45 %
Greece	● -15 %	● -57 %	● -48 %	● -46 %	● -86 %
Hungary	● -1 %	● -31 %	● -36 %	● -5 %	● -60 %
Ireland	● 5 %	● -6 %	● -43 %	● -38 %	● -85 %
Italy	● -15 %	● -33 %	● -51 %	● -20 %	● -74 %
Latvia	● 22 %	● -25 %	● -25 %	● -29 %	● -58 %
Lithuania	● -7 %	● -18 %	● -16 %	● -37 %	● -58 %
Luxembourg	● 0 %	● -25 %	● -66 %	● -53 %	● -62 %
Malta	● -29 %	● -5 %	● -44 %	● -47 %	● -99 %
Netherlands	● -19 %	● -11 %	● -43 %	● -46 %	● -66 %
Poland	● -6 %	● -16 %	● -23 %	● -21 %	● -62 %
Portugal	● -9 %	● -18 %	● -47 %	● -25 %	● -77 %
Romania	● -17 %	● -29 %	● -34 %	● -7 %	● -84 %
Slovakia	● -3 %	● -34 %	● -42 %	● -51 %	● -82 %
Slovenia	● -11 %	● -35 %	● -46 %	● -35 %	● -89 %
Spain	● -2 %	● -23 %	● -52 %	● -8 %	● -88 %
Sweden	● -8 %	● -34 %	● -33 %	● -44 %	● -55 %

● Decrease in emissions compared to 2005 ● Increase in emissions compared to 2005

Fig. 1.2 Elenco delle variazioni percentuali delle emissioni dei principali inquinanti nei 27 paesi dell'UE dal 2005 al 2019 ^[4].

Nel 2019, tutti i 27 Stati membri hanno rispettato i propri impegni nazionali di riduzione delle emissioni per i composti organici volatili non metanici (COVNM). La Francia è stata la principale fonte di emissioni di COVNM nel 2019, seguita da Italia e Germania. Le emissioni UE di COVNM sono diminuite del 29 % dal 2005. Dopo un lieve aumento di circa l'1 % dal 2016 al 2017, le emissioni sono diminuite del 3,4 % dal 2017 al 2019 ^[4].

Viene valutato inoltre lo sforzo ancora necessario da parte di ciascuno Stato membro per raggiungere gli impegni di riduzione delle emissioni per il 2020-2029 e per gli anni successivi il 2030 ai sensi della direttiva NEC (Figura 1.3).

Country Name	2020					2030				
	NH3	NMVOG	NOx	PM2.5	SO2	NH3	NMVOG	NOx	PM2.5	SO2
EU-27	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	●
Austria	●	✓	✓	✓	✓	●	✓	●	●	✓
Belgium	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	●	✓	✓
Bulgaria	✓	●	✓	●	✓	✓	●	●	●	✓
Croatia	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	✓
Cyprus	✓	✓	●	✓	●	✓	●	●	●	●
Czechia	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	●
Denmark	●	✓	✓	✓	✓	●	✓	●	●	✓
Estonia	●	✓	✓	✓	✓	●	✓	✓	✓	✓
Finland	●	✓	✓	✓	✓	●	●	●	✓	✓
France	✓	✓	✓	✓	✓	●	✓	●	●	✓
Germany	●	✓	●	✓	✓	●	✓	●	●	●
Greece	✓	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●
Hungary	●	✓	✓	●	✓	●	●	●	●	●
Ireland	●	●	✓	✓	✓	●	●	●	●	✓
Italy	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	✓
Latvia	●	✓	●	✓	✓	●	●	●	●	✓
Lithuania	●	●	●	✓	✓	●	●	●	✓	●
Luxembourg	●	✓	✓	✓	✓	●	●	●	✓	✓
Malta	✓	●	✓	✓	✓	✓	●	●	●	✓
Netherlands	✓	✓	✓	✓	✓	●	✓	●	✓	✓
Poland	✓	●	●	✓	✓	●	●	●	●	●
Portugal	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	●
Romania	✓	✓	●	●	✓	●	●	●	●	●
Slovakia	●	✓	✓	✓	✓	●	✓	●	✓	●
Slovenia	✓	✓	✓	✓	✓	●	●	●	●	●
Spain	●	✓	✓	●	✓	●	●	●	●	●
Sweden	●	✓	●	✓	✓	●	✓	●	✓	✓

Current emission levels below the emission reduction commitment	✓
Emission reduction needed by less than 10 % from current levels	●
Emission reduction needed by 10 % to 30 % from current levels	●
Emission reduction needed by 30 % to 50 % from current levels	●
Emission reduction needed by more than 50 % from current levels	●

Fig. 1.3 Situazione dei livelli di emissione nel 2019, dei paesi europei nel rispettare le direttive stabilite dalla NEC per il 2020-2029 e per gli anni successivi il 2030 ^[5].

Cinque stati membri necessitano di diminuire le proprie emissioni di COVNM: Bulgaria e Polonia ancora del meno del 10%, mentre Irlanda, Lituania e Malta devono ridurle tra il 10% e il 30%.

1.2 Stato dell'arte

1.2.1 Composti organici volatili

I COV sono una classe di numerosi composti chimici quali idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, aldeidi, alcoli, esteri e chetoni. In base al comma 11, art.268 del DLgs152/2006 ^[6], della normativa italiana, viene definito COV, qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore. In merito all'emissioni di COV si fa riferimento all'art.275 e all'Allegato III alla parte quinta del D.Lgs. 152/2006 ^[7], in cui vengono definiti: i limiti di emissione per specifiche attività, le modalità di monitoraggio e controllo delle emissioni, i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati e le modalità di redazione del Piano di Gestione dei Solventi.

Le sorgenti di COV sono numerose e possono variare da attività industriali come la produzione di solventi e vernici, raffinerie petrolchimiche o gas di scarico delle automobili, fino alla vita di tutti i giorni come l'utilizzo di prodotti per la casa. Inoltre, i composti organici volatili svolgono un ruolo chiave nella chimica dell'atmosfera terrestre e determinano un importante impatto sui cambiamenti climatici e sulla salute di persone e vegetali. I COV sono infatti dei precursori dell'ozono, famoso gas serra e inquinante velenoso, e ne contribuiscono alla formazione, soprattutto nelle zone urbane dove vi è un elevato tasso di inquinamento atmosferico ^[8].

I COV possono causare una vasta gamma di effetti sulla salute umana che vanno da disturbi sensoriali fino a gravi patologie se si viene in contatto con alte concentrazioni, possono infatti causare ripercussioni su numerosi organi o apparati, in particolare al sistema nervoso centrale. Alcuni di essi sono riconosciuti cancerogeni per l'uomo come il benzene o il toluene ^[9].

Per ridurre le emissioni di COV le vie percorribili sono due: ridurre le emissioni alla sorgente sviluppando processi che permettono di migliorare l'efficienza e limitare gli sprechi di risorse, oppure utilizzare sistemi di abbattimento a valle del processo produttivo. Le tecniche di eliminazione dei COV sono numerose e possono essere fisiche, chimiche o biologiche. Per esempio, un flusso di gas contaminato può essere fatto passare attraverso un reattore a letto impaccato con all'interno del carbone attivo, per intrappolare i COV, che poi in seguito verrà rigenerato o rimosso; questo metodo può essere utilizzato anche per liquidi contaminati con COV, tuttavia è una tecnica poco efficace. Altre soluzioni possono essere l'ossidazione termica, catalitica, con raggi UV o con microrganismi; queste permettono di scomporre i COV in composti più semplici e meno nocivi come anidride carbonica e acqua.

Le molecole di COV che mostrano catene lunghe riescono ad essere più facilmente ossidabili rispetto a molecole più corte della stessa natura, queste ultime sono infatti più stabili. Allo stesso modo, più alogeni sono presenti nella catena più la rendono stabile e di conseguenza difficilmente ossidabile. I COV spesso si presentano come miscele multicomponente per cui la reazione di ossidazione non può essere intuita dagli studi dei singoli componenti, rendendo ancora più difficile la loro rimozione. Inoltre, i COV hanno un ampio intervallo di temperatura nel quale si ha la loro ossidazione completa.

L'ossidazione termica è sicuramente la più comune delle tecniche elencate e sfrutta appositi bruciatori in cui i gas contaminati da COV (HC) vengono fatti reagire con aria o ossigeno puro (O₂), portandoli ad elevate temperature e favorendo così la reazione di ossidazione di questi ultimi, ottenendo i prodotti ossidati come CO₂ e acqua, come evidenziato dalla seguente reazione (1.1) ^[10].



Tale metodo può essere utile anche come fonte di calore, infatti si possono sfruttare alte concentrazioni di COV per bruciarle in un apposito motore a combustione interna e aggiungere se necessario del combustibile ausiliario per completare la reazione di ossidazione ^[10].

Tuttavia, la tecnica che si andrà a trattare in questo studio è l'ossidazione catalitica che presenta lo stesso meccanismo di quella termica, ma in questo caso viene utilizzato un catalizzatore che può essere inorganico o organico (anche detto biocatalizzatore se vengono utilizzati dei microrganismi), che permette di abbassare di molto la temperatura necessaria affinché avvenga la reazione di ossidazione, rispetto alla semplice combustione termica, e la rende più selettiva. Comunque, questo metodo non è esente da criticità: si possono infatti formare dei sottoprodotti, in alcuni casi più dannosi della molecola di partenza, come per il caso dei composti alogenati, che bruciando rilasciano alogenuri come Cl e F che reagendo con H₂O possono dare origine agli acidi HCl e HF. I catalizzatori inoltre possono essere avvelenati da alcune molecole e quindi disattivarsi, possono essere anche piuttosto costosi e allo stesso modo anche la loro stessa rigenerazione o sostituzione. Tuttavia è inequivocabile come i catalizzatori abbiano numerosi vantaggi nel permettere a queste e molte altre reazioni di avvenire in condizioni più blande, tant'è vero che oggi molti settori industriali, tra cui quello chimico, sono dipendenti dal loro utilizzo.

1.2.2 Catalisi

Il termine catalisi deriva dal verbo greco καταλύειν che significa rompere, scindere e fu introdotto per la prima volta nel 1835 da Jöns Jacob Berzelius, tuttavia solo nel 1895, Wilhelm Ostwald, gli diede una definizione: "Il catalizzatore è una sostanza che incrementa la velocità con cui una reazione chimica raggiunge il suo equilibrio senza essere consumata in modo apprezzabile" ^[11].

Un catalizzatore infatti, non partecipa direttamente alla reazione come reagente, ma ha la funzione di incrementarne la velocità, ossia ne modifica la cinetica, abbassando l'energia di attivazione della reazione (E_a), ma non ha mai alcun effetto sulla termodinamica. Per energia di attivazione si intende l'energia necessaria affinché si rompano i legami dei reagenti ed avvenga la reazione. In genere vengono utilizzati dei diagrammi di energia per mostrare le variazioni di energia che si verificano tra reagenti e prodotti. Nel grafico di Figura 1.4, l'energia è indicata sull'asse delle ordinate, mentre sull'asse delle ascisse viene rappresentata la coordinata di reazione, ossia la posizione degli atomi di reagenti e prodotti durante la reazione. La differenza di energia tra reagenti e prodotti, che viene indicata con ΔG , è chiamata calore di reazione o energia libera di Gibbs, tale valore è positivo se la reazione è endotermica e quindi necessita di calore, mentre se è negativo la reazione è esotermica e quindi produce calore. Le reazioni di ossidazione che verranno studiate in seguito sono tutte esotermiche. I picchi che formano le curve nella figura sono detti stati di transizione ed è il momento in cui una quantità di energia sufficiente va a concentrarsi opportunamente sui legami dei reagenti per romperli; dopodiché l'energia si ridistribuisce e si formano nuovi legami dando origine ai prodotti ^[12]. Quindi, da cosa si è detto in precedenza, e da come si evince da grafico seguente, la presenza di un catalizzatore fa diminuire notevolmente l'energia di attivazione, portando a migliorare l'efficienza della reazione.

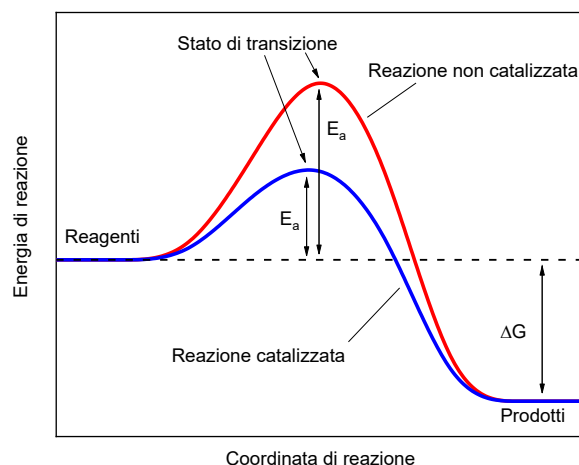


Fig. 1.4 Diagramma di energia con e senza catalizzatore.

La catalisi può essere omogenea o eterogenea, in base al fatto che i reagenti siano o meno della stessa fase del catalizzatore. La catalisi eterogenea è più complessa, poiché bisogna favorire il contatto tra i reagenti e i siti attivi del catalizzatore (dove effettivamente avviene la reazione) quindi, necessita di una quantità maggiore di catalizzatore rispetto a quella omogenea in cui le componenti sono ben disperse e si trovano nella stessa fase. Al contempo però la catalisi omogenea presenta anche lei delle criticità rispetto a quella eterogenea: è più costosa, è più difficile la separazione di catalizzatore e prodotto alla fine del processo e la possibile disattivazione del catalizzatore è irreversibile.

1.2.3 Struttura dei catalizzatori eterogenei

Le tre caratteristiche fondamentali di un catalizzatore sono: l'attività, la selettività e la stabilità. Spesso un catalizzatore viene scelto in funzione della sua selettività per favorire determinate reazioni rispetto ad altre, più che per la sua attività, nonostante sia anch'essa molto importante. L'efficienza di un catalizzatore è legata a diversi fattori che includono la natura della fase attiva, il supporto, gli eventuali promotori e le condizioni operative. Altri fattori essenziali per la scelta di un determinato catalizzatore sono il suo costo, la riproducibilità del processo catalitico e l'inclinazione alla disattivazione per un determinato processo, la quale è spesso legata al costo per la sua rigenerazione. L'efficienza di un catalizzatore solido dipende quindi fortemente dalle proprie caratteristiche chimico-fisiche, ossia la sua struttura cristallina, la sua morfologia e la sua composizione chimica, oltre che da eventuali dopanti aggiunti.

L'importanza di queste proprietà può essere compresa considerando gli step fondamentali di una reazione catalitica eterogenea, come per i catalizzatori che si andranno a studiare in questa tesi:

1. Mass transfer dei reagenti dal bulk fluido fino alla superficie esterna del catalizzatore
2. Trasporto diffusivo dei reagenti all'interno delle porosità del catalizzatore fino ai siti attivi catalitici
3. Chemisorbimento dei reagenti sui siti attivi
4. Conversione chimica delle specie chemisorbite in prodotti
5. Desorbimento dei prodotti dai siti attivi
6. Trasporto diffusivo dei prodotti dalla struttura porosa del catalizzatore verso l'esterno
7. Mass transfer dei prodotti dalla superficie esterna del catalizzatore al bulk fluido

Gli step 3, 4 e 5 sono quelli legati alla cinetica di reazione, mentre i restanti sono legati al moto diffusivo delle specie reagenti all'interno e all'esterno del catalizzatore solido ^[11].

Negli ultimi anni sono quindi state sviluppate delle tecniche di caratterizzazione per permettere di studiare e selezionare le migliori caratteristiche da poter sfruttare per ottenere catalizzatori molto efficienti in base alla reazione catalitica di interesse. Le principali caratteristiche che sono tipicamente usate per descrivere la struttura porosa di un catalizzatore solido: l'area superficiale specifica [m^2/g], il volume specifico dei pori (porosità) [cm^3/g], la dimensione dei pori e la loro distribuzione. L'area superficiale specifica e la porosità in particolare sono importanti per influenzare l'attività dei catalizzatori, questo perché se elevate garantiscono un gran numero di siti attivi sulla superficie del materiale catalitico, che permettono maggiore accessibilità alle molecole di reagente in modo che possano essere adsorbite e che così la reazione catalitica possa iniziare. Allo stesso tempo la porosità, legata alla dimensione dei pori e alla loro distribuzione, può influire anche sulla selettività della reazione impedendo a molecole di dimensioni troppo grandi di interagire con i siti attivi o comunque di non riuscire a diffondersi all'interno del catalizzatore.

La presenza di eventuali elementi dopanti nel catalizzatore possono influenzarne ulteriormente l'attività grazie al fatto che possono portare alla formazione di difetti superficiali che sono essi stessi dei possibili siti attivi su cui i reagenti possono interagire; infatti la presenza di elementi estranei alla struttura ordinata può portare a modifiche alla struttura molecolare e alla variazione delle dimensioni delle celle cristalline di cui è costituito il catalizzatore ^[11].

1.2.4 Catalizzatori a base di ossidi di manganese e rame

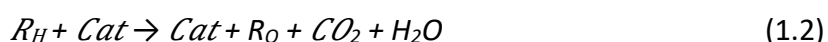
Tra i catalizzatori più utilizzati per promuovere l'ossidazione di COV ne fanno parte dei metalli di transizione, che nella tavola periodica degli elementi occupano tutto il blocco degli orbitali *d*. Questi elementi, infatti presentano diversi stati di ossidazione, rendendo quindi agevolato lo scambio di elettroni con i reagenti che entrano in contatto. Sicuramente i metalli di transizione più reattivi per i processi di ossidazione, sono i metalli nobili, chiamati così a causa della loro rarità, come Pt, Pd e Ru; tuttavia, a causa del loro costo elevato e della loro facilità a disattivarsi, negli ultimi anni si stanno cercando di sviluppare catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione non nobili. Questi metalli infatti sono caratterizzati dalla loro non eccessiva rarità e da un costo relativamente più basso rispetto a quelli nobili, oltre al fatto che sono meno propensi a disattivarsi e sono molto adatti per i processi di ossidazione, in particolare i loro ossidi metallici. Inoltre, a differenza dei metalli nobili, dove le specie adsorbite, diffondono rapidamente sulla superficie, sugli ossidi dei metalli di transizione la loro mobilità è molto più lenta e può essere il *rate-determining step* della reazione.

L'attività dei singoli ossidi per l'ossidazione totale di inquinanti quali COV, è correlata alla presenza di coppie ioniche $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ e delle vacanze di ossigeno, ciò è essenziale per l'adsorbimento e la scissione eterolitica della molecola inquinante e per l'attivazione di O_2 che la ossida. Tuttavia, gli ossidi misti $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_x$ hanno generalmente prestazioni superiori per la presenza di coppie di ioni molto attive $\text{M}_1^{n+}/\text{M}_2^{(n+1)+}$. M_1 e M_2 possono inizialmente avere la stessa carica, ma adattano la giusta valenza nelle condizioni di reazione: il rapporto riducente-ossigeno è quindi un parametro critico per una buona attività. In alcuni ossidi misti, il metallo M_1 , non riducibile e di per sé inattivo, è in grado di indurre una parziale riduzione di M_2 : il sito attivo è un $\text{M}_2^{n+}/\text{M}_2^{(n+1)+}$ coppia ionica stabilizzata dalla presenza di M_1 ^[13].

Il manganese presenta numerose forme ossidate: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 . Ciò è dovuto al fatto che è un elemento con diversi stati di ossidazione e per questa ragione presenta coppie ioniche che rendono l'ossido di manganese un promettente catalizzatore. Per incrementare le coppie ioniche o le vacanze di ossigeno, quindi i difetti della struttura, gli ossidi di manganese possono essere dopati con metalli di transizione che abbiano stati di ossidazione pari a +3 o +2, come appunto il rame.

In accordo con quanto viene riportato in letteratura, gli ossidi di manganese più attivi come catalizzatori sono quelli che presentano specie ossigeno attive con elevata reattività e mobilità [14].

Il meccanismo Mars-van Krevelen (MvK), proposto nel 1954, è di gran lunga il modello più largamente utilizzato per rappresentare il funzionamento dei modelli cinetici per reazioni di ossidazione catalitica. Il reagente (R_H), viene adsorbito molecolarmente o dissociativamente sulla superficie dell'ossido (Cat) e ossidato dall'ossigeno reticolare O^{2-} per formare un prodotto selettivo di ossidazione (R_O) o prodotti di ossidazione completa, come H_2O e CO_2 , che vengono successivamente desorbite dalla superficie.



Le vacanze di ossigeno, generate in seguito alla reazione di ossidazione, sono simultaneamente saturate dall'adsorbimento superficiale di molecole di O_2 gassose, presenti nell'atmosfera, che si dissociano a contatto con il catalizzatore, seguito dalla diffusione di O^{2-} nel reticolo, fino al raggiungimento e rigenerazione della suddetta vacanza [15], così il ciclo di catalisi ossidativa può ricominciare (Figura 1.5).

Tale modello di ossidazione catalitica è quindi il più adatto a descrivere il processo ossidativo del COV che sarà osservato in questo studio.

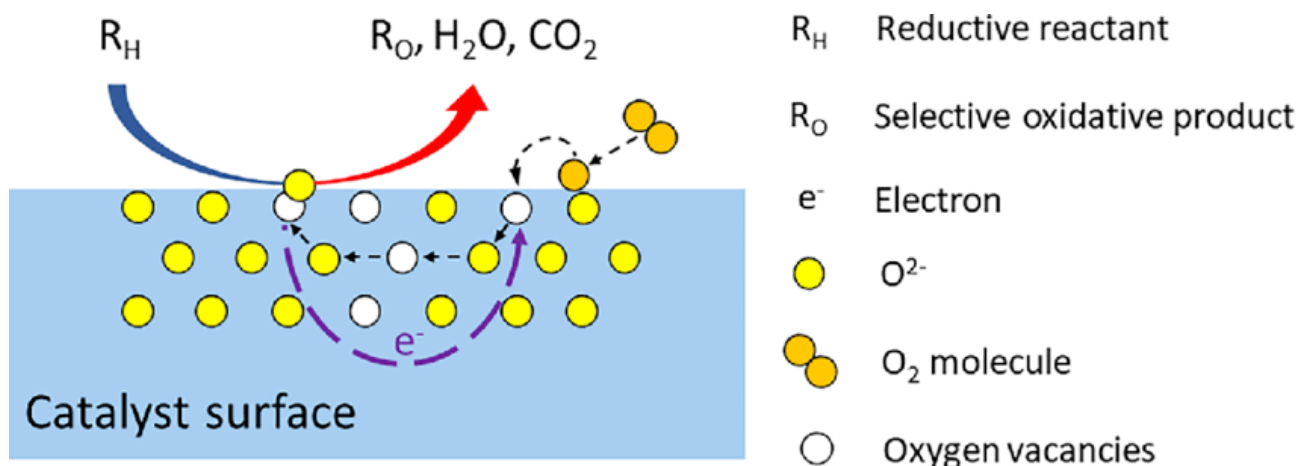


Fig. 1.5 Schema meccanismo di ossidazione Mars van Krevelen sulla superficie di un catalizzatore di ossido [15].

2. Sintesi dei catalizzatori

I campioni testati sono ossidi sintetizzati attraverso la tecnica SCS (*Solution Combustion Synthesis*), variando la percentuale atomica di manganese e rame.

I reagenti utilizzati sono i seguenti:

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$, nitrato di manganese(II) tetraidrato (fornito da Sigma-Aldrich)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$, nitrato di rame(III) triidrato (fornito da Emsure)
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \bullet \text{H}_2\text{O}$, acido citrico monoidrato (fornito da Sigma-Aldrich)

I campioni ottenuti sono dunque:

- Mn_2O_3
- $\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$
- $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}\text{O}_x$
- $\text{Mn}_{55}\text{Cu}_{45}\text{O}_x$
- $\text{Mn}_{40}\text{Cu}_{60}\text{O}_x$
- $\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$
- CuO

Gli ossidi misti sono indicati come $\text{Mn}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_x$, dove y esprime la percentuale atomica teorica di manganese presente nel campione rispetto al contenuto totale di specie metalliche inserite.

Il dopaggio di rame viene effettuato con lo scopo di incrementare le proprietà redox degli ossidi di manganese per migliorarne le performance per l'ossidazione catalitica dei COV. Infatti, il dopaggio può incrementare la mobilità delle specie ossigeno e introdurre difetti nel reticolo, aumentando il numero dei siti attivi e quindi la reattività dell'ossido.

2.1 Sintesi per combustione da soluzione (SCS)

La SCS è diventata uno dei più importanti metodi di sintesi per produrre una vasta gamma di materiali porosi ceramici o leghe metalliche, e questo include catalizzatori ossidi nanostrutturati ^[16].

Tale processo presenta numerosi vantaggi ^{[16][17]}:

- Viene utilizzata una strumentazione relativamente semplice;
- Vengono usati reagenti poco costosi, sia solubili che insolubili;
- È un processo che inizia a temperature mediamente basse (350°C), portando ad un conseguente risparmio energetico. La sintesi può poi essere portata a temperature più elevate ($600\text{-}700^\circ\text{C}$) al fine di calcinare il materiale per renderlo stabile alle temperature necessarie per la completa ossidazione degli inquinanti;
- La reazione è esotermica, veloce e si auto-sostiene;
- I prodotti sono polveri nanometriche, ottenuti a basso costo, ad elevata purezza ed area superficiale, con differenti dimensioni, forme e difetti su misura, in base alle condizioni di sintesi;
- Adattabilità ad una varietà di substrati strutturati tramite SCS in situ.

Questo metodo si basa su di un processo esotermico di ossido-riduzione in cui avviene la reazione tra un combustibile e ossidanti in presenza di cationi metallici; tali specie ossidanti sono i precursori degli ossidi metallici, come ad esempio i loro nitrati. Il combustibile invece è un materiale organico, come l'acido citrico, capace di formare complessi con gli ioni metallici ^[18].

Fondamentalmente, la sintesi della combustione della soluzione consiste in tre fasi principali:

1. Preparazione della miscela acquosa di combustibile e precursori metallici
2. Formazione del gel
3. Combustione del gel.

Nella Figura 2.1 è illustrata una rappresentazione schematica di questi tre passaggi. I precursori dei metalli di interesse, vengono miscelati in una soluzione acquosa con il combustibile organico. In seguito, è necessario far avvenire la reazione di combustione e tale processo tra il combustibile e l'ossidante, è avviato da una sorgente di calore. Il processo poi va ad autosostenersi grazie al fatto che la reazione che avviene è esotermica. All'aumentare della temperatura si forma un reticolo di gel nella miscela in seguito alla disidratazione della soluzione e alla decomposizione dei reagenti. In questa fase si sviluppa una notevole quantità di gas, in particolare H_2O , N_2 e CO_2 che, unito al tempo di reazione molto breve, rendono la struttura finale molto porosa. La decomposizione del gel dovrebbe avvenire preferibilmente in un unico passaggio, uniforme, rapido e in un intervallo di temperatura ristretto, per garantire che non si formino prodotti indesiderati. Il prodotto finale è una polvere, le cui caratteristiche sono strettamente legate ai parametri di sintesi prescelti, come il tipo di combustibile, il rapporto riducenti/ossidanti, il rapporto carburante/cationi metallo e molti altri parametri, come la percentuale atomica tra due nitrati metallici. Il combustibile è solitamente un composto organico ed ha un ruolo centrale nell'ottimizzazione delle proprietà dei materiali, infatti ha spesso la triplice funzione di riduttore, complessante e templante microstrutturale. Sia la natura del combustibile che il suo contenuto nella reazione regolano l'esotermia della reazione e, a loro volta, guidano il processo verso l'ottenimento del prodotto desiderato in termini di fase e proprietà della polvere ^[17].

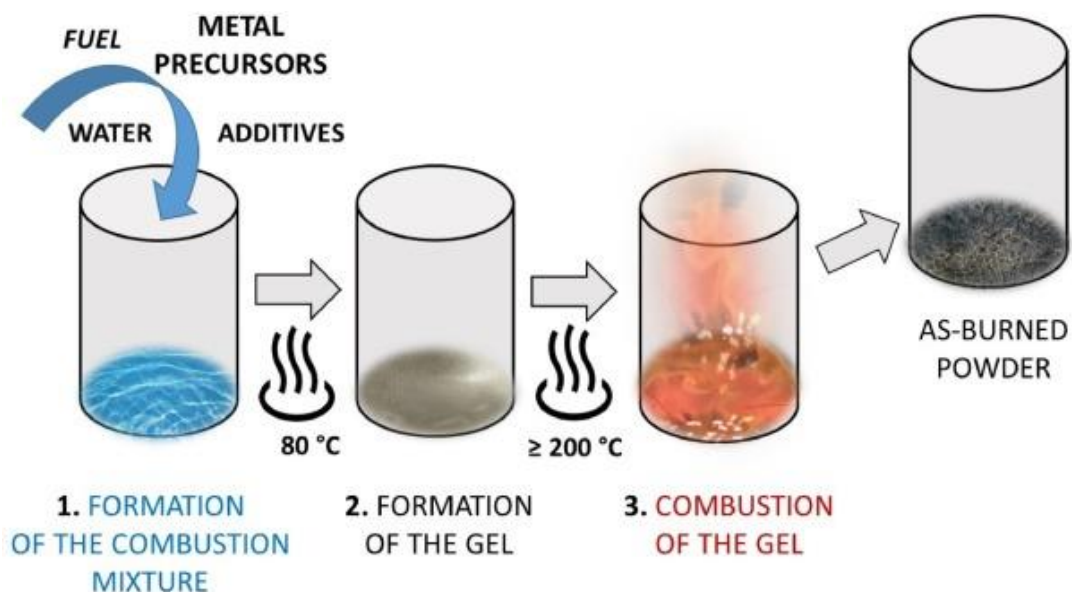


Fig. 2.1 Descrizione schematica delle tre principali fasi nella sintesi di combustione di soluzione (SCS) ^[17].

I campioni studiati sono stati quindi tutti ottenuti a partire da 50 mL di acqua distillata e una concentrazione 0,2 M di acido citrico e di nitrati di Mn e Cu con percentuali atomiche variabili.

La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per 10 minuti a temperatura ambiente (Figura 2.2).

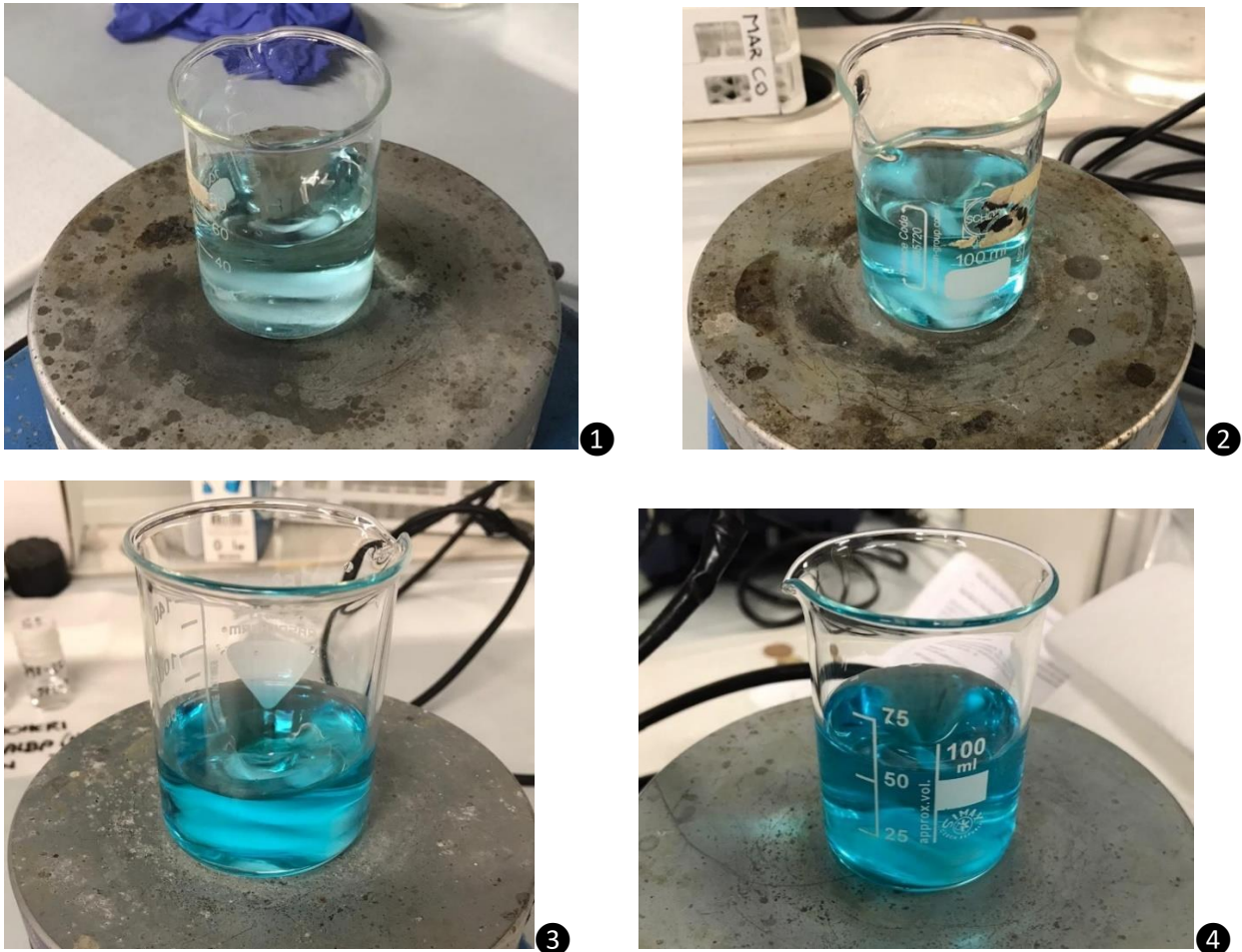


Fig. 2.2 Soluzioni liquide di 1) $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ 2) $Mn_{70}Cu_{30}O_x$ 3) $Mn_{40}Cu_{60}O_x$ 4) $Mn_{25}Cu_{75}O_x$.

In Figura 2.2 vengono mostrate le soluzioni di quattro campioni sintetizzati e si può osservare chiaramente che all'aumentare della concentrazione di rame la soluzione assume una colorazione sempre più tendente al blu.

La soluzione viene inserita in un forno dove viene portata alla temperatura di set point (T_s) di $650^\circ C$ per 30 minuti con la rampa di riscaldamento impostata a $5^\circ C/min$.

Una volta estratti dal forno (Figura 2.3) e raffreddati vengono ridotti in polvere esercitando una leggera pressione.



1



2



3



4

Fig. 2.3 Campioni in forma di solida: 1) $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ 2) $Mn_{70}Cu_{30}O_x$ 3) $Mn_{40}Cu_{60}O_x$ 4) $Mn_{25}Cu_{75}O_x$.

In Figura 2.3 sono mostrati quattro dei campioni studiati ottenuti in seguito al processo di sintesi, dalle immagini si osserva che presentano una struttura molto porosa, e se pestati leggermente con un mortaio si sgretolano diventando subito polvere; si osserva inoltre che al crescere della concentrazione di rame, il prodotto assume una colorazione più tendente al marrone dorato, mentre con alte concentrazioni di manganese si ha una colorazione più tendente al grigio scuro.

3. Caratterizzazione

Dopo la sintesi, sono state eseguite sui catalizzatori una serie di prove di caratterizzazione per valutare le caratteristiche chimiche e fisiche del materiale, e quindi poter anche verificare che la procedura di sintesi sia stata eseguita correttamente e che si sia ottenuto il prodotto desiderato. Allo stesso tempo, consentono anche di correlare attività, selettività e stabilità dei catalizzatori, così da poterli confrontare.

Le prove di caratterizzazione hanno evidenziato come la differente concentrazione di Mn e Cu, abbia variato le proprietà strutturali del campione. Le diverse proprietà chimico-fisiche del campione ne modificano l'attività catalitica e l'efficienza di ossidazione nei confronti dei tre inquinanti considerati.

3.1 Fisorbimento di azoto a -196 °C (BET)

L'adsorbimento fisico, anche detto fisorbimento, è un fenomeno superficiale che si verifica quando normalmente un soluto (adsorbato) e un substrato (adsorbente) interagiscono tra loro instaurando dei legami deboli dovuti a fenomeni di condensazione. In questo caso, il fisorbimento viene utilizzato come metodo di caratterizzazione, infatti a seguito dell'interazione tra azoto gassoso (adsorbato) e la superficie di un solido (adsorbente) si possono ricavare area superficiale specifica (S_{BET}), distribuzione di volume delle porosità e diametro dei pori dei campioni (V_p).

Prima di poter eseguire l'analisi la superficie del materiale deve essere ripulita da eventuali impurezze adsorbite, i campioni devono quindi essere sottoposti ad un pretrattamento: il campione viene pretrattando per 2 ore a 200 °C, flussando N_2 all'interno della buretta.

L'analisi viene condotta in condizioni di equilibrio dinamico alla temperatura di condensazione dell'azoto, pari a -196°C (la strumentazione adottata è Micrometrics Tristar II 3020). Il volume di N_2 adsorbito viene calcolato in funzione della pressione relativa del sistema. La pressione relativa è la sola variabile poiché temperatura, massa del campione e interazioni tra adsorbato e adsorbente sono costanti.

$$V_a = f\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (3.a)$$

- V_a → Volume di N_2 adsorbito
- p → Pressione N_2 misurata
- p^0 → Tensione di vapore di N_2

Confrontando la forma e il tipo di isoterma ottenuta con la classificazione IUPAC proposta (Figura 3.1) si ricavano alcune informazioni sull'adsorbente. Le diverse tipologie di isoterme dipendono essenzialmente dalla dimensione dei pori e dall'affinità tra adsorbato e adsorbente.

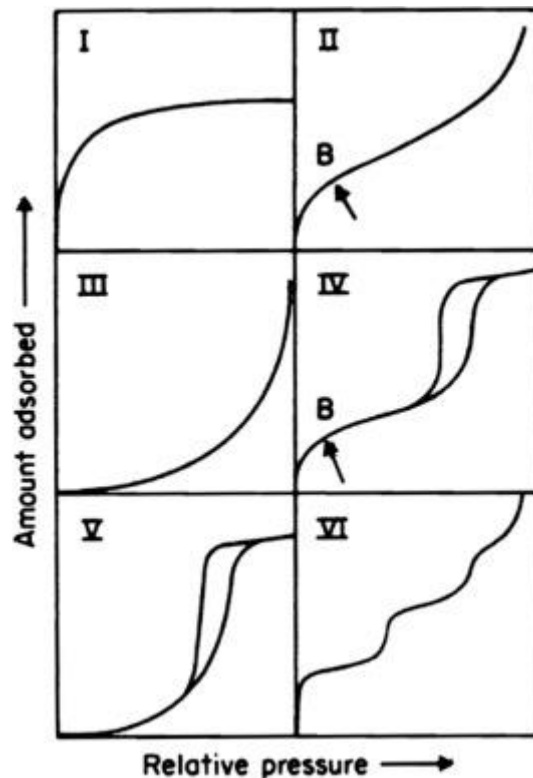


Fig. 3.1 I sei tipi di isoterme di fisorbimento di gas, secondo la classificazione IUPAC ^[18].

Le isoterme di tipo I, sono le tipiche isoterme di Langmuir, esibite da solidi microporosi (dimensioni dei pori inferiori a 2 nm). A pressioni relative di azoto basse, la curva presenta un tratto lineare molto ripido che corrisponde al riempimento dei micropori attraverso uno strato monomolecolare di gas (monolayer), in quanto la molecola di N_2 è già sufficientemente grande da riempire completamente il poro quando il primo strato si forma. Quindi l'isoterma cresce fino a raggiungere un limite; il fatto che sia all'incirca orizzontale è indice di un'area superficiale esterna molto bassa. Il tipo II e III sono le isoterme ottenute in presenza di materiali solidi non porosi o macroporosi (dimensioni dei pori maggiori di 50 nm) con forti e deboli forze di attrazione tra il fluido e la parete solida, rispettivamente. Invece le isoterme di tipo IV e V sono tipiche di materiali solidi mesoporosi (dimensioni dei pori comprese tra 2 nm e 50 nm) con forze di attrazione fluido-parete forti e deboli, rispettivamente. Queste due coppie di isoterme hanno in comune il fatto di essere inizialmente concave rispetto all'asse p/p^0 , poi pressoché lineari e infine convesse rispetto all'asse p/p^0 . Questo andamento indica la formazione di uno strato adsorbito, il cui spessore cresce progressivamente al crescere della pressione relativa. Il punto B indica a quale valore di p/p^0 , la formazione del monostrato è completa e sta per iniziare l'adsorbimento multistrato. Nel caso delle isoterme di tipo IV e V la crescita dello strato multimolecolare nei mesopori ad un certo punto può sfociare in una condensazione capillare, ciò avviene a valori di $p/p^0 < 1$ a causa della ridotta dimensione dei pori, coinvolgendo prima i mesopori piccoli e poi via via quelli più grandi. Questo si manifesta a livello di isoterme di adsorbimento con la comparsa di un ciclo di isteresi, il cui ramo inferiore è associato al riempimento dei mesopori per condensazione capillare, mentre il ramo superiore al loro svuotamento per evaporazione. La forma del loop cambia da un sistema all'altro e fornisce indicazioni sulla morfologia dei pori. Infine, il tipo VI raccoglie i materiali con forza di attrazione fluido-parete relativamente forte, spesso quando la temperatura è prossima a quella di fusione del gas adsorbito ^[11]. Il metodo BET si applica con successo alle isoterme di tipo II e IV.

Inoltre, è possibile confrontare la forma del ciclo di isteresi ottenuto con le forme dei cicli della classificazione empirica IUPAC (Figura 3.2), e si può determinare la forma delle porosità; le diverse forme dei cicli d'isteresi sono dovute alle differenze nel processo di condensazione ed evaporazione all'interno dei pori. In genere il ciclo di isteresi è più grande per pori più grandi.

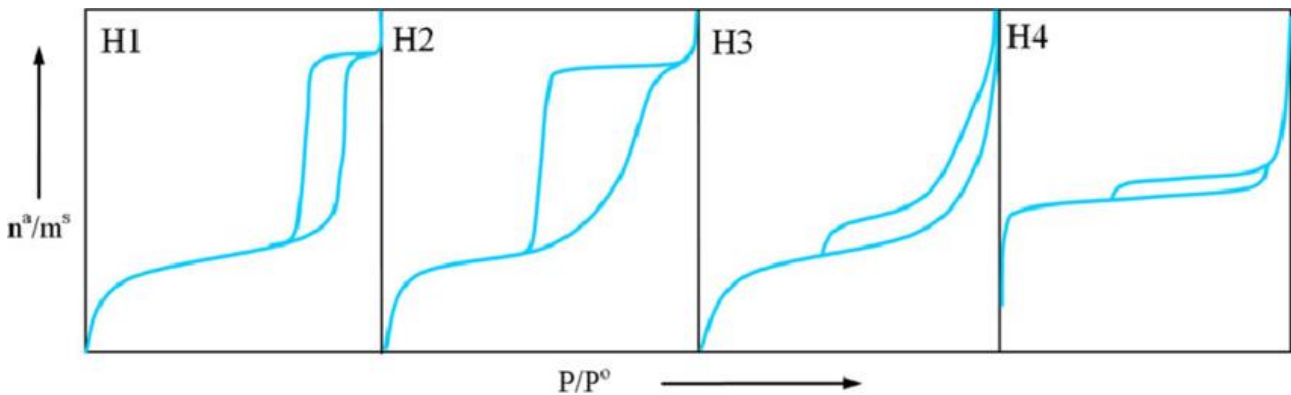


Fig. 3.2 Classificazione dei cicli di isteresi secondo IUPAC [19].

Il tipo H1, per esempio, è legato ai materiali porosi che presentano una ristretta distribuzione di pori relativamente uniformi (forma cilindrica); la curva di desorbimento può essere usata per analizzare la dimensione dei pori. In particolare, un ciclo di isteresi di tipo H1 può essere causato da un effetto di condensazione ritardata, dovuta alla dimensione dei pori molto ridotta, piuttosto che dalla tortuosità dei canali. I materiali che presentano invece un'isteresi di tipo H2 contengono una struttura dei pori molto più complessa e poco lineare; la distribuzione della dimensione dei pori, in questo caso, può essere calcolata con la curva di adsorbimento. Le isoterme del ciclo di isteresi con tipo H3 non presentano limitazioni di adsorbimento ad elevati valori di p/p^0 , esse vengono generate dall'aggregazione di particelle planari o dall'accorpamento di pori di forma lamellare e non ci si aspetterebbe di fornire una valutazione affidabile né sulla distribuzione della dimensione dei pori, né sul volume totale dei pori. Infine, il tipo H4 è spesso osservato per materiali complessi contenenti sia micropori che mesopori [11].

Per determinare la dimensione dei pori viene adottato il metodo BJH (metodo di Barrett–Joyner–Halenda): dall'analisi di fisisorbimento si ricava la pressione relativa alla quale si ha la condensazione del gas e applicando l'equazione di Kelvin (3.b) si può ricavare il raggio dei pori, affinché il modello sia valido si ipotizza che i pori abbiano una forma cilindrica.

$$r = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \quad (3.b)$$

- r → Raggio dei pori
- V_m → Volume molare del liquido
- p/p^0 → Pressione relativa
- γ → Tensione superficiale del liquido
- T → Temperatura
- R → Costante dei gas

Una volta determinata la dimensione dei pori è possibile ricavare la distribuzione del volume dei pori, cioè il volume di gas adsorbito in funzione della dimensione del poro.

Per determinare l'area superficiale specifica si adotta il modello BET (formulato da Brunauer–Emmett–Teller nel 1938), questo metodo considera l'adsorbimento reversibile multistrato in condizioni di equilibrio dinamico, considerando il primo strato di molecole adsorbite come qualcosa di molto diverso da tutti gli altri. Infatti, la teoria BET rappresenta una generalizzazione della teoria di Langmuir al caso dell'adsorbimento multimolecolare. L'equazione BET (3.c) consente di ricavare in modo rigoroso la quantità di gas adsorbito per formare il monostrato, riadattandola come una retta e facendo l'interpolazione per ricavare V_m .

$$\frac{p}{V_a(p^0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^0} \quad (3.c)$$

- $V_a \rightarrow$ Volume di N_2 adsorbito
- $p \rightarrow$ Pressione N_2 misurata
- $p^0 \rightarrow$ Tensione di vapore di N_2
- $V_m \rightarrow$ Volume del monostrato di N_2
- $C \rightarrow$ Costante relativa al calore di adsorbimento netto del monostrato

La rappresentazione grafica del modello BET è una retta di cui in seguito sono evidenziati il valore della pendenza (3.d) e dell'intercetta (3.e) con l'asse Y:

$$Pendenza \rightarrow \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.d)$$

$$Intercetta \rightarrow \frac{1}{V_m C} \quad (3.e)$$

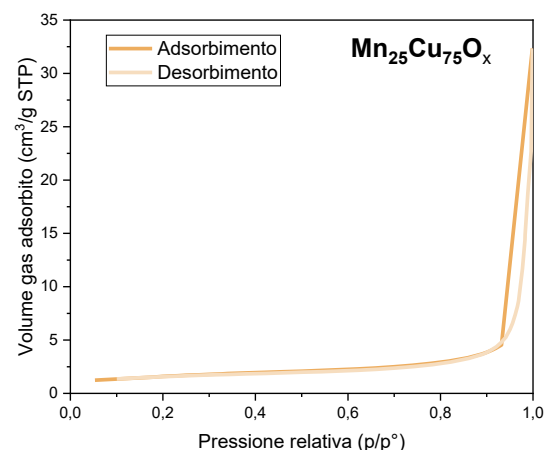
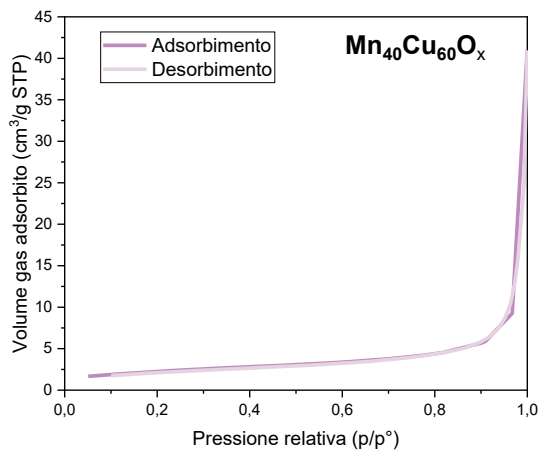
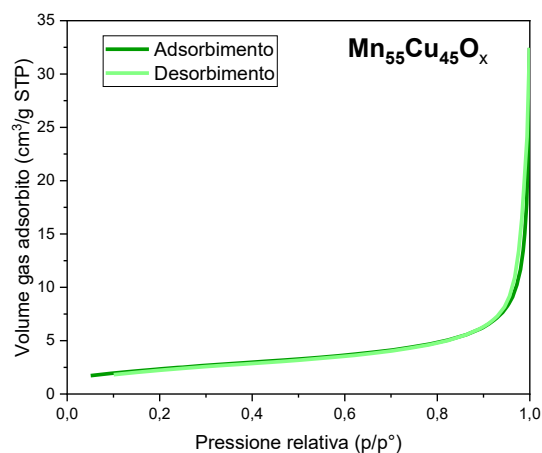
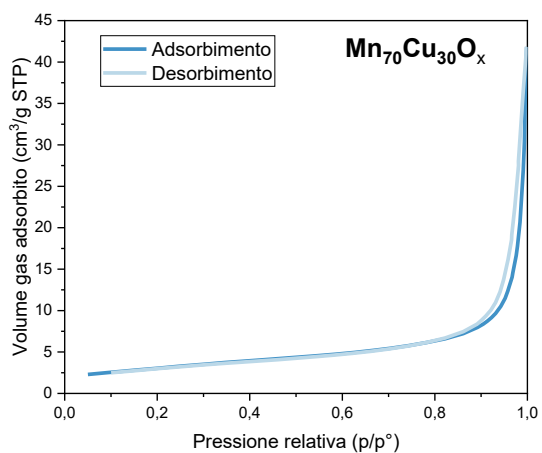
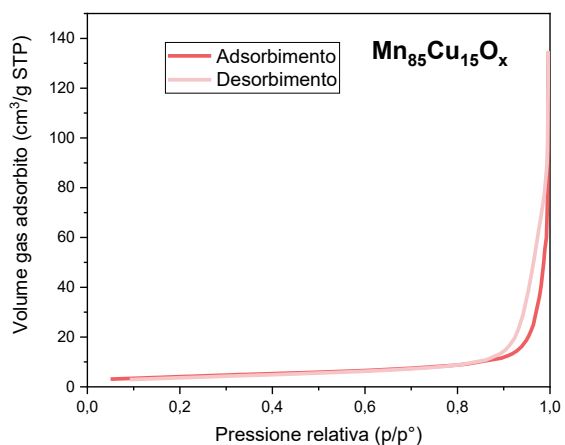
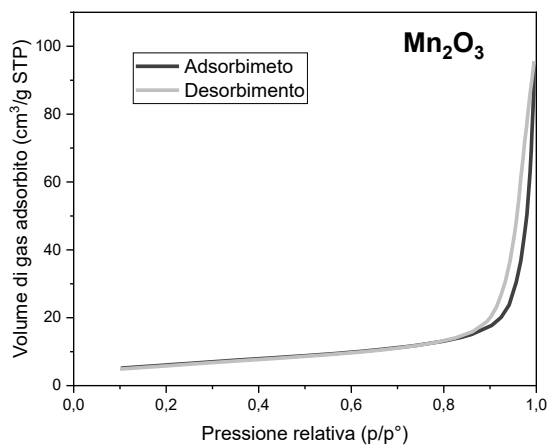
Si possono quindi ricavare il calore di adsorbimento ma soprattutto il volume del monostrato e di conseguenza determinare l'area superficiale specifica S_{BET} , attraverso la formula seguente (3.f).

$$S_{BET} = \frac{V_m A_N N}{m v} \quad (3.f)$$

- $S_{BET} \rightarrow$ Area superficiale specifica
- $V_m \rightarrow$ Volume gas adsorbito al monostrato
- $A_N \rightarrow$ Area di una molecola di azoto, pari a 16.2 \AA^2
- $N \rightarrow$ Numero di Avogadro
- $m \rightarrow$ Massa del campione
- $v \rightarrow$ Volume molare del gas

3.1.1 Risultati sperimentali

Grazie alla prova di fisisorbimento con azoto a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ si sono potute ricavare le isoterme di adsorbimento e desorbimento, riportate in Figura 3.3. Si osserva che i campioni mostrano isoterme inizialmente concave rispetto all'asse p/p^0 e poi pressoché lineari. Paragonando i risultati con le isoterme della classificazione IUPAC, l'andamento che si avvicina di più ai risultati ottenuti, è quello del tipo III, poiché i campioni studiati sono poco porosi. Questi materiali infatti presentano delle curve che formano a malapena un ciclo di isteresi, per cui non è possibile identificare con precisione una possibile presenza di micropori o mesopori. La forma che si ottiene dalle curve, analogo per tutti i campioni, è paragonabile ad un solido con struttura lamellare che presenta le porosità tra le lamelle ed è probabilmente più conforme con ciclo di isteresi di tipo H3, sempre secondo la classificazione empirica IUPAC.



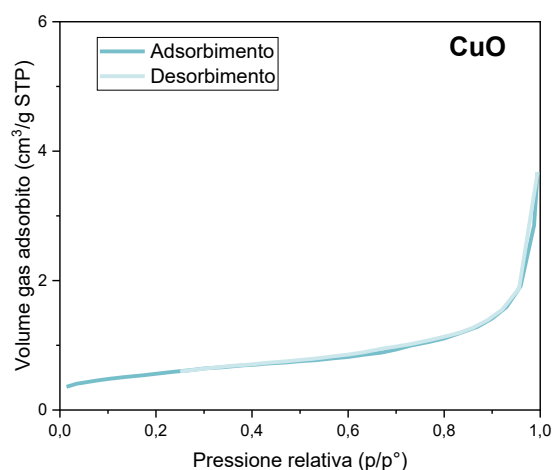


Fig. 3.3 Isotherme ricavate con il fisisorbimento di N₂ a -196°C.

Tabella 3.1 Valori puntuali ricavati dalla prova di fisisorbimento di N₂ a -196°C dove S_{BET} è l'area superficiale specifica e V_p il volume totale dei pori

Catalizzatori	S_{BET} [m²/g]	V_p [cm³/g]
Mn ₂ O ₃	21,9	0,15
Mn ₈₅ Cu ₁₅ O _x	14,7	0,14
Mn ₇₀ Cu ₃₀ O _x	11	0,06
Mn ₅₅ Cu ₄₅ O _x	8,4	0,04
Mn ₄₀ Cu ₆₀ O _x	8	0,04
Mn ₂₅ Cu ₇₅ O _x	5,5	0,03
CuO	2,0	0,01

3.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che viene utilizzata per identificare le fasi cristalline di un materiale, determinare la geometria cristallografica e stimare le dimensioni dei cristalliti. Proprio per tale ragione questa analisi viene effettuata preferibilmente su materiali cristallini, con uno scheletro di atomi perfettamente ordinato nello spazio. Il processo consiste nell'investire il cristallo con un fascio di raggi X il quale, comportandosi come un reticolo di diffrazione, emette un segnale di fotoni riflessi dalle strutture ordinate. Infatti, le distanze interatomiche in un cristallo hanno lo stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi-X. Tuttavia, perché si possa osservare un massimo di diffrazione, è necessario avere interferenza costruttiva tra il fascio incidente e il campione cristallino. La condizione di interferenza costruttiva la si ottiene quando viene soddisfatta la legge di Bragg (3.g):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.g)$$

- $n \rightarrow$ Numero intero: 1, 2, 3..
- $\lambda \rightarrow$ Lunghezza d'onda dei raggi X
- $d \rightarrow$ Distanza tra i piani atomici della fase cristallina
- $\theta \rightarrow$ Angolo di diffrazione

La sonda che viene utilizzata per l'analisi è un fascio di raggi X con lunghezza d'onda λ compreso tra 0,5 - 2 Å (dipende dal catodo o dalla sorgente, i diffrattometri più comuni hanno un anticatodo di rame con $\lambda=1,54$ Å).

Un diffrattometro è costituito da tre elementi principali: un tubo radiogeno, un porta-campioni e un rivelatore di raggi-X (Figura 3.4). All'interno del tubo radiogeno è presente un filamento catodico. Questo viene riscaldato fino ad emettere elettroni che, accelerati dalla presenza di un campo elettrico, bombardano una lastra metallica che funge da anticatodo. Se gli elettroni collidenti hanno energia sufficientemente elevata da forzare gli elettroni degli orbitali interni a passare a livelli energetici superiori, quando questi ritornano nei loro orbitali originari emettono raggi X di lunghezza d'onda caratteristica del materiale della lastra metallica utilizzata (Cu, Fe, Mo, Cr). Questi passano prima attraverso un monocromatore, che seleziona la linea di emissione a più elevata intensità (K_α per un anticatodo di Cu, lunghezza d'onda $\lambda = 1.5418$ Å), poi attraverso un collimatore che li orienta verso il campione. Il porta-campioni è montato su un dispositivo in grado di misurare l'angolo di inclinazione del campione (goniometro) che ha lo scopo di mantenere e ruotare il campione di un angolo θ rispetto alla direzione di incidenza dei raggi X. La geometria del sistema è tale che il rivelatore, invece, ruota corrispondentemente di un angolo 2θ . In questo modo, l'intensità dei raggi X riflessi viene registrata, convertita in conteggi al secondo e riportata a schermo in funzione dell'angolo 2θ . Il grafico risultante prende il nome di pattern di diffrazione ^[20].

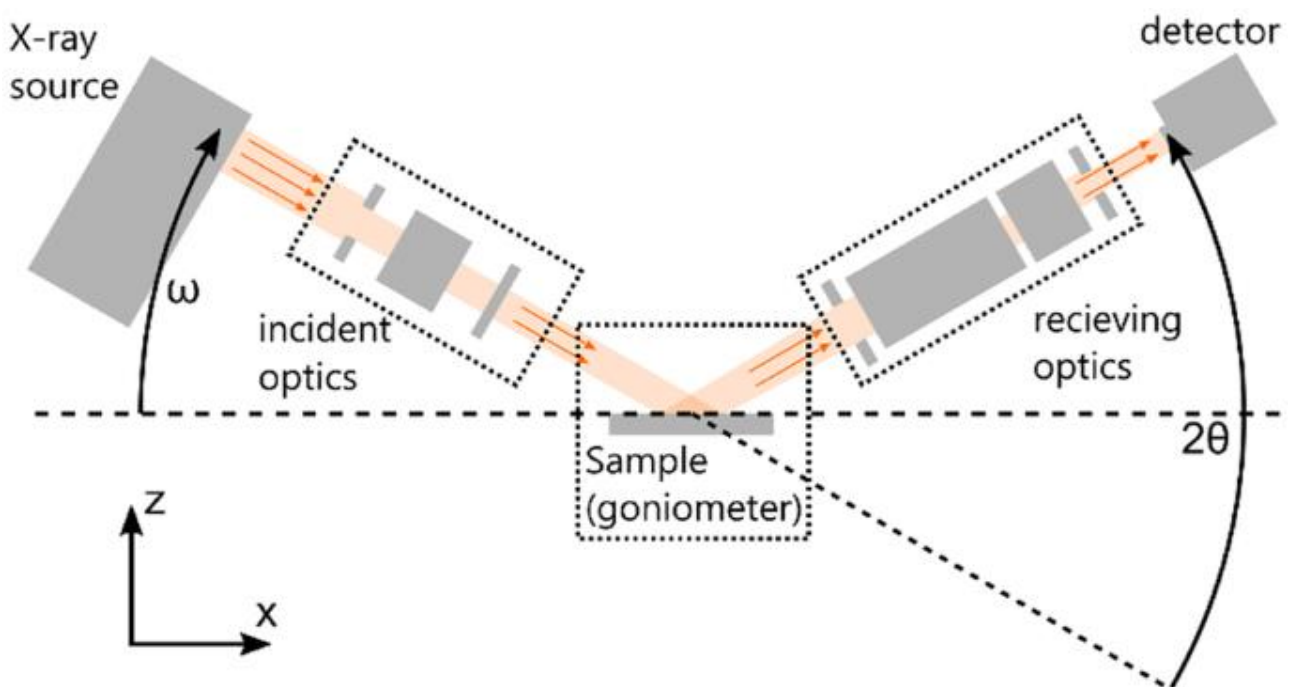


Fig. 3.4 Schema diffrattometro a Raggi X ^[21].

Confrontando l'intensità e la posizione dei picchi riportati sullo spettrogramma con i pattern di metalli e ossidi, già presenti in database, si possono individuare le fasi cristalline presenti nel campione. Per stimare il diametro medio dei cristalliti si applica la formula di Scherrer (3.h).

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (3.h)$$

- $K \rightarrow$ Costante pari a 0,9
- $b \rightarrow$ Ampiezza del picco a mezza altezza FWHM
- $\lambda \rightarrow$ Lunghezza d'onda dei raggi X
- $\theta \rightarrow$ Angolo di diffrazione

3.2.1 Risultati sperimentali

I campioni sono stati analizzati nel diffrattometro X'Pert Philips PW3040 utilizzando le radiazioni date da Cu, in un intervallo di 2θ compreso tra 20° e 80° ; i pattern di diffrazione ottenuti sono riportati in Figura 3.5.

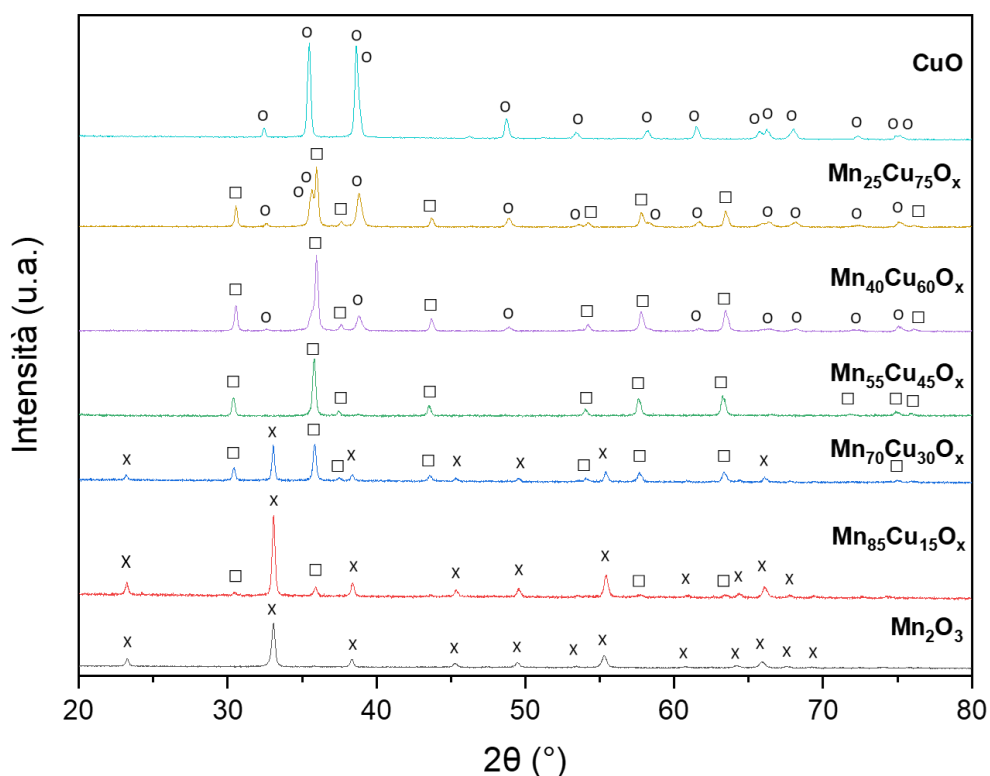


Fig. 3.5 Pattern XRD. Legenda: O: picchi CuO Monoclinica, □: picchi Mn_2CuO_4 Cubica, X: picchi Mn_2O_3 Cubica.

In generale i profili ottenuti dall'analisi presentano picchi piuttosto stretti, si può quindi supporre che gli ossidi ottenuti abbiano un elevato livello di cristallizzazione.

Tutti i campioni presentano due fasi cristalline, ad eccezione di Mn_2O_3 , CuO e $Mn_{55}Cu_{45}O_x$, che invece ne presentano una soltanto. Osservando la variazione dei picchi della figura precedente, si può notare come al variare della percentuale atomica di manganese e rame le fasi cristalline di Mn_2O_3 e CuO tendono a sostituirsi reciprocamente; infatti, quando prevale la concentrazione di Mn, si manifesta la fase di Mn_2O_3 , viceversa ad alte concentrazioni di Cu è la fase di CuO che domina.

Inoltre, già a basse concentrazioni di Mn e Cu spicca la fase cristallina di Mn_2CuO_4 , questa è la fase presente in tutti gli ossidi misti ed è anche l'unica fase del campione con 55%at. di manganese.

Tabella 3.2 Dimensione media dei cristalliti calcolati attraverso il metodo di Scherrer in base alle fasi di ciascun catalizzatore

Catalizzatori	Fasi		Struttura cristallografica		Dimensione media cristalliti [nm]	
	A	B	A	B	A	B
Mn_2O_3	<i>Mn₂O₃</i>	-	<i>Cubica</i>	-	54	-
$Mn_{85}Cu_{15}O_x$	<i>Mn₂O₃</i>	<i>Mn₂CuO₄</i>	<i>Cubica</i>	<i>Cubica</i>	66	50
$Mn_{70}Cu_{30}O_x$	<i>Mn₂O₃</i>	<i>Mn₂CuO₄</i>	<i>Cubica</i>	<i>Cubica</i>	86	59
$Mn_{55}Cu_{45}O_x$	<i>Mn₂CuO₄</i>	-	<i>Cubica</i>	-	64	-
$Mn_{40}Cu_{60}O_x$	<i>Mn₂CuO₄</i>	<i>CuO</i>	<i>Cubica</i>	<i>Monoclina</i>	64	57
$Mn_{25}Cu_{75}O_x$	<i>Mn₂CuO₄</i>	<i>CuO</i>	<i>Cubica</i>	<i>Monoclina</i>	76	41
CuO	<i>CuO</i>	-	<i>Monoclina</i>	-	59	-

Osservando le fasi Mn_2O_3 e Mn_2CuO_4 , si nota che le dimensioni medie dei cristalliti subiscono un incremento all'aumentare del contenuto di Cu nei campioni, ciò può essere imputato all'espansione del reticolo causato dagli elementi dopanti. Invece per quanto riguarda la fase CuO pare diminuire all'aumentare della concentrazione di Cu, per poi crescere nuovamente nel caso dell'ossido puro.

3.3 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Una tecnica utilizzata per ottenere informazioni riguardanti la composizione chimica superficiale di un materiale è l'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy), il cui funzionamento è descritto nella Figura 3.6. Questa analisi permette di ottenere informazioni riguardanti lo stato chimico della superficie del catalizzatore come lo stato di ossidazione degli elementi chimici che compongono il campione e il loro intorno chimico, è inoltre possibile fare analisi quantitative con metodi di calibrazione. Tuttavia, poiché l'XPS è una tecnica di analisi superficiale, le informazioni ricavate riguardano solo i primi strati atomici sulla superficie e non nelle sezioni più interne del materiale.

Per effettuare quest'analisi la superficie del campione viene irradiata da fotoni monocromatici di raggi X (normalmente viene utilizzata una sorgente con anticatodo in magnesio, che ha un'energia di qualche migliaio di eV), questi fotoni interagiscono con gli atomi superficiali, con un'energia tale da riuscire a penetrare il materiale solo per i primi strati atomici, ma sufficiente affinché gli elettroni si eccitino e siano espulsi dagli atomi. Si genera quindi un fotoelettrone che lascia l'atomo con una certa energia cinetica che verrà misurata da un apposito rivelatore.

Per eseguire questa misurazione, il campione viene posto in un ambiente in cui viene praticato un vuoto molto spinto (10^{-9} - 10^{-10} Pa), in modo che non ci siano molecole che ostacolino il cammino degli elettroni dalla superficie del catalizzatore al rivelatore ^[22]. Grazie a questi parametri, applicando il principio di conservazione dell'energia (3.i), si può ricavare l'energia di legame che, essendo caratteristica di ogni elemento, permette di definire la composizione superficiale ^[11].

$$h\nu = E_K + E_B + \phi \quad (3.i)$$

- $h\nu$ → Energia del fotone (h: costante di Plank, ν : frequenza raggi X)
- E_K → Energia cinetica degli elettroni
- E_B → Energia di legame degli elettroni all'atomo
- ϕ → Funzione di estrazione, valore ricavato sperimentalmente

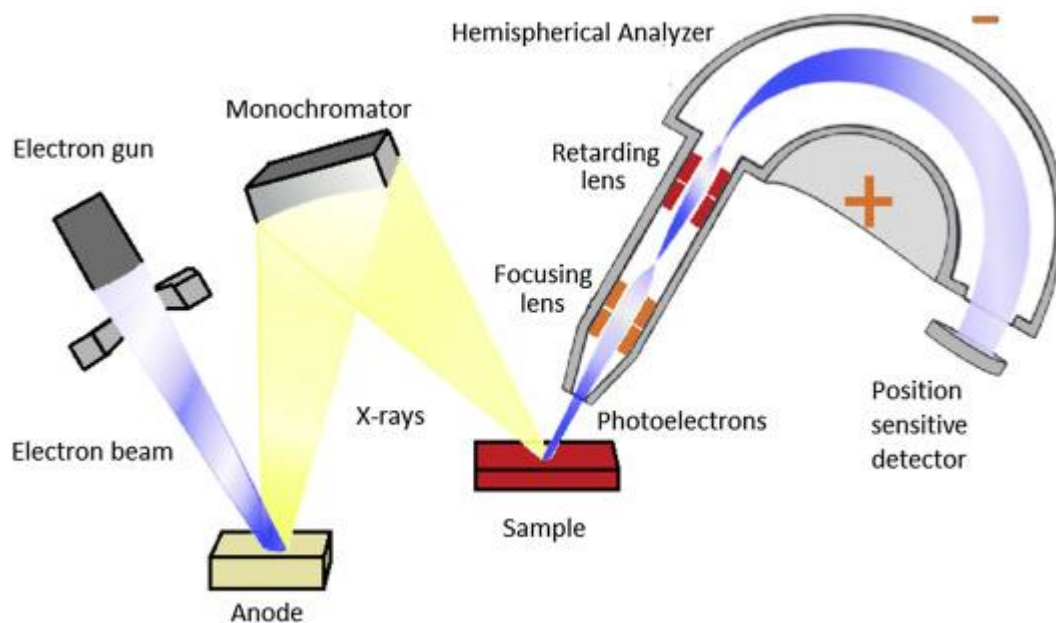


Fig. 3.6 Schema di funzionamento della spettroscopia XPS ^[22].

Lo spettrogramma XPS ottenuto dall'analisi rappresenta l'intensità del segnale rilevato in funzione dell'energia di legame: la posizione dei picchi consente di definire la composizione elementare del campione e l'intensità fornisce informazioni sulla concentrazione degli elementi presenti. Maggiore è il numero atomico dell'elemento, più gli elettroni sono attratti dal nucleo dell'atomo e maggiore sarà l'energia di legame.

Inoltre, il legame di un elemento con un altro più elettronegativo aumenta l'energia di legame dell'elettrone, ciò causa una minima variazione della posizione del picco sul grafico, esso sarà infatti traslato a valori di E_B leggermente superiori; così si riesce a definire l'intorno chimico di un elemento.

L'analisi è stata condotta con l'apparecchiatura sonda XPS PHI 5000 Versa e i picchi traslati in modo da avere il picco relativo al carbonio centrato sul valore di E_B pari a 284,8 eV.

3.3.1 Risultati sperimentali

I risultati ottenuti (Figure 3.7, 3.9, 3.11) mostrano differenti spettri XPS relativi a O1s, Cu2p e Mn2p. Lo spettro di O1s è ben rappresentato da due gaussiane relative agli ossigeni adsorbiti sulla superficie del campione (O^- e O_2^-), indicati con O_α , e a quelli presenti all'interno del reticolo (O^{2-}), indicati con O_β ; questi hanno i picchi rispettivamente posti a circa 531 e 529 eV. Gli O_α sono caratterizzati da una maggiore mobilità rispetto agli O_β ; gli O_α sono elettrofili e tendono ad ossidare completamente i reagenti con cui entrano in contatto mentre gli O_β sono nucleofili e tendono a dare una ossidazione più selettiva. Quelli legati a Cu2p sono caratterizzati da due regioni distinte corrispondenti a $Cu2p_{1/2}$ e orbitali di spin $Cu2p_{3/2}$, rispettivamente. Quest'ultimo in particolare si suddivide nei picchi attribuiti a Cu^+ a circa 931 eV, mentre il segnale a circa 933 eV è attribuito a Cu^{2+} , il tutto accompagnato da due satelliti shake-up (S_1 e S_2). Lo spettro relativo a Mn2p può essere suddiviso in due regioni $Mn2p_{1/2}$ e $Mn2p_{3/2}$. Quest'ultimo è dato nuovamente dall'unione di tre picchi relativi ai vari stati di ossidazione del manganese: Mn^{4+} a circa 643 eV, Mn^{3+} a circa 641 eV e infine Mn^{2+} a circa 640 eV^{[23][24]}.

Nelle Figure 3.8, 3.10 e 3.12 sono stati posti in confronto, dove possibile, i rapporti delle percentuali atomiche relative delle varie specie di O, Mn e Cu e la concentrazione atomica del Cu nei campioni studiati, ottenendo delle interpolazioni. Nel caso del rapporto O_α/O_β si è osservato che il campione $Mn_{55}Cu_{45}O_x$ presenta la maggior concentrazione della specie di ossigeno adsorbita sulla propria superficie.

Tabella 3.3 Dati ricavati dalla prova XPS O1s

<i>Catalizzatori</i>	<i>Binding energy [eV]</i>		<i>Concentrazione [%]</i>		<i>O_α/O_β</i>
	<i>O_α</i>	<i>O_β</i>	<i>O_α</i>	<i>O_β</i>	
Mn_2O_3	530,68	529,34	37,06	62,94	0,59
$Mn_{85}Cu_{15}O_x$	531,06	529,46	36,40	63,60	0,57
$Mn_{70}Cu_{30}O_x$	530,99	529,56	42,19	57,81	0,73
$Mn_{55}Cu_{45}O_x$	530,88	529,61	54,18	45,82	1,18
$Mn_{40}Cu_{60}O_x$	530,80	529,53	51,67	48,33	1,07
$Mn_{25}Cu_{75}O_x$	531,01	529,62	44,79	55,21	0,81
CuO	531,12	529,42	27,39	72,61	0,38

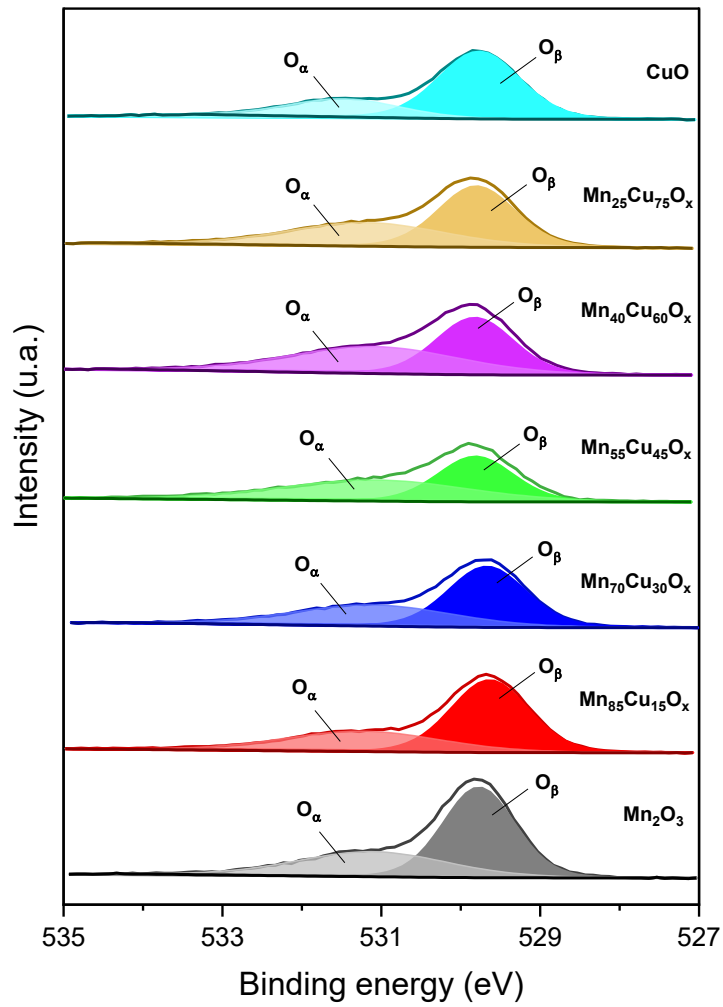


Fig. 3.7 Profili XPS di O1s.

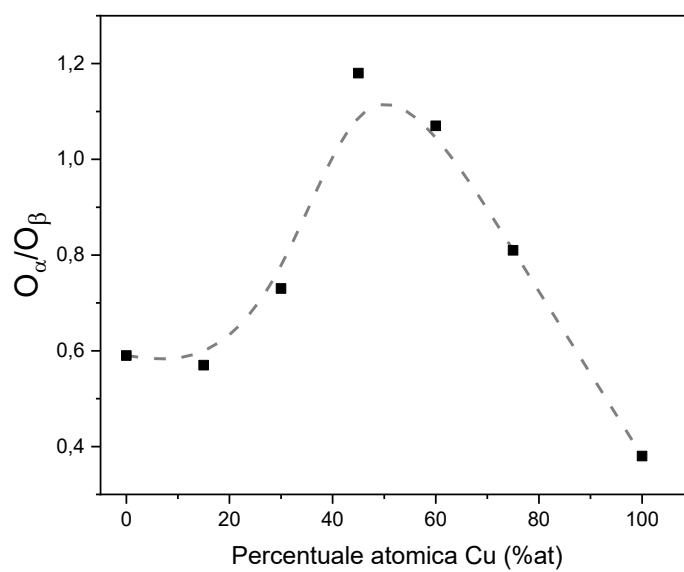


Fig. 3.8 Confronto rapporti O_{α}/O_{β} e percentuale atomica del Cu.

La specie Mn^{2+} è decisamente la meno presente in tutti i campioni, ad eccezione di Mn_2O_3 , questo è dovuto principalmente al fatto che è molto vicino a Mn^{3+} o addirittura sovrapposta. Le specie maggiormente presenti nei campioni sono Mn^{4+} e Mn^{3+} , il cui rapporto Mn^{4+}/Mn^{3+} ha il valore minore corrispondente al campione Mn_2O_3 , il quale è l'unico campione a presentare tutti e tre gli stati di ossidazione del manganese 4+, 3+ e 2+, invece il valore maggiore del rapporto è dato dal campione $Mn_{55}Cu_{45}O_x$.

Tabella 3.4 Dati ricavati dalla prova XPS Mn2p

Catalizzatori	Binding energy [eV]			Concentrazione [%]			Mn^{4+}/Mn^{3+}	Mn^{3+}/Mn^{2+}
	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}		
Mn_2O_3	643,57	641,74	640,51	29,80	45,17	25,03	0,66	1,80
$Mn_{85}Cu_{15}O_x$	642,77	641,09	-	53,55	46,45	-	1,15	-
$Mn_{70}Cu_{30}O_x$	642,63	641,07	-	60,27	39,73	-	1,52	-
$Mn_{55}Cu_{45}O_x$	642,50	640,73	-	69,86	30,14	-	2,32	-
$Mn_{40}Cu_{60}O_x$	642,71	640,96	-	55,57	44,43	-	1,25	-
$Mn_{25}Cu_{75}O_x$	642,39	640,77	-	65,41	34,59	-	1,89	-

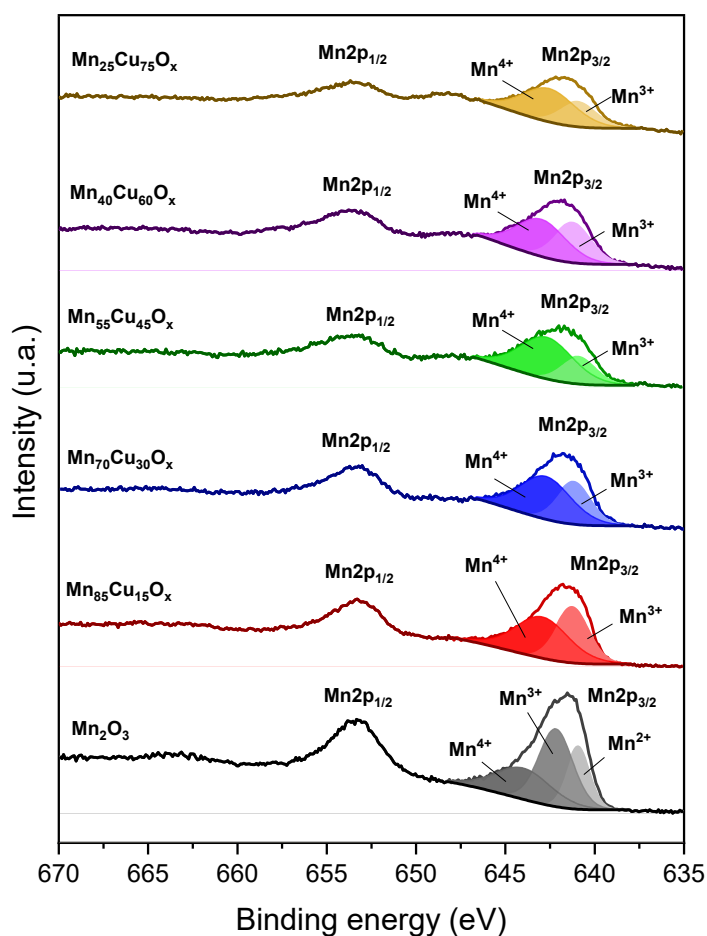


Fig. 3.9 Profili XPS di Mn2p.

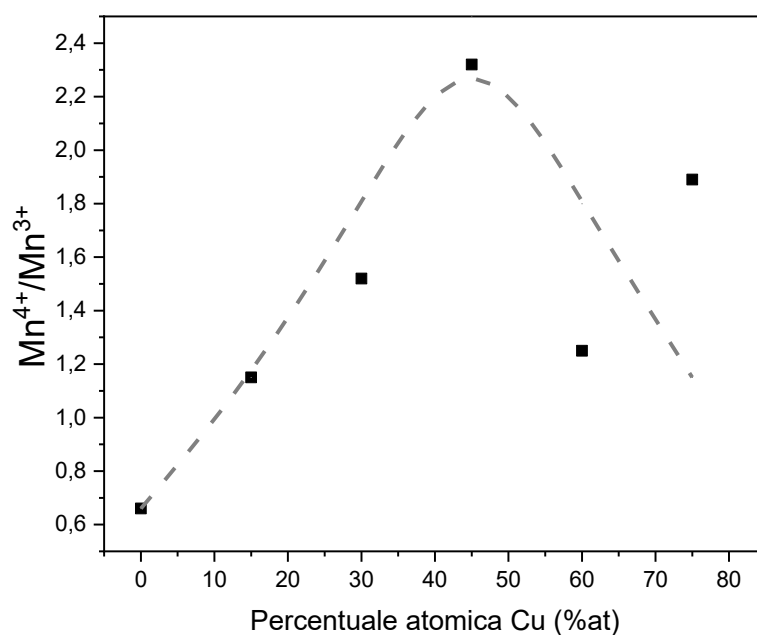


Fig. 3.10 Confronto rapporti Mn⁴⁺/Mn³⁺ e percentuale atomica del Cu.

Per quanto riguarda invece gli stati di ossidazione del Cu, sono 2+ e 1+, ma solo l'ossido di rame puro presenta il solo stato Cu²⁺. Invece per gli ossidi misti, osservando la variazione del rapporto Cu²⁺/Cu⁺ tra vari campioni, viene evidenziato un minimo in corrispondenza del catalizzatore Mn₅₅Cu₄₅O_x.

Tabella 3.5 Dati ricavati dalla prova XPS Cu2p

Catalizzatori	Binding energy [eV]		Concentrazione [%]		Cu²⁺ / Cu⁺
	Cu²⁺	Cu⁺	Cu²⁺	Cu⁺	
Mn ₈₅ Cu ₁₅ O _x	933,54	930,71	93,54	6,46	14,48
Mn ₇₀ Cu ₃₀ O _x	933,51	930,84	70,85	29,15	2,43
Mn ₅₅ Cu ₄₅ O _x	933,19	930,85	45,13	54,87	0,82
Mn ₄₀ Cu ₆₀ O _x	933,57	930,77	62,47	37,53	1,66
Mn ₂₅ Cu ₇₅ O _x	933,67	930,76	82,42	17,58	4,69
CuO	933,40	-	100	-	-

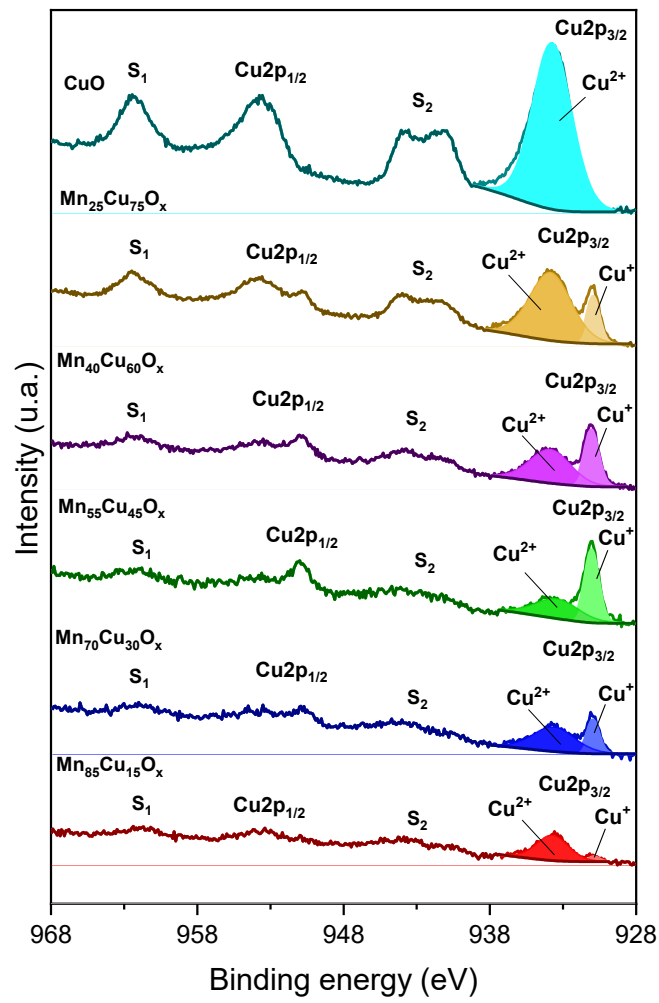


Fig. 3.11 Profili XPS di Cu2p.

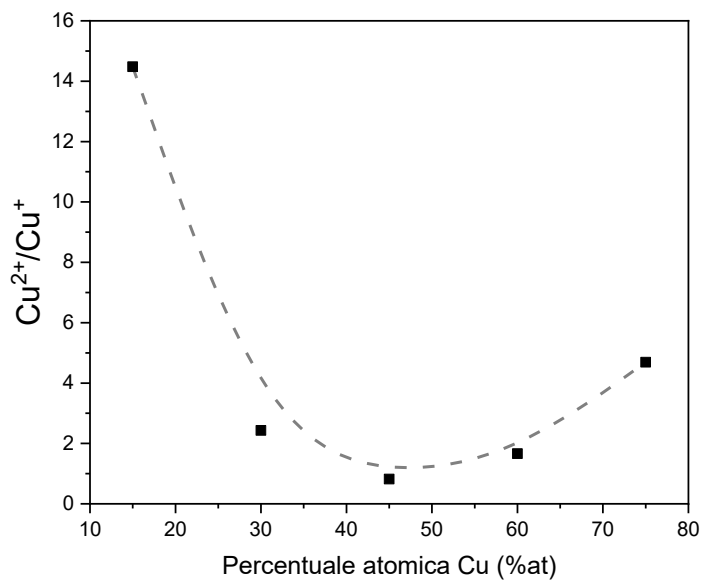


Fig. 3.12 Confronto rapporti Cu²⁺/Cu⁺ e percentuale atomica del Cu.

3.4 Riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR)

La riduzione in temperatura programmata (Temperature-Programmed Reduction, TPR) con idrogeno come molecola reattiva è una tecnica utilizzata per studiare la riducibilità di solidi e in particolare di catalizzatori. In un tipico esperimento di TPR, un campione viene esposto ad un flusso di una miscela di un gas riducente unito con un gas inerte, mentre la temperatura è aumentata linearmente. Lo stato di avanzamento della riduzione è monitorato in continuo da un detector misurando la composizione della miscela di gas uscente dal reattore. Infatti, solo il gas riducente andrà a reagire con il campione studiato, diminuendo inevitabilmente di concentrazione all'uscita dal reattore. Tale test consente quindi di determinare della quantità totale di agente riducente consumato, da cui il grado di riduzione, di conseguenza lo stato di ossidazione medio del solido dopo la riduzione e quindi l'effettiva attività di un catalizzatore ^[25].

Il test viene eseguito in un impianto apposito con un reattore, ovvero un tubo in quarzo che contiene una piccola quantità di campione, che viene posto in un forno, dotato di un regolatore di temperatura programmabile per l'implementazione della rampa di temperatura. Inoltre, nel processo vi sono una piccola termocoppia, inserita solitamente all'interno del letto catalitico per la misura della temperatura, un sistema di dosaggio di gas, per ottenere la miscela di gas riducente necessaria per condurre l'analisi e una trappola, posta a valle del reattore, per la rimozione dell'acqua prodotta dalla reazione di riduzione del catalizzatore. Infine, all'uscita dell'impianto, vengono inseriti: un opportuno rivelatore, posto a valle della trappola, utilizzato per analizzare le variazioni di concentrazione del carrier gas causate dal consumo di idrogeno e un registratore, che permette la visualizzazione a schermo dell'intensità del segnale (mV) generato dal rivelatore in funzione della temperatura oppure del tempo. I grafici che si ottengono mostrano dei picchi in base al tipo di campione analizzato, più i picchi si trovano a basse temperature più la riducibilità del materiale è elevata ^[26].

In questo caso di studio si è utilizzata una miscela di H₂ (gas riducente) e Ar (gas inerte), caratterizzati per la loro differente conducibilità termica, in questo modo è possibile rilevare il segnale attraverso un detector a conducibilità termica (Thermal Conductivity Detector, TCD). A seconda della riducibilità dei componenti presenti sulla superficie del catalizzatore, l'analisi restituisce uno o più picchi associati al consumo di idrogeno che avviene ad una o più temperature caratteristiche, legate alla reattività delle specie presenti sulla superficie del campione che si riducono

L'analisi è stata eseguita su circa 20 mg di campione, utilizzando la strumentazione ThermoQuest TPD/R/O 1100 analyzer, un flusso di 20 mL/min di 5% H₂ in Ar è stato inviato alla superficie del campione mentre la temperatura è stata incrementata di 5 °C/min da 50 a 600 °C. L'analisi è stata preceduta da un pretrattamento che ha lo scopo di eliminare le impurezze adsorbite sulla superficie; il pretrattamento è stato eseguito con un flusso di 40 mL/min di He, il campione è stato scaldato con una rampa di temperatura di 10 °C/min e mantenuto per 1 ora a 550 °C.

3.4.1. Risultati sperimentali

I dati ottenuti, sono riportati nel grafico seguente (Figura 3.13), questi evidenziano i picchi correlativi alle varie fasi che si stanno riducendo per ciascun campione. Si è potuto osservare che alcuni catalizzatori presentano più picchi, questo sta ad indicare che vi sono più fasi, in cui quelli a temperatura inferiore sono legati alle specie superficiali di ossigeno, più reattive, che vengono ridotte con più facilità rispetto alle specie più interne, indicate appunto dal secondo picco a più alta temperatura. Questo è legato al fatto che le specie di ossigeno superficiali hanno più mobilità e quindi sono più facilmente riducibili rispetto alle specie più interne. Si osserva che il dopaggio di rame influisce positivamente sulla riducibilità dei campioni. Infatti, tutti i campioni presentano picchi nel range di temperatura compreso tra 230-320°C ad eccezione di Mn₂O₃ i cui picchi sono alle temperature più elevate. Per esempio, il campione Mn₅₅Cu₄₅O_x mostra un'elevata facilità nella riduzione di tali strati superficiali, poiché presenta il primo picco ad una temperatura inferiore rispetto a tutti gli altri campioni, questo viene anche dimostrato dal rapporto O_α/O_β descritto in precedenza con i test XPS. Invece, nonostante il Mn₂₅Cu₇₅O_x mostri un picco a bassa temperatura, la sua ridotta area superficiale specifica ne riduce notevolmente l'attività catalitica.

Nella tabella 3.6, insieme ai valori di temperatura a cui si trovano i picchi delle curve di ciascun catalizzatore, vengono indicati anche i consumi di idrogeno, normalizzati rispetto alla quantità di campione analizzato (mmol/g). Tali valori si sono ricavati dal prodotto dell'area sottesa delle curve ottenute (mV°C) con un fattore di calibrazione (mmol/°C) e normalizzato poi per la massa del campione considerato (g).

Inoltre, conoscendo il percorso di riduzione degli ossidi di manganese (MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO) e dell'ossido di rame (CuO → Cu⁰), si può ricavare il consumo di idrogeno teorico e, confrontandolo con i valori sperimentali, identificare quale specie si è più probabilmente ridotta.

I consumi teorici, calcolati per i diversi ossidi puri, assumendo come stadi finali MnO e Cu⁰, sono:

- MnO₂ → MnO: 11,5 mmol/g
- Mn₂O₃ → MnO: 6,33 mmol/g
- Mn₃O₄ → MnO: 4,37 mmol/g
- CuO → Cu⁰: 12,57 mmol/g

I valori ottenuti sperimentalmente sono confrontabili con i valori teorici calcolati. Inoltre, si osserva che il consumo d'idrogeno aumentare all'aumentare del contenuto atomico di rame nel campione.

Tabella 3.6 Centro dei picchi e consumo di H₂ ottenuti da dati sperimentali con test H₂-TPR

Catalizzatori	Centro picchi [°C]		Consumo H₂ sperimentale [mmol/g]
Mn ₂ O ₃	337	428	6,79
Mn ₈₅ Cu ₁₅ O _x	282	-	7,19
Mn ₇₀ Cu ₃₀ O _x	287	-	8,86
Mn ₅₅ Cu ₄₅ O _x	234	319	11,07
Mn ₄₀ Cu ₆₀ O _x	266	320	11,84
Mn ₂₅ Cu ₇₅ O _x	271	-	12,45
CuO	280	-	15,05

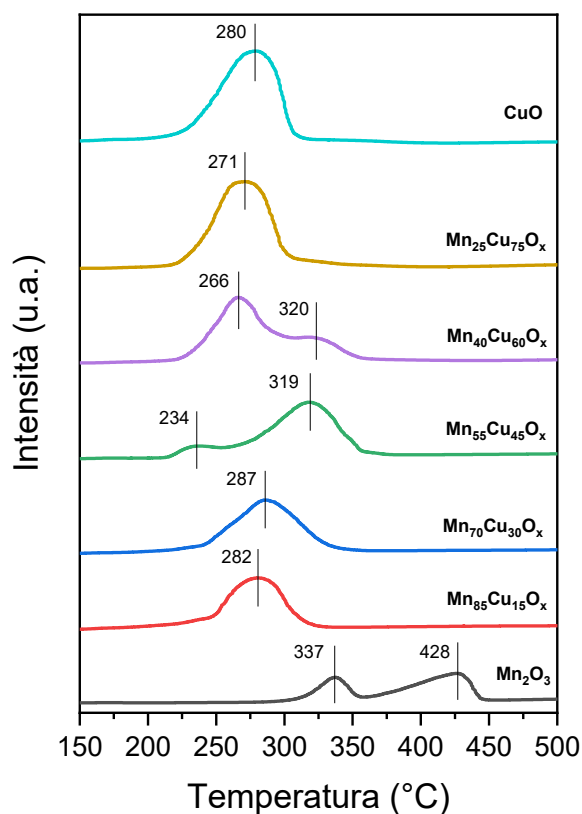


Fig. 3.13 Grafico test H₂-TPR su tutti i campioni studiati.

4. Prove attività catalitica

Per poter valutare l'attività dei catalizzatori sintetizzati in questo studio, essi sono stati sottoposti ad una serie di test catalitici per l'ossidazione di COV.

Di seguito sono riportati i paragrafi dove sono descritte le prove effettuate e i risultati sperimentali ottenuti.

4.1 Ossidazione di composti organici volatili

Questa analisi viene condotta al fine di valutare l'attività catalitica degli ossidi di manganese e rame, presi in esame in questo studio, per l'ossidazione dei COV; secondo quanto precedentemente riportato infatti, una delle soluzioni adottate per l'abbattimento di questi inquinanti è la loro ossidazione catalitica a molecole più semplici, in particolare sono state analizzate la CO₂ e il CO. I gas utilizzati come molecole sonda per rappresentare il comportamento dei COV sono etilene, propilene e toluene. L'etilene, essendo la molecola più corta e con meno insaturazioni è sicuramente la più stabile delle tre. Nonostante questo, tutti i campioni presentano una tendenza positiva ad ossidare i COV scelti, arrivando ad una conversione totale circa alle temperature 250-280°C nella maggior parte dei casi.

Il test viene eseguito su 100 mg di campione, inserito all'interno di un reattore ad U di quarzo, utilizzando la lana di vetro come supporto. Questo tubo di quarzo viene poi collegato alle estremità ai canali di ingresso e uscita della miscela gassosa e in particolare una termocoppia, situata nel canale di ingresso, viene posta in prossimità delle polveri di catalizzatore per poter registrare accuratamente la temperatura. Tutto il sistema viene inserito in un forno a temperatura controllata e la prova viene realizzata effettuando delle isoterme che consentono al sistema di raggiungere la condizione di equilibrio dinamico. In queste condizioni il valore della CO₂ sviluppata ottenuto sarà preciso e consentirà una valutazione più accurata dell'ossidazione del COV esaminato. La prima isoterma viene realizzata a 70 °C e quelle successive ogni 30 °C, il test viene considerato concluso una volta raggiunta la completa ossidazione del COV.

La prova viene eseguita con una GHSV pari a 20000 h⁻¹ e la miscela inviata al reattore contiene 500 ppm di etilene o propilene o 250 ppm di toluene e 10% di O₂ in N₂.

Per poter utilizzare la stessa GHSV, ed evitare la fluidizzazione del letto catalitico, per tutti i campioni sono stati realizzati pellet con granulometria compresa tra 212 e 300 µm, così facendo per tutti i campioni l'altezza di 100 mg all'interno del reattore corrisponde a 0,9 cm.

La prova viene preceduta da un pretrattamento della durata di 1 ora alla temperatura di 150 °C durante il quale viene fatto fluire all'interno del reattore N₂ con la stessa portata adottata durante la prova. Il pretrattamento serve ad eliminare impurezze contenute all'interno del reattore o adsorbite sul campione; in particolare, viene scelta una temperatura di 150 °C per poter desorbire la CO₂ adsorbita sul campione che influenzerebbe il risultato della prova.

Sono stati eseguiti anche dei test in assenza di catalizzatore per verificare se nell'intervallo di temperatura valutato per il catalizzatore si ha anche un contributo di ossidazione termica. Tali test consistono nel sostituire i 100 mg di campione con 100 mg di silice al fine di mantenere lo stesso volume occupato nel reattore (sempre con la lana di vetro come supporto).

Per determinare l'efficienza della riproducibilità dell'ossidazione di COV con un campione sono stati eseguiti dei test di stabilità catalitica e dei test time-on-stream (TOS) con i catalizzatori più efficienti per ciascuno dei COV utilizzati. In entrambi i casi le prove sono state precedute sempre dal medesimo pretrattamento. Il test di TOS è stato eseguito alternando la temperatura più prossime a T₅₀ e T₉₀, in base al campione e al COV adoperato, ogni ora per le successive 7 ore.

Per valutare inoltre l'effetto dell'acqua sulla conversione dei COV sono stati eseguiti dei test catalitici con i campioni più attivi (Mn₈₅Cu₁₅O_x e Mn₅₅Cu₄₅O_x) e i bianchi per ciascun COV, inviando nella miscela gassosa anche H₂O sotto forma di vapore acqueo. Il vapore acqueo viene introdotto nel reattore facendo gorgogliare la miscela di N₂ e O₂ all'interno di un drechsel contenente acqua deionizzata mantenuta a 45°C.

Per dimostrare il fenomeno sinergico dato dalla presenza delle due fasi cristalline ottenute dalle sintesi e dal dopaggio per l'ossidazione dei COV, sono stati eseguiti ulteriori test con campioni ottenuti attraverso la miscelazione meccanica di Mn₂O₃ e CuO (sintetizzati sempre con sintesi SCS), in percentuali corrispondenti ai corrispettivi ossidi misti. In particolare, i campioni prodotti sono i corrispettivi di quelli più attivi: Mn₈₅Cu₁₅O_x e Mn₅₅Cu₄₅O_x, ma in questo caso si tratta di miscele meccaniche in cui la percentuale atomica è rispettivamente 85% Mn + 15% Cu e 55% Mn + 45% Cu,

tenendo in conto che nella molecola di Mn_2O_3 si trovino il doppio degli atomi di Mn, rispetto al Cu nella molecola di CuO.

Come precedentemente spiegato, l'ossidazione catalitica dei COV avviene tramite meccanismo Mars van Krevelen, è quindi necessaria la presenza dell'ossigeno nella miscela gassosa inviata in modo che si possano rigenerare le vacanze di O_2 presenti nel catalizzatore dopo che ha ossidato la molecola organica.

Affinché il catalizzatore venga completamente riossidato dall'ossigeno presente nell'atmosfera questo deve avere almeno una concentrazione tale da soddisfare la stechiometria dell'ossidazione della molecola organica considerata.

Per l'etilene il rapporto stechiometrico con l'ossigeno è 1:3, mentre per il propilene questo corrisponde a 1:4,5 e infine per il toluene il rapporto è di 1:9; quindi in tutti i casi studiati la concentrazione di O_2 è in eccesso rispetto al COV inviato.

4.2 Test catalitici e di stabilità

4.1.1 Risultati sperimentali (ossidazione etilene)

L'etilene (nome IUPAC: etene) è la molecola più semplice del gruppo degli alcheni, avente formula chimica C_2H_4 , dove i due atomi di carbonio sono uniti da un doppio legame covalente (Figura 4.1). A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore, estremamente infiammabile. Oltre ad essere un importante prodotto nell'industria, è anche un ormone (per la maturazione) di molte specie vegetali.

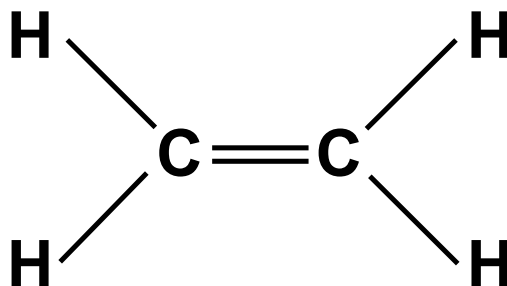


Fig. 4.1 Struttura chimica etilene.

Gli orbitali degli atomi di carbonio presentano un'ibridazione sp^2 , e questo fa assumere alla molecola una struttura planare, ovvero tutti e sei gli atomi giacciono su un unico piano. L'angolo formato dai due legami carbonio-idrogeno di ciascun atomo di carbonio è di $117,4^\circ$, di poco diverso dall'angolo di 120° previsto teoricamente per una geometria trigonale. Tale piccola variazione rispetto al valore teorico per l'ibridazione sp^2 è legata al fatto che un legame doppio richiede un maggior spazio angolare rispetto a un legame semplice.

Come già accennato in precedenza a differenza del propilene e del toluene, l'etilene è una molecola più stabile che può dare meno forme di risonanza, la sua ossidazione è perciò sfavorita. Per favorire l'ossidazione dell'etilene è necessario avere catalizzatori più reattivi che presentino una maggiore mobilità degli ossigeni o migliori proprietà redox.

Le curve di conversione ottenute dai test catalitici per l'ossidazione dell'etilene (Figura 4.2), consentono di discriminare con facilità le prestazioni dei catalizzatori testati. Dai dati raccolti si può osservare come il catalizzatore che raggiunge per primo la conversione sembrerebbe essere $Mn_{70}Cu_{30}O_x$, tuttavia si osserva anche che questo vale solo fino a temperature superiori a circa $140^\circ C$, al di sotto invece prevale l'attività del campione $Mn_{55}Cu_{45}O_x$. Questo fenomeno può essere spiegato ipotizzando che a più basse temperature, quando il rate determining step è la cinetica della reazione, $Mn_{55}Cu_{45}O_x$ favorisce proprio quest'ultima, mentre quando a più alte temperature il rate determining step diventa il mass transfer, e $Mn_{70}Cu_{30}O_x$ permette un moto più libero alle molecole, favorendo la reazione di ossidazione.

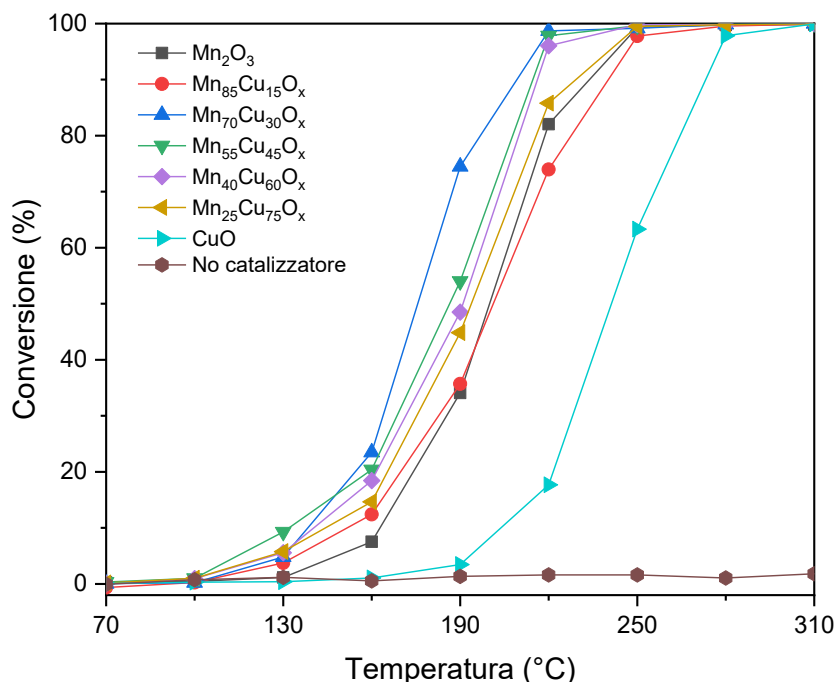


Fig. 4.2 Conversione etilene in presenza di tutti i campioni a confronto.

Tabella 4.1 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 10% O_2 . r esprime la velocità di conversione dell'etilene calcolata a $130^\circ C$

Catalizzatori	T_{10} [°C]	T_{50} [°C]	T_{90} [°C]	a_r [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	a_r [$\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$]
Mn ₂ O ₃	163	200	234	0,28	6,2
Mn ₈₅ Cu ₁₅ O _x	151	201	240	1,36	20
Mn ₇₀ Cu ₃₀ O _x	138	176	209	2,34	25,7
Mn ₅₅ Cu ₄₅ O _x	132	186	215	5,89	49,5
Mn ₄₀ Cu ₆₀ O _x	140	191	216	3,68	29,6
Mn ₂₅ Cu ₇₅ O _x	144	164	229	5,53	30,6
CuO	204	241	273	1,06	2,1

I risultati ottenuti mostrano come il dopaggio di Cu sia risultato efficace. Le modifiche strutturali apportate ai materiali sembrano quindi incrementare l'attività catalitica degli ossidi di manganese. La presenza del Cu, infatti, provoca la formazione di difetti sulla superficie dei campioni che ne aumentano l'area superficiale. Oltre a questo, gli elementi dopanti inseriti e la compresenza delle due fasi sembrano aver migliorato la mobilità degli ossigeni e quindi le prestazioni degli ossidi [24]. Le migliori prestazioni sono probabilmente dovute ad un aumento delle proprietà redox che modificano la struttura elettronica degli ossidi puri rendendoli più attivi verso l'ossidazione dei COV [28]. Tuttavia, quando la concentrazione del rame diventa troppo elevata vi è un'inibizione delle prestazioni del catalizzatore.

Osservando i dati ottenuti all'ossidazione di etilene, si possono fare alcune correlazioni confrontando la velocità di ossidazione con la percentuale atomica di Cu all'interno dei campioni. Questo andamento è riportato in Figura 4.3 e come era intuibile la conversione maggiore la si ha proprio sul campione Mn₅₅Cu₄₅O_x.

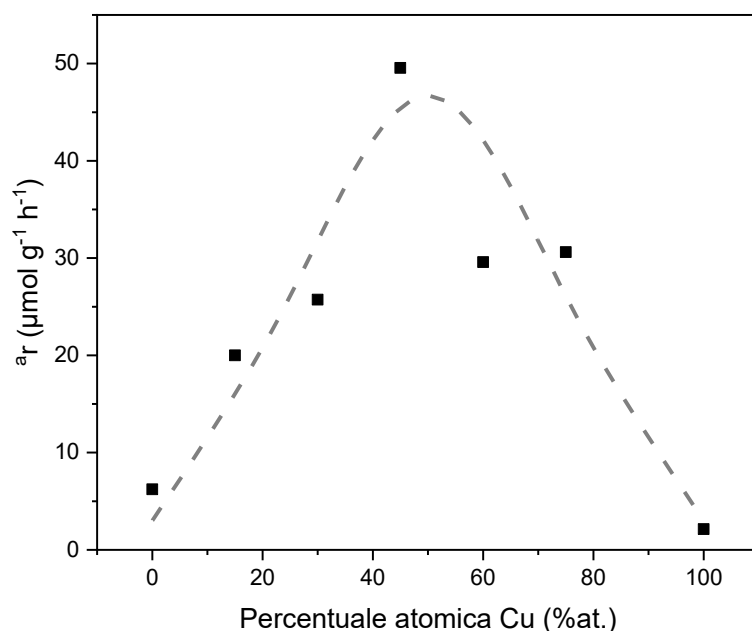


Fig. 4.3 Velocità di ossidazione di etilene (a_r) rispetto alla percentuale atomica del rame

La prova catalitica di ossidazione dell'etilene è stata ripetuta per tre volte sullo stesso campione al fine di valutare la riproducibilità dei risultati ottenuti.

Il test viene eseguito con le stesse modalità di pretrattamento ed analisi adottate per le prove di ossidazione di etilene e propilene in presenza del 10% O₂, terminata la prova il reattore viene raffreddato e nuovamente pretrattato per eseguire l'analisi successiva. È stato testato il catalizzatore Mn₅₅Cu₄₅O_x poiché esso è il campione con cui si sono ottenuti i migliori risultati di attività catalitica al 10% di ossidazione di etilene.

Dalle curve di conversione ottenute, riportate in Figura 4.4, si può notare che con il susseguirsi delle prove il catalizzatore presenta una leggera riduzione delle prestazioni, fino ad avere curve praticamente sovrapposte. Si può dedurre che i risultati ottenuti abbiano una discreta riproducibilità.

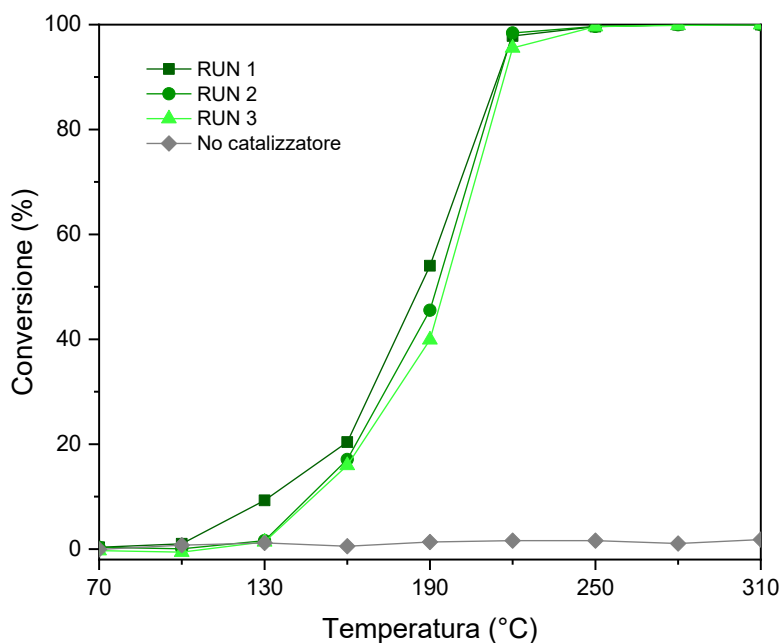


Fig. 4.4 Conversione etilene in presenza di Mn₅₅Cu₄₅O_x.

Per quanto riguarda invece il test time-on-stream (TOS), i risultati ottenuti sono i seguenti (Figura 4.5), dove le temperature impiegate sono 190 e 220°C e il catalizzatore utilizzato è nuovamente Mn₅₅Cu₄₅O_x. Dai dati si osserva che il campione dopo 7 ore di attività, presenta solo una lieve disattivazione.

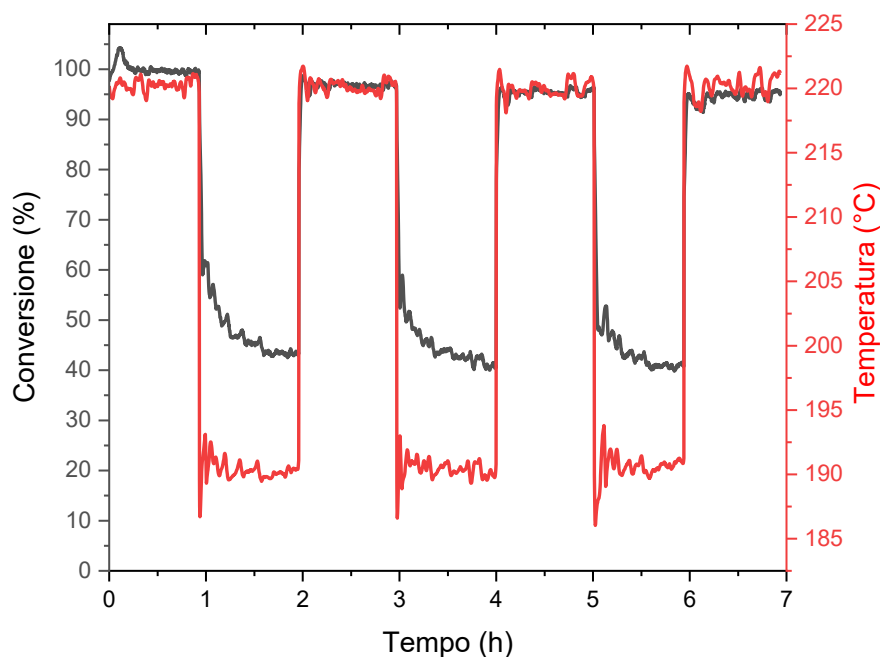


Fig. 4.5 Test di TOS con etilene e campione $Mn_{55}Cu_{45}O_x$.

4.1.2 Risultati sperimentali (ossidazione propilene)

Il propilene (nome IUPAC: propene) è un idrocarburo alifatico insaturo che ha formula $CH_2=CH-CH_3$ appartenente alla categoria degli alcheni lineari. A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore, altamente infiammabile e quasi inodore. A causa della sua elevata reattività è largamente utilizzato nell'industria chimica per la sintesi di svariati composti organici, tra cui l'acetone.

Lo scheletro carbonioso del propilene è costituito da tre atomi di carbonio, uno in stato di ibridazione sp^3 e gli altri due, impegnati nella formazione del doppio legame, in stato di ibridazione sp^2 , da come si osserva dalla Figura 4.6.

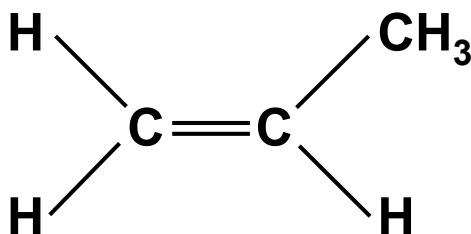


Fig. 4.6 Struttura chimica propilene.

Le temperature ottenute per la conversione totale del propilene sono coerenti con i valori riscontrati in letteratura per gli ossidi di manganese ^[27]. Tutti i catalizzatori sono in grado di ossidare il propilene completamente entro i 250-280 °C.

In seguito nella Figura 4.7 sono rappresentate le curve di conversione. In questo caso il catalizzatore più attivo è il $\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$.

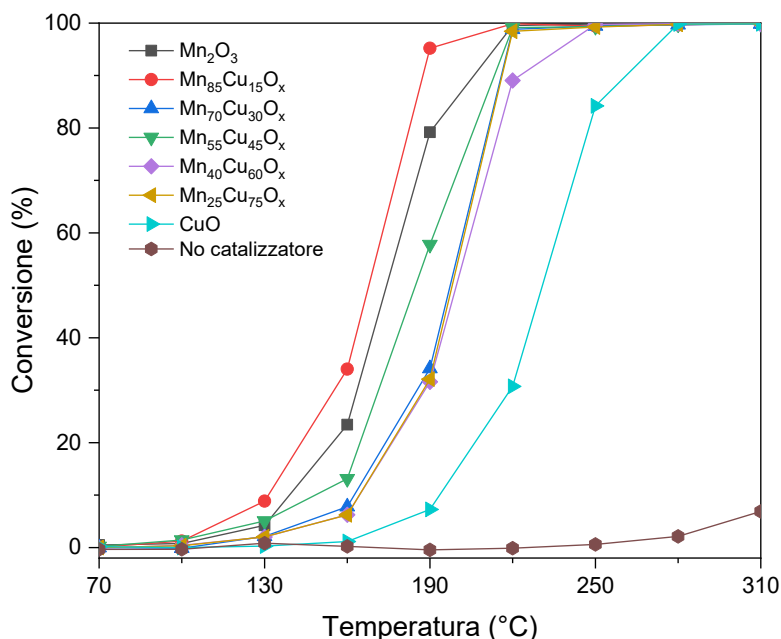


Fig. 4.7 Conversione propilene in presenza di tutti i campioni a confronto.

Tabella 4.2 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 10% O_2 . $^a r$ esprime la velocità di conversione del propilene calcolata a 130 °C

Catalizzatori	T_{10} [°C]	T_{50} [°C]	T_{90} [°C]	$^a r$ [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	$^a r$ [$\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$]
Mn_2O_3	139	174	206	1,03	22,5
$\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$	131	168	187	3,18	46,7
$\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}\text{O}_x$	162	197	216	1,02	11,2
$\text{Mn}_{55}\text{Cu}_{45}\text{O}_x$	148	185	213	3,21	27,0
$\text{Mn}_{40}\text{Cu}_{60}\text{O}_x$	164	200	222	1,35	10,9
$\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$	164	198	216	1,98	11,0
CuO	193	231	261	0,75	1,5

Dal confronto tra la velocità di ossidazione del propilene e la percentuale atomica di Cu (Figura 4.8), appare evidente come il campione $\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$ è il più attivo, tuttavia la curva presenta un picco in prossimità del campione $\text{Mn}_{55}\text{Cu}_{45}\text{O}_x$, probabilmente dovuto al fatto che la molecola, non troppo grande rispetto a quella dell'etilene, riesca a reagire con i siti attivi più interni del campione. Per il resto è evidente che una concentrazione troppo elevata di rame inibisca la reazione.

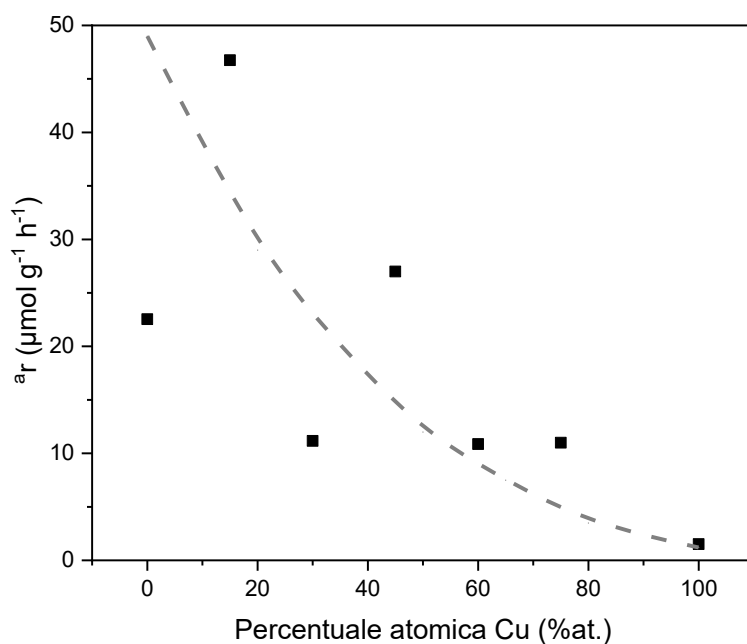


Fig. 4.8 Velocità di ossidazione del propilene (a_r) rispetto alla percentuale atomica di rame.

In Figura 4.9 viene dimostrato che il processo di ossidazione del propilene da parte di $\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$ presenta una buona riproducibilità; infatti, con il susseguirsi di prove ripetute sullo stesso campione, nonostante la conversione tenda leggermente a diminuire, le curve sono quasi sovrapponibili; tuttavia, è meno evidente rispetto al caso dell'etilene.

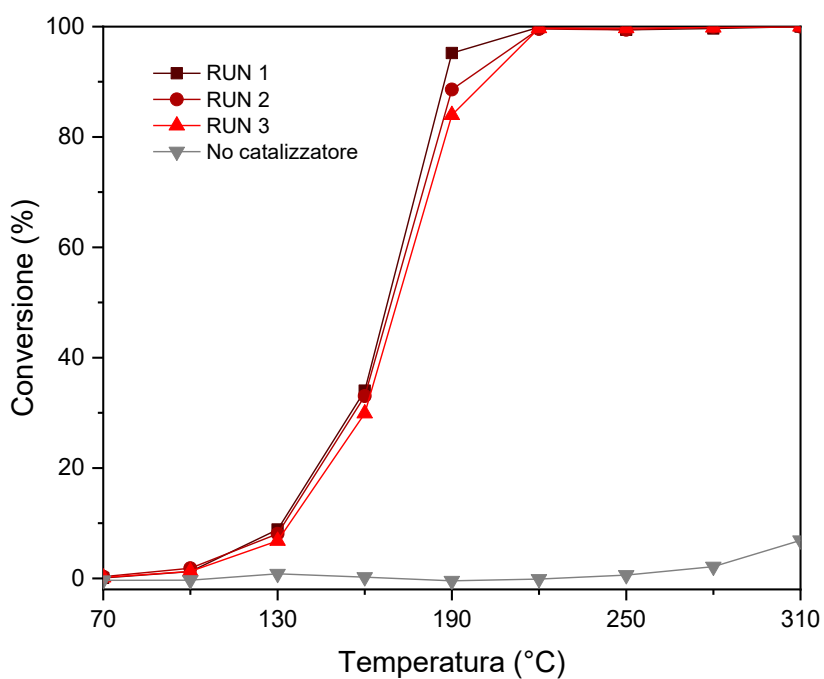


Fig. 4.9 Conversione propilene in presenza di $\text{Mn}_{85}\text{Cu}_{15}\text{O}_x$.

Il test TOS della Figura 4.10, eseguito tra le temperature 160-190°C, evidenzia invece che il campione $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ ha una perdita di attività nell'ossidare il propilene maggiore rispetto al caso dell'etilene.

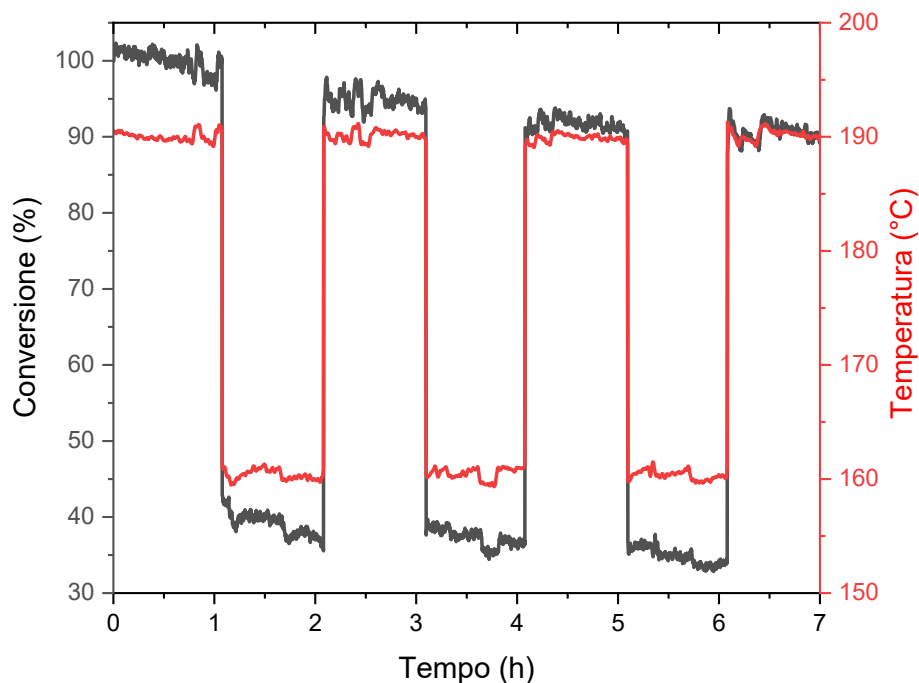


Fig. 4.10 Test di TOS con propilene e campione $Mn_{85}Cu_{15}O_x$.

4.1.3 Risultati sperimentali (ossidazione toluene)

Il toluene (nome IUPAC metilbenzene) è un liquido volatile, incolore e dall'odore caratteristico dei diluenti per vernici, con formula C_7H_8 (Figura 4.11). Il toluene è un idrocarburo aromatico, ed è il più semplice rappresentante della classe degli alchilbenzeni. È contenuto anche nella benzina e viene usato anche come reattivo e solvente in sostituzione del benzene, che nonostante molto simile al toluene è molto più tossico. Come tale viene impiegato per sciogliere molti composti chimici quali: resine, grassi, oli, vernici o colle.

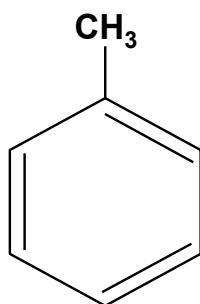


Fig. 4.11 Struttura chimica toluene.

Tra tutte le molecole sonda utilizzate il toluene è sicuramente la molecola più ingombrante, per questa ragione le curve ottenute dai test catalitici (Figura 4.12) sono così differenti rispetto agli altri casi studiati. Infatti, essendo una molecola così grande non riesce a raggiungere i siti attivi che si trovano negli interstizi più piccoli presenti sulle superfici dei campioni, e ciò sembra essere ulteriormente aggravato da elevati dopaggi di rame. Tuttavia, una piccola percentuale atomica di rame garantisce comunque un'attività maggiore rispetto all'ossido di manganese puro, rendendo quindi il campione con 15%at. di Cu il più attivo.

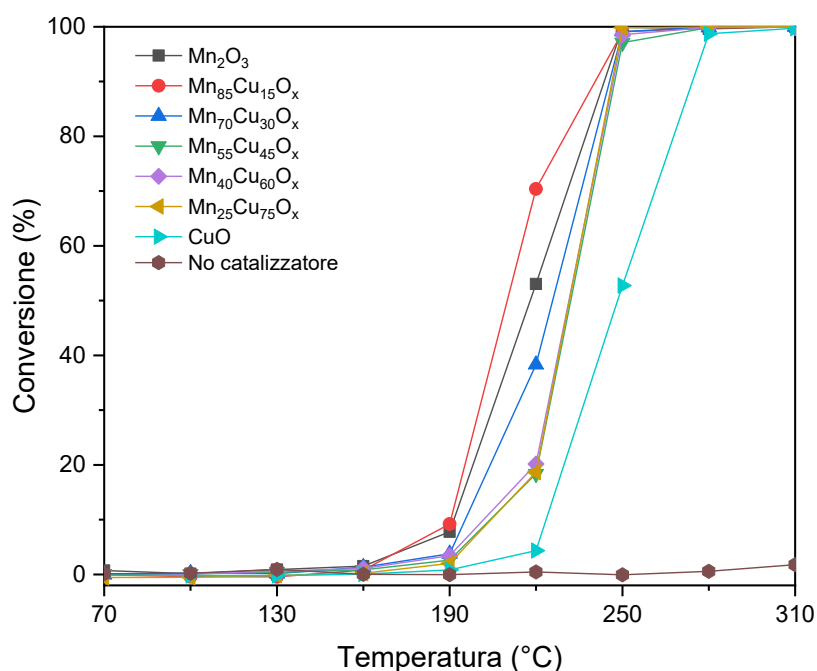


Fig. 4.12 Conversione toluene in presenza di tutti i campioni a confronto.

Tabella 4.3 Temperature al 10%, 50% e 90% di conversione con 10% O₂. ^ar esprime la velocità di conversione del toluene calcolata a 190 °C

Catalizzatori	T₁₀ [°C]	T₅₀ [°C]	T₉₀ [°C]	^ar [μmol m⁻² h⁻¹]	^ar [μmol g⁻¹ h⁻¹]
Mn ₂ O ₃	191	218	244	0,86	18,8
Mn ₈₅ Cu ₁₅ O _x	190	210	240	1,53	22,4
Mn ₇₀ Cu ₃₀ O _x	195	226	245	0,86	9,4
Mn ₅₅ Cu ₄₅ O _x	204	232	247	0,78	6,6
Mn ₄₀ Cu ₆₀ O _x	202	231	247	1,09	8,8
Mn ₂₅ Cu ₇₅ O _x	204	232	246	0,91	5,1
CuO	223	248	274	1,02	2,0

La Figura 4.13 conferma nuovamente che il campione Mn₈₅Cu₁₅O_x è il più attivo per il toluene. In questo caso però rispetto al propilene non è presente un picco così evidente a Mn₅₅Cu₄₅O_x, segno che la molecola essendo molto più ingombrante rispetto alle precedenti non riesce a reagire con i siti attivi più interni ai campioni, in particolare quelli con un'elevata concentrazione di rame.

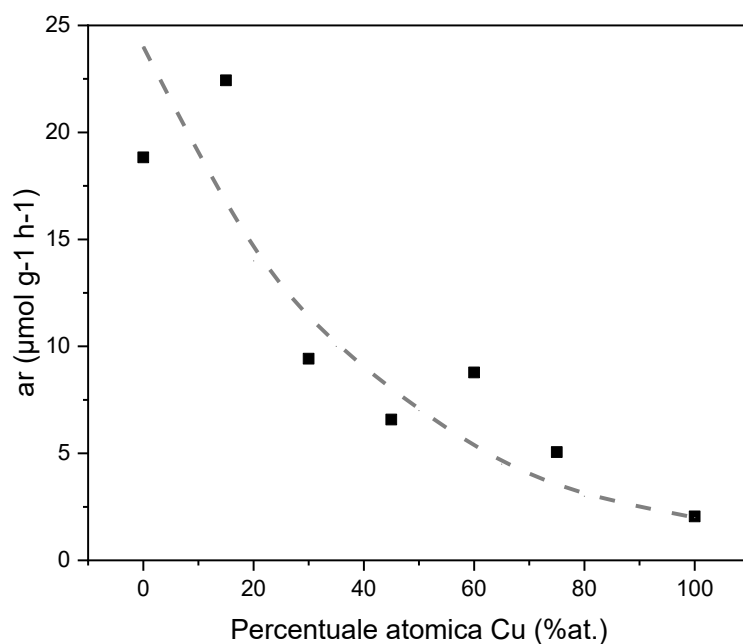


Fig. 4.13 Velocità di ossidazione di toluene ($^a r$) rispetto alla percentuale atomica del rame.

In questo caso i tre test di stabilità svolti per studiare la ripetibilità dell'ossidazione del toluene con $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ (Figura 4.14), mostrano che le curve ottenute sono molto vicine in particolar modo quelle dei primi due test, evidenziando una buona ripetibilità.

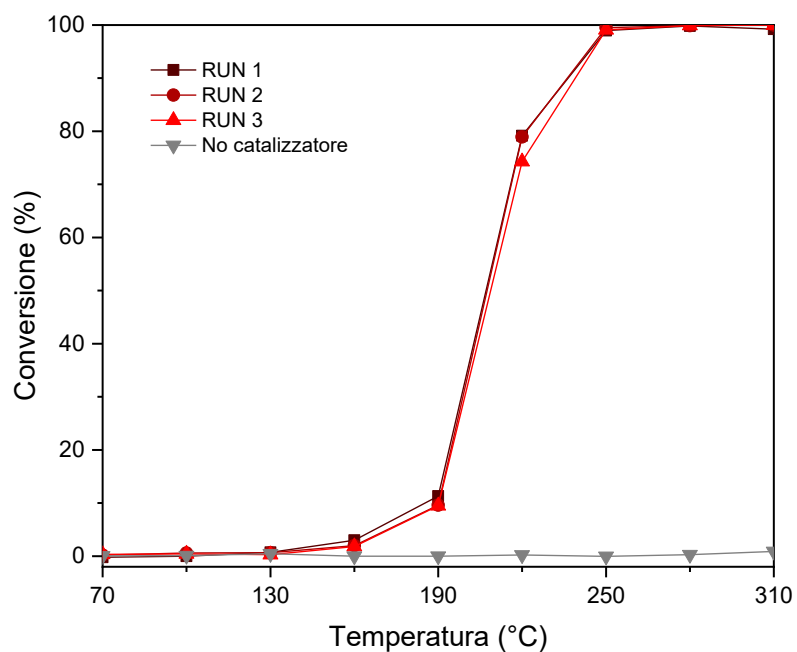


Fig. 4.14 Conversione toluene in presenza di $Mn_{85}Cu_{15}O_x$.

Infine, per il test TOS (Figura 4.15), servendosi sempre dello stesso catalizzatore, si sono alternate le temperature tra 220 e 250°C. Nonostante l'ora iniziale presenti una conversione non in linea con il resto del grafico, dovuto probabilmente all'adsorbimento della molecola, le successive ore mostrano che la conversione del campione diminuisce molto lentamente.

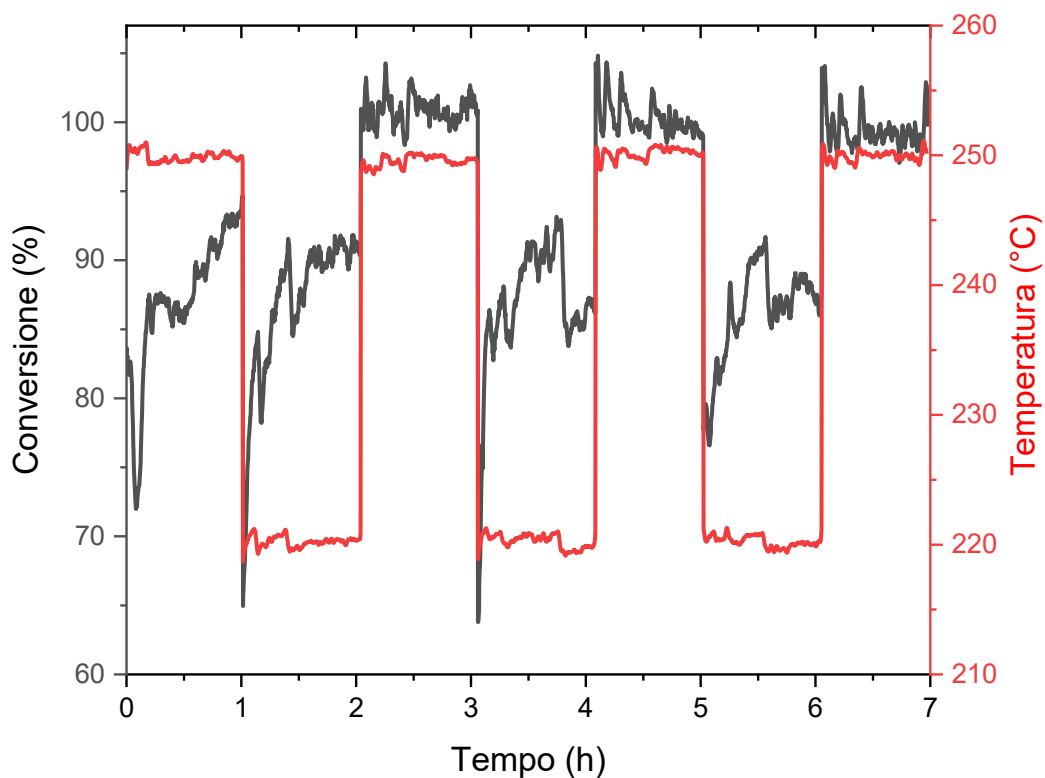


Fig. 4.15 Test di TOS con toluene e campione $Mn_{85}Cu_{15}O_x$.

4.3 Test catalitici su COV con l'aggiunta di vapore acqueo

Come detto in precedenza, sono stati effettuati ulteriori test catalitici sui campioni migliori con tutti i COV studiati finora, ma in questo caso è stata aggiunta H_2O sotto forma di vapore nel flusso di entrata al reattore. Nei grafici seguenti (Fig. 4.16, 4.17, 4.18) sono appunto confrontate le attività dei campioni $Mn_{55}Cu_{45}O_x$ e $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ per etilene, propilene e toluene, in presenza o meno di umidità.

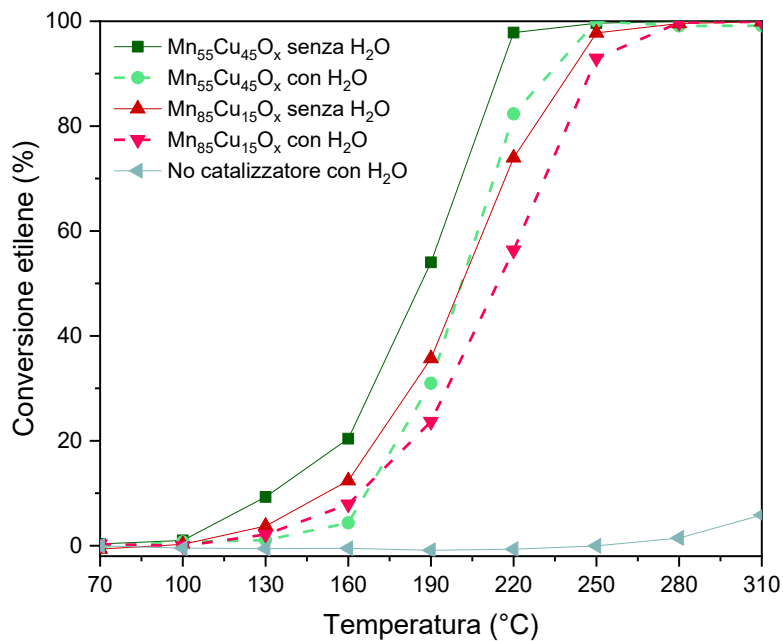


Fig. 4.16 Confronto test catalitici con etilene sui campioni $Mn_{55}Cu_{45}O_x$ e $Mn_{85}Cu_{15}O_x$ con e senza H_2O .

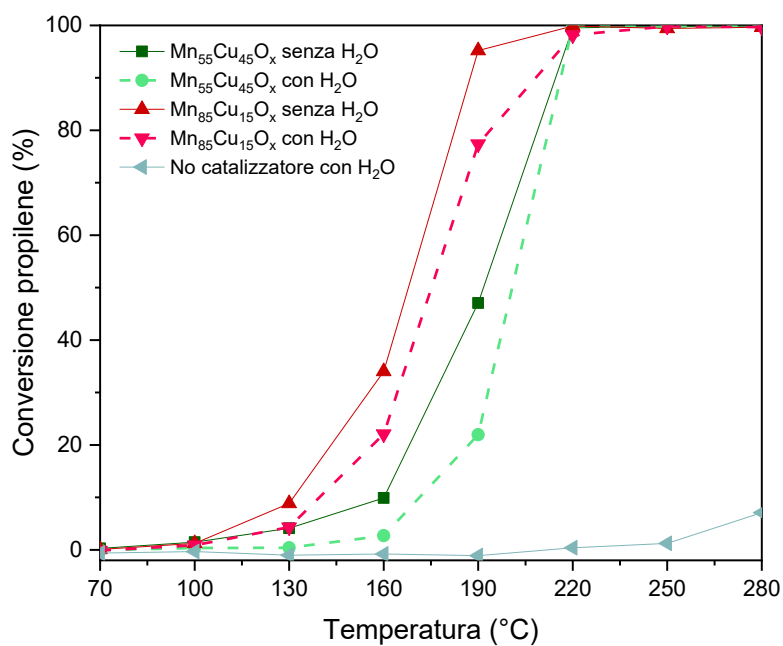


Fig. 4.17 Confronto test catalitici con propilene sui campioni Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x con e senza H₂O.

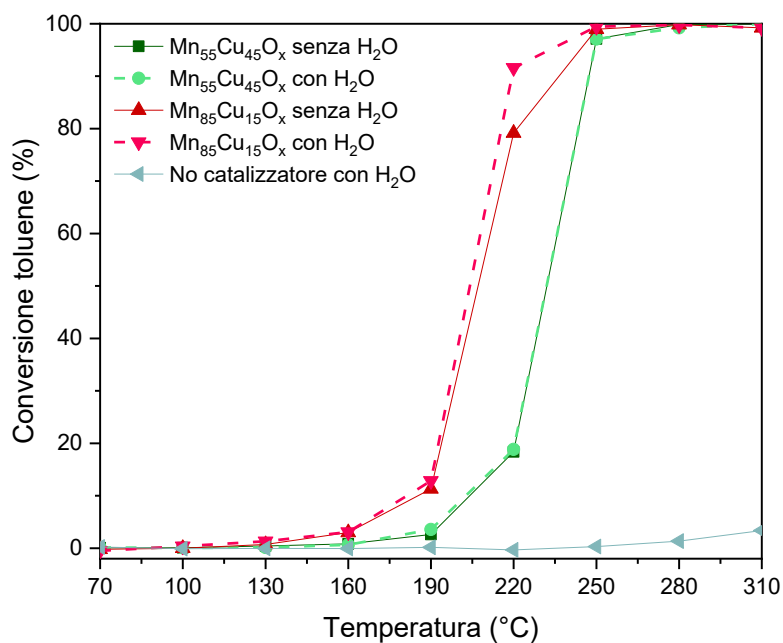


Fig. 4.18 Confronto test catalitici con toluene sui campioni Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x con e senza H₂O.

Dai dati ottenuti si può osservare che la presenza di H₂O nella miscela gassosa influisce negativamente sulla conversione dei COV da parte dei catalizzatori, soprattutto con l'etilene e il propilene ed in particolare se la concentrazione di Cu è relativamente alta. Infatti, i campioni utilizzati, pur mantenendo la propria efficacia di conversione per i corrispettivi COV a cui sono più attivi, in presenza di acqua viene inibita l'attività di entrambi. Questo fenomeno è dovuto alla competizione che si va a creare tra le molecole d'acqua e quelle dei COV per essere adsorbite sui siti attivi dei catalizzatori. Il vapore acqueo, quindi, causa un avvelenamento dei siti attivi, impedendo la possibilità dei COV di reagire con la superficie del catalizzatore e quindi comportandone una riduzione dell'attività catalitica [29].

4.4 Test catalitici su COV con campioni ottenuti per miscelazione meccanica

Come già detto sono stati eseguiti ulteriori test catalitici per confermare l'efficienza di attività degli ossidi misti Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x, rispetto alla semplice miscelazione meccanica degli ossidi puri Mn₂O₃ e CuO, nelle relative percentuali atomiche. Osservando i grafici seguenti (Figura 4.19, 4.20, 4.21), si può notare come i catalizzatori sintetizzati con SCS, risultati migliori per i vari inquinanti, abbiano un'efficacia superiore alle relative miscele meccaniche. In particolare, si osserva che le miscele meccaniche sono essenzialmente influenzate dal solo ossido di manganese, poiché più attivo di CuO, ma che a causa della presenza di quest'ultimo, le miscele mostrano un'attività minore rispetto al campione di Mn₂O₃ puro.

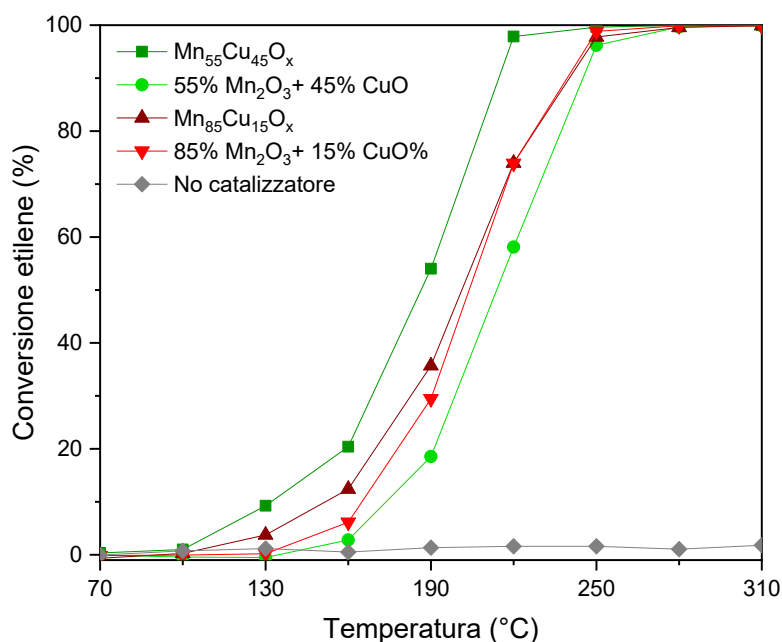


Fig. 4.19 Confronto test catalitici con etilene sui campioni Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x e le corrispettive miscele meccaniche.

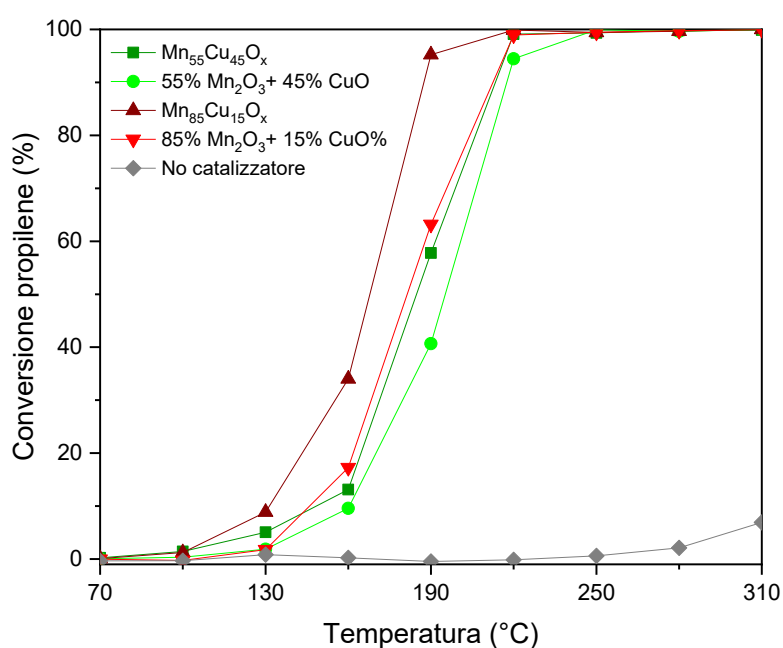


Fig. 4.20 Confronto test catalitici con propilene sui campioni Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x e le corrispettive miscele meccaniche.

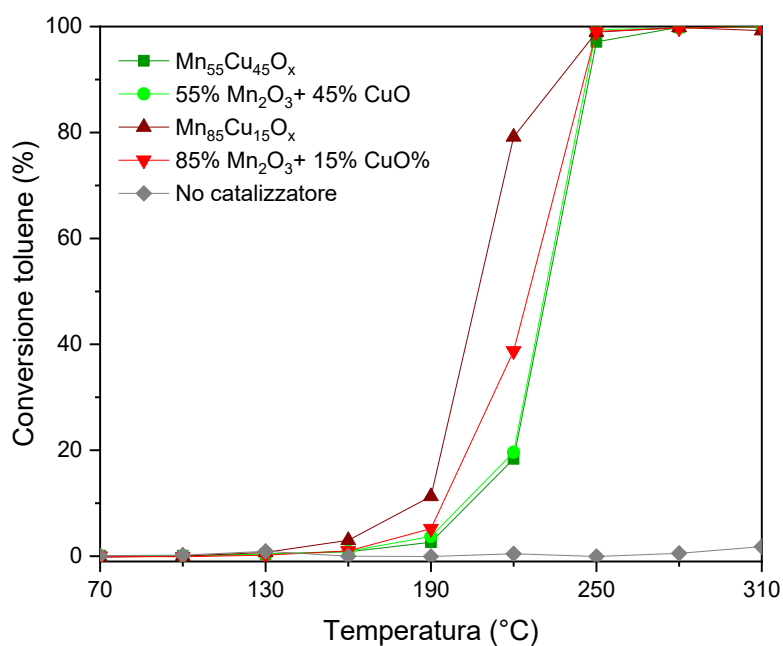


Fig. 4.21 Confronto test catalitici con toluene sui campioni Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x e le corrispettive miscele meccaniche.

Sono stati inoltre effettuati test BET su questi campioni per poter effettuare un ulteriore confronto con il resto dei campioni. Dai dati raccolti, elencati nella tabella 4.4, ci si può accorgere di una certa similitudine con i valori di S_{BET} e V_p dei corrispettivi ossidi misti Mn₅₅Cu₄₅O_x e Mn₈₅Cu₁₅O_x, visti in tabella 3.1.

Tabella 4.4 Valori puntuali ricavati dalla prova di fisisorbimento di N₂ a -196°C, su miscele meccaniche, dove S_{BET} è l'area superficiale specifica e V_p il volume totale dei pori

Catalizzatori	S_{BET} [m²/g]	V_p [cm³/g]
85 % Mn ₂ O ₃ + 15% CuO	13,4	0,08
55 % Mn ₂ O ₃ + 45% CuO	8,5	0,05

5. Conclusioni

Lo studio effettuato in questa tesi è stato svolto con l'obiettivo di determinare le prestazioni degli ossidi misti di manganese e rame utilizzati come catalizzatori per l'abbattimento di alcuni dei composti organici volatili più comuni.

Alla luce delle analisi effettuate si può concludere quanto segue:

- ◆ Gli ossidi di manganese dopati con rame sono catalizzatori efficaci per l'ossidazione dei COV. La compresenza delle due fasi, legata al dopaggio, infatti, migliora decisamente le prestazioni della conversione, al di sotto di un certo tenore di rame.
- ◆ I catalizzatori presentano una buona ripetibilità della reazione di ossidazione, dimostrata dalle prove di stabilità effettuate.
- ◆ La presenza di acqua, durante le prove, peggiora le prestazioni del catalizzatore per l'ossidazione catalitica dei COV, in tutti i casi studiati.
- ◆ I catalizzatori in cui sono presenti fasi con una maggiore mobilità degli ossigeni sono più attivi nell'ossidazione dei composti organici volatili.
- ◆ Le semplici miscele meccaniche di ossidi di manganese e rame presentano prestazioni inferiori rispetto alle corrispettive controparti di ossidi misti.

In conclusione, si confrontano le principali caratteristiche dei vari campioni studiati per etilene, propilene e toluene nei grafici seguenti (Figura 4.22, 4.23, 4.24). Nel caso dell'etilene si è scelto di confrontare l'area superficiale (S_{BET}) e la velocità di ossidazione (^ar) con il rapporto O_α/O_β di tutti i campioni, poiché evidenzia come l'attività del campione Mn₅₅Cu₄₅O_x con questo COV venga influenzata dalla presenza di un'elevata concentrazione di ossigeno superficiale. Invece per il propilene e il toluene si è preferito sostituire il rapporto di ossigeni con le prime temperature di riduzione ottenute con i test di H₂-TPR, per evidenziare come anche il campione Mn₈₅Cu₁₅O_x, nonostante non abbia un'elevata riducibilità, grazie alla sua elevata superficie specifica riesce ad essere il catalizzatore migliore per l'ossidazione di propilene e toluene, tra quelli che studiati.

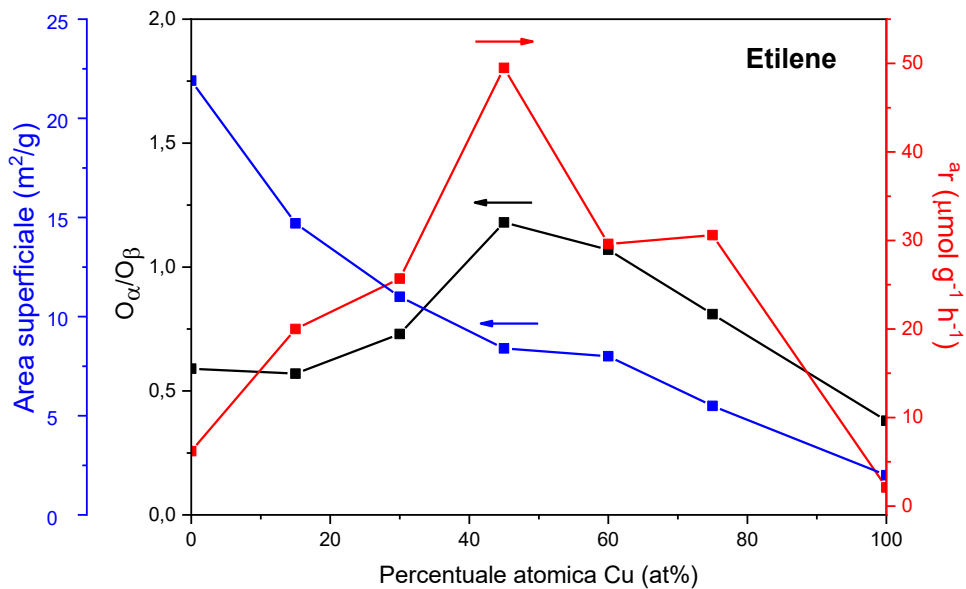


Fig. 4.22 Confronto tra area superficiale, velocità di ossidazione e rapporto O_{α}/O_{β} al variare della percentuale atomica di Cu in tutti i campioni con etilene.

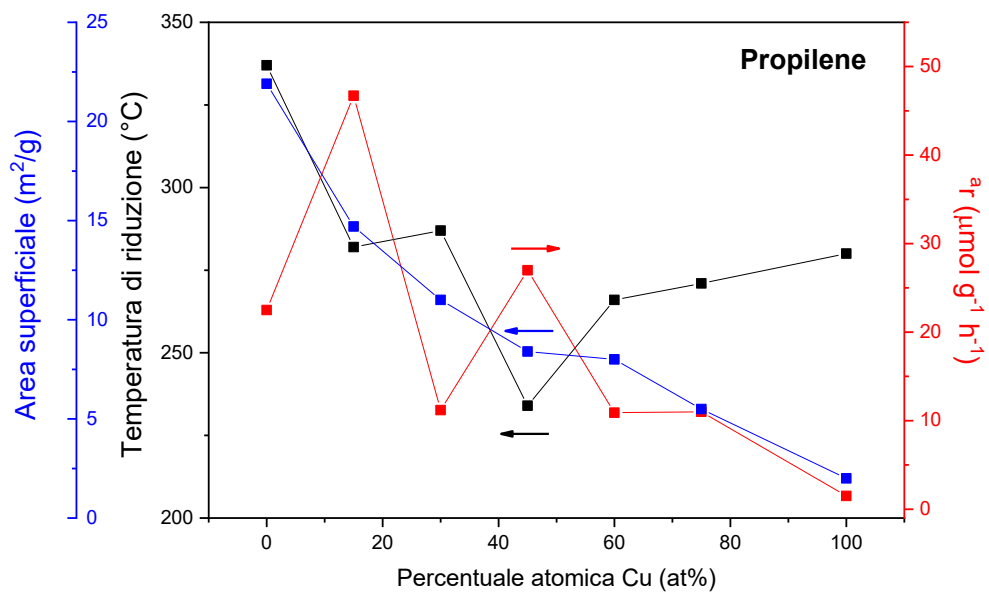


Fig. 4.23 Confronto tra area superficiale, velocità di ossidazione e temperature di riduzione al variare della percentuale atomica di Cu in tutti i campioni con propilene.

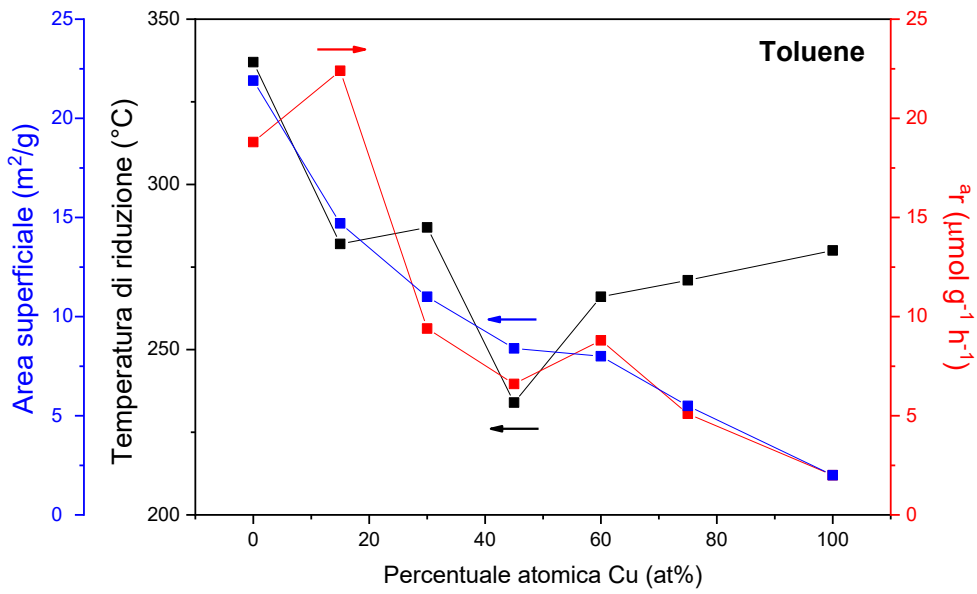


Fig. 4.24 Confronto tra area superficiale, velocità di ossidazione e temperature di riduzione al variare della percentuale atomica di Cu in tutti i campioni con toluene.

Riferimenti bibliografici

- [1] Meetham A.R., Bottom D.W. e Cayton S., 1981. *Atmospheric Pollution. Its History, Origins and Prevention*, 4° ed. Oxford: Pergamon Press
- [2] Mcguire S.A., 2020. Products of Industry: Pollution, Health, and England's Industrial Revolution. *The Bioarchaeology of Structural Violence*, 203-231 [DOI: 10.1007/978-3-030-46440-0_9]
- [3] Brimblecombe P., 2006. The clean air act after 50 years. *Weather*, 61 (11), 311-314 [doi.org/10.1256/wea.127.06]
- [4] European environment agency, 2021. *Emissions of the main air pollutants in Europe*. Disponibile su <https://www.eea.europa.eu/ims/emissions-of-the-main-air> [Data di accesso: 04/07/22].
- [5] European environment agency, 2021(ultima modifica 07/09/2021). *National Emission reduction Commitments Directive reporting status 2021*. Disponibile su <https://www.eea.europa.eu/publications/national-emission-reduction-commitments-directive-2021> [Data di accesso: 04/07/22].
- [6] Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, articolo 268.
- [7] Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, articolo 275.
- [8] Ling Z.H. e Guo H., 2014. Contribution of VOC sources to photochemical ozone formation and its control policy implication in Hong Kong. *Environmental Science and Policy*, 38, 180-191 [doi.org/10.1016/j.envsci.2013.12.004]
- [9] Ministero della salute italiana, 2015. Direzione generale della prevenzione sanitaria, Direzione generale della comunicazione e dei rapporti europei e internazionali. Composti organici volatili (COV). Disponibile su <https://www.salute.gov.it> [Data di accesso: 04/07/22].
- [10] Berenjjan A., Chan N. e Malmiri H.J., 2012. Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8 (4), 220-229, [DOI:10.3844/ajbbsp.2012.220.229]
- [11] Piumetti M. e Russo N., 2017. *Notes on catalysis for environment and energy*. Torino: C.L.U.T. Editrice
- [12] Brown W.H. e Poon T., 2018. *Introduction to organic chemistry*, 5° ed. Napoli: EdiSES
- [13] Bion N., Can F., Courtois X. and Duprez D., 2018. Transition metal oxides for combustion and depollution processes. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 287–353 [DOI:10.1016/B978-0-12-811631-9.00006-5]
- [14] Genuino H.C., Dharmarathna S., Njagi E.C., Mei M.C. e Suib S.L., 2012. Gas-phase total oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 116 (22), 12066– 12078 [DOI: 10.1021/jp301342f]
- [15] Pan Z., Li Y., Zhao Y., Zhang C. e Chen H., 2021. Bulk phase charge transfer in focus – And in sequential along with surface steps. *Catalysis today*, 364, 2-6 [doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.023]
- [16] Specchia S., Galletti C. e Specchia V., 2010. Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 59-67 [doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75008-4]
- [17] Deganello F. e Tyagi A.K., 2018. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64, 23-61

- [18] Muttakin M., Mitra S., Thu K., Ito K. e Saha B.B., 2018. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 795-805 [doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107]
- [19] Chang S., Clair B., Ruelle J., Beauchene J., Di Renzo F., Quignard F., Zhao G., Yamamoto H. e Gri J., 2009. Mesoporosity as a new parameter for understanding tensionstress generation in trees. *Journal of Experimental Botany*, 1-8 [DOI:10.1093/jxb/erp133]
- [20] Dutrow B.L. e Clark C.M., *X-ray Powder Diffraction (XRD)*, Integrating Research and Education. Disponibile su https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html [Data di accesso 04/07/22]
- [21] George F. H. e Josè s., 2021. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics* [doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6]
- [22] Theo Klopogge J. e Wood B. J., 2020. *Handbook of Mineral Spectroscopy: Volume 1: X-ray Photoelectron Spectra*. 1°ed. Elsevier
- [23] Wang J., Chen J., Peng L., Zhang H., Jiang Z., Xiong K., Yang Q., Chen J. e Yang N., 2022. On the CuO-Mn₂O₃ oxide-pair in CuMnO_x multi-oxide complexes: Structural and catalytic studies. *Applied Surface Science*, 575, 151733 [doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151733]
- [24] Piumetti M., Fino D. e N. Russo, 2014. Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs. *Applied Catalysis B Environmental*, 163 (2015), 277–287 [doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.012]
- [25] Reiche M. A., Maciejewski M. e Baiker A., 2000. Characterization by temperature programmed reduction. *Catalysis Today*, 56 (4), 347-355 [doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00294-1]
- [26] Bhatia S., Beltramini J. e Do D.D., 1990. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. *Catalysis Today*, 7 (3), 309-438 [doi.org/10.1016/0920-5861(90)87001-J]
- [27] Marin Figueredo M. J., Andana T., Bensaïd S., Dosa M., Fino D., Russo N. e Piumetti M., 2020. Cerium–Copper–Manganese Oxides Synthesized via Solution Combustion Synthesis (SCS) for Total Oxidation of VOCs. *Catal. Letters*, 150, 1821–1840 [doi: 10.1007/s10562-019-03094-x]
- [28] Hu J., Li W. B. e Liu R. F., 2018. Highly efficient copper-doped manganese oxide nanorod catalysts derived from CuMnO hierarchical nanowire for catalytic combustion of VOCs. *Catal. Today*, 314, 147–153 [doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.009]
- [29] Li X., Wang L., Xia Q., Liu Z. e Li Z., 2011. Catalytic oxidation of toluene over copper and manganese based catalysts: Effect of water vapor. *Catalysis Communications*, 14 (1), 15-19 [doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.003]

Ringraziamenti

Ringrazio in modo sincero i docenti del Politecnico di Torino, in particolare il mio relatore Marco Piumetti, che mi hanno accompagnato in questo percorso di studi e ampliato le mie conoscenze nell'ambito della chimica industriale, grazie alle quali sono stato in grado di stendere questa tesi. Inoltre, ringrazio la dottoranda Clarissa Cocuzza che mi ha seguito ed aiutato in questi mesi nello svolgimento dei test, con grande pazienza, serietà e competenza. Ma ancora di più ringrazio i miei genitori che mi hanno sostenuto in questo percorso accademico, sia a livello economico che affettivo. Un ringraziamento speciale va anche a mio nonno che sfortunatamente è venuto a mancare prima che potessi laurearmi, ma che mi ha sempre sostenuto in questi lunghi anni di studi. Grazie a tutti.