

# 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

Sviluppo di materiali nanostrutturati per  
trattamento aria di ambienti chiusi e confinati.



**Politecnico  
di Torino**

Relatori

firma del relatore  
prof. Marco Piumetti  
prof. Samir Bensaid  
prof. Nunzio Russo

Candidato

firma del candidato  
Carlo Castelli

Marzo 2024

# Sommario

Prefazione.....	10
1. Introduzione .....	13
1.1 Inquinamento atmosferico .....	13
1.2 Composti organici volatili.....	14
1.3 Monossido di carbonio.....	16
1.4 Quadro normativo .....	16
1.5 Stato dell'arte .....	20
1.5.1 Abbattimento di composti organici volatili.....	20
1.5.2 Abbattimento di CO .....	22
1.5.3 Catalisi.....	22
1.5.4 Ossidazione catalitica .....	22
1.5.5 Ossidi di Manganese .....	23
1.5.6 Funzionalizzazione dei supporti (MnO <sub>x</sub> ) con la fase (Au) .....	25
2. Materiali e metodi .....	27
2.1 Sintesi dei catalizzatori .....	27
2.2 Deposizione fase attiva (Au).....	28
2.3 Tecniche di caratterizzazione.....	29
2.3.1 Fisisorbimento di Azoto a -196°C.....	29
2.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD) .....	30
2.3.3 Spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS).....	32
2.3.4 Microscopia elettronica .....	33
2.3.5 Tecniche di analisi in temperatura programmata (TP).....	35
2.4 Test catalitici .....	36
2.4.1 Test di attività.....	36
2.4.2 Test di stabilità (TOS) .....	37
2.4.3 Test ciclici .....	37
3. Risultati e discussioni.....	38
3.1 Proprietà strutturali e tessiturali del campione.....	38
3.1.1 Analisi fisisorbimento di N <sub>2</sub> con metodo B.E.T.....	38
3.1.4 Analisi XRD .....	43
3.1.2 Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	47
3.1.3 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM) .....	49
3.2.1 Analisi XPS .....	54
3.4 Proprietà redox .....	62
3.4.1 Desorbimento di ossigeno (O <sub>2</sub> _TPD).....	62
3.4.2 Riduzione in temperatura programmata, con idrogeno. (H <sub>2</sub> _TPR).....	64
3.5 Test catalitici .....	66
3.5.1 Test di attività - MONOSSIDO DI CARBONIO (CO) .....	66
3.5.2 Test di attività - ETILENE (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) .....	70

3.5.3 Test di attività - PROPYLENE (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ).....	73
3.5.4 Test di attività - TOLUENE (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ).....	76
3.5.5 TOS – MONOSSIDO DI CARBONIO (CO).....	78
3.5.6 TOS - ETILENE (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ).....	78
3.5.7 TOS - PROPYLENE (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ).....	79
3.5.8 TOS - TOLUENE (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ).....	80
3.5.9 Tre cicli – MONOSSIDO DI CARBONIO (CO).....	81
3.5.10 Tre cicli - PROPYLENE (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ).....	81
3.5.11 Tre cicli - ETILENE (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ).....	82
3.5.12 Tre cicli - TOLUENE (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ).....	83
4. Conclusioni e prospettive future.....	84
Bibliografia.....	86

# Lista delle Tabele

Tabella 1.1 <a href="http://www.salute.gov.it">www.salute.gov.it</a> , con modifiche .....	15
Tabella 1.2 Limite concentrazione ozono in troposfera <sup>14</sup> , con modifiche.....	17
Tabella 1.3 Riduzione emissioni dei principali inquinanti in Europa dal 2005 al 2021 <sup>14</sup> , con modifiche.....	18
Tabella 1.4 Linee guida OMS sulla qualità dell'aria indoor (AQG)19, con modifiche. ...	20
Tabella 2.1 Condizioni operative dei test catalitici .....	37
Tabella 3.1 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per MnO <sub>2</sub> _comm e MnO <sub>2</sub> _SCS .....	38
Tabella 3.2 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-MnO <sub>2</sub> _NC e Au-MnO <sub>2</sub> _SCS .....	39
Tabella 3.3 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	39
Tabella 3.4 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-MnO <sub>2</sub> _NC e Au-MnO <sub>2</sub> _comm2_sil .....	40
Tabella 3.5 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-MnO <sub>2</sub> _comm1 e Au-MnO <sub>2</sub> _comm2 .....	40
Tabella 3.6 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm e Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS....	41
Tabella 3.7 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm1 e Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm2 .....	41
Tabella 3.8 Risultati analisi di fisisorbimento di N <sub>2</sub> per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm1_sil e Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm2_sil.....	42
Tabella 3.9 Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, commerciali, di fase MnO <sub>2</sub> .....	43
Tabella 3.10 Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, di sintesi, di fase MnO <sub>2</sub> .....	44
Tabella 3.11 Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, commerciali, di fase Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
Tabella 3.12 Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, di sintesi, di fase Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
Tabella 3.13 Tabella riassuntiva risultati di <i>loading</i> di oro ottenuti da immagini FESEM47	
Tabella 3.14 Tabella riassuntiva dei risultati delle analisi delle proprietà fisico-chimiche dei catalizzatori .....	53
Tabella 3.15 Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm.....	54
Tabella 3.16 Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	55
<b>Tabella 3.17</b> Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO <sub>2</sub> _comm .....	56
Tabella 3.18 Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO <sub>2</sub> _SCS.....	57
Tabella 3.19 Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO <sub>2</sub> _NC .....	57
Tabella 3.20 Risultati analisi XPS Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	59
Tabella 3.21 Risultati analisi XPS Mn2p Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS.....	60
Tabella 3.22 Risultati analisi XPS Mn2p Au-MnO <sub>2</sub> _NC.....	61
Tabella 3.23 Riassunto risultati di analisi degli stati chimici superficiali .....	61
Tabella 3.24 Risultati quantitativi analisi O <sub>2</sub> -TPD dei diversi MnO <sub>x</sub> .....	63
Tabella 3.25 Risultati quantitativi analisi O <sub>2</sub> -TPD dei diversi Au-MnO <sub>x</sub> .....	64
Tabella 3.26 Risultati quantitativi analisi H <sub>2</sub> -TPR dei diversi MnO <sub>x</sub> .....	65
Tabella 3.27 Risultati quantitativi analisi H <sub>2</sub> -TPR dei diversi Au-MnO <sub>x</sub> .....	66
Tabella 3.28 Risultati test catalitici di abbattimento del CO di tutti i campioni di fase MnO <sub>2</sub> .....	67

Tabella 3.29 Risultati dei test catalitici di abbattimento del CO di tutti i campioni di fase $Mn_2O_3$ .....	68
Tabella 3.30 Risultati dei test catalitici di abbattimento del CO dei vari Au- $MnO_x$ .....	69
Tabella 3.31 Risultati test catalitici di abbattimento dell'etilene di tutti i campioni di fase $MnO_2$ .....	71
Tabella 3.32 Risultati test catalitici di abbattimento dell'etilene di tutti i campioni di fase $Mn_2O_3$ .....	72
Tabella 3.33 Risultati dei test catalitici di abbattimento dell'etilene dei vari Au- $MnO_x$ ..	73
Tabella 3.34 Risultati test catalitici di abbattimento dell'propilene di tutti i campioni di fase $MnO_2$ .....	74
Tabella 3.35 Risultati test catalitici di abbattimento dell'propilene di tutti i campioni di fase $Mn_2O_3$ .....	75
Tabella 3.36 Risultati dei test catalitici di abbattimento dell'propilene dei vari Au- $MnO_x$ .....	76
Tabella 3.37 Risultati dei test catalitici di abbattimento del toluene dei vari Au- $MnO_x$ ..	77

# Lista delle Figure

Figura 1.1 Schematizzazione meccanismo smog fotochimico <sup>6</sup> , con modifiche.....	14
Figura 1.2 a) andamento delle emissioni in Europa dei cinque inquinanti più importanti, 1990-2021; b) Divisione emissioni per settore, in Europa nel 2021; c) Divisione emissioni per settore, in Europa dal 1990 al 2021, con modifiche <sup>14</sup> .....	18
Figura 1.3 Rappresentazione grafica del meccanismo di Mars Van Krevelen.....	24
Figura 1.4 Illustrazione schematica del processo di Nanocasting usando come template un materiale mesoporoso ordinato, con modifiche <sup>31</sup> .....	25
Figura 2.1 Schematizzazione metodica di sintesi a combustione solida (SCS) .....	27
Figura 2.2 Metodica di sintesi del template per sintesi via nanocasting .....	28
Figura 2.3 Metodica di sintesi del materiale catalitico via nanocasting .....	28
Figura 2.4 Metodica di deposizione nanoparticelle d'oro via <i>sol-immobilization</i> .....	28
Figura 2.5 Rappresentazione schematica set up dello strumento per fisirobimento di N <sub>2</sub> e immagine dello strumento utilizzato per questo specifico studio. <sup>41</sup> .....	30
Figura 2.6 Rappresentazione schematica funzionamento XRD <sup>41</sup> .....	31
Figura 2.7 Rappresentazione schematica di un diffrattometro <sup>41</sup> .....	31
Figura 2.8 Rappresentazione schematica dello spettroscopio ai raggi X <sup>41</sup> .....	32
Figura 2.9 Rappresentazioni schematiche di un microscopio ottico ed un elettronico <sup>41</sup> ...	33
Figura 2.10 Rappresentazione schematica del microscopio elettronico a scansione e dei segnali prodotti <sup>41</sup> .....	35
Figura 2.11 Sequenza di montaggio reattore per test catalitici.....	37
Figura 3.1 a) Isotherme di Langmuir per MnO <sub>2</sub> _comm b) Isotherme di Langmuir per MnO <sub>2</sub> _SCS.....	38
Figura 3.2 a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO <sub>2</sub> _NC b) Isotherme di Langmuir per Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	39
Figura 3.3 Isotherme di Langmuir per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	39
Figura 3.4 a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO <sub>2</sub> _comm1 b) Isotherme di Langmuir per Au-MnO <sub>2</sub> _comm2.....	40
Figura 3.5 a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO <sub>2</sub> _NC b) Isotherme di Langmuir metodo sil per Au-MnO <sub>2</sub> _comm2 .....	40
Figura 3.6 a) Isotherme di Langmuir per Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm b) Isotherme di Langmuir per Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	41
Figura 3.7 a) Isotherme di Langmuir per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm1 b) Isotherme di Langmuir per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm2 .....	41
Figura 3.8 a) Isotherme di Langmuir per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm1_sil b) Isotherme di Langmuir per Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _comm2_sil .....	42
Figura 3.9 Risultati analisi XRD per campioni, commerciali, di fase MnO <sub>2</sub> .....	43
Figura 3.10 Risultati analisi XRD per campioni, di sintesi di fase MnO <sub>2</sub> .....	44
Figura 3.11 Risultati analisi XRD per campioni, commerciali, di fase Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
Figura 3.12 Risultati analisi XRD per campioni, di sintesi, di fase Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
Figura 3.13 Immagini SEM di Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	47
Figura 3.14 Immagini SEM di Au-MnO <sub>2</sub> _SCS .....	48
Figura 3.15 Immagini SEM di Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	48
Figura 3.16 Immagini SEM di Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS .....	48
Figura 3.17 Immagini TEM ed EDX per il campione Au-MnO <sub>2</sub> _NC .....	49
Figura 3.18 Immagini TEM ed EDX per il campione Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	50

Figura 3.19 Immagini TEM ed EDX per il campione Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS.....	51
Figura 3.20 Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-MnO <sub>2</sub> _NC.....	51
Figura 3.21 Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS.....	52
Figura 3.22 Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	52
Figura 3.23 Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> commerciale .....	54
Figura 3.24 Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS.....	55
Figura 3.25 Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s di MnO <sub>2</sub> commerciale.....	56
Figura 3.26 Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s di MnO <sub>2</sub> _SCS .....	56
Figura 3.27 Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di MnO <sub>2</sub> _NC.....	57
Figura 3.28 Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s ed Au4f di Au-MnO <sub>2</sub> _SCS.....	58
Figura 3.29 Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s ed Au4f di Au-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SCS.....	59
Figura 3.30 Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s ed Au4f di Au-MnO <sub>2</sub> _NC.....	60
Figura 3.31 Profili di O <sub>2</sub> -TPD dei diversi MnO <sub>x</sub> .....	62
Figura 3.32 Profili di O <sub>2</sub> -TPD dei diversi Au-MnO <sub>x</sub> .....	63
Figura 3.33 Profili di H <sub>2</sub> -TPR dei diversi MnO <sub>x</sub> .....	64
Figura 3.34 Profili di H <sub>2</sub> -TPR dei diversi Au-MnO <sub>x</sub> .....	65
<b>Figura 3.35</b> Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO, tra tutte le fasi con supporto MnO <sub>2</sub> .....	67
Figura 3.36 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO, tra tutte le fasi con supporto Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Figura 3.37 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO dei vari Au-MnO <sub>x</sub> .....	69
Figura 3.38 Test sul CO con 30 e 10 mg di Au-MnO <sub>2</sub> _NC per cercare di chiudere la curva di conversione .....	70
Figura 3.39 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene, tra tutte le fasi con supporto MnO <sub>2</sub> .....	71
Figura 3.40 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene, tra tutte le fasi con supporto Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
Figura 3.41 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene dei vari Au-MnO <sub>x</sub> .....	73
Figura 3.42 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'propilene, tra tutte le fasi con supporto MnO <sub>2</sub> .....	74
Figura 3.43 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'propilene, tra tutte le fasi con supporto Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 3.44 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del propilene dei vari Au-MnO <sub>x</sub> .....	76
Figura 3.45 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del toluene dei vari Au-MnO <sub>x</sub> .....	77
Figura 3.46 Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con il CO.....	78
Figura 3.47 Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con l'etilene .....	79
Figura 3.48 Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con il propilene .....	79
Figura 3.49 Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con il toluene .....	80
Figura 3.50 Test di ciclici di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con il CO .....	81
Figura 3.51 Test ciclici di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con il propilene.....	82
Figura 3.52 Test ciclici di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con l'etilene .....	82
Figura 3.53 Test ciclici di Au-MnO <sub>2</sub> _NC con toluene .....	83

Figura 3.54 Grafici di relazione tra dimensione media delle nanoparticelle e rates di ossidazione superficiali e massiche..... 83



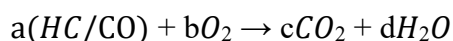
# Prefazione

I composti organici volatili (COV) sono un'ampia gamma di composti carboniosi, e costituiscono una delle principali fonti di inquinamento aereo, sia indoor, che outdoor. Queste sostanze sono prodotte ed utilizzate in grande scala nelle attività domestiche ed industriali. Sono molto presenti in solventi per la pulizia, nelle vernici, nelle colle e in innumerevoli prodotti di uso quotidiano (indoor). In aggiunta, essi derivano dal fumo di sigarette, dai vari processi di combustione e da emissioni dovute a solventi ad uso industriale (outdoor).

Studi scientifici hanno dimostrato in maniera specifica la capacità di queste sostanze di arrecare danno sia all'uomo che all'ambiente<sup>1-3</sup>. Se poi si pensa che, al giorno d'oggi, in Europa, mediamente, ogni persona passa in ambienti chiusi e confinati oltre il 90% della sua giornata, ed al fatto che la concentrazione di COV in ambienti indoor tende ad essere maggiore che all'esterno, si capisce come questo argomento meriti una particolare attenzione. A livello globale, l'organizzazione mondiale della sanità (OMS), ha stimato che, nel 2014, è circa 4.3 milioni il numero di morti premature al giorno, a causa della bassa qualità dell'aria indoor<sup>4</sup>.

Non è quindi sorprendente il fatto che, negli ultimi venti anni, l'attenzione riposta su questo genere di inquinanti è notevolmente aumentata. Sia sotto l'aspetto delle norme vigenti, che delle tecnologie utili all'abbattimento degli stessi. Come sottolinea l'OMS, però, ciò che è stato fatto fin ora non è sufficiente. Infatti, le leggi che regolano la qualità dell'aria indoor non sono ancora ben definite e le tecnologie di abbattimento tradizionali, spesso, utilizzano metodi di separazione e non di eliminazione. Portando ad una risoluzione del problema solo parziale, temporanea, e non totale.

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sull'eliminazione dei composti organici volatili e del monossido di carbonio, in ambienti chiusi e confinati, tramite ossidazione catalitica a medio-basse temperature, ottenendo molecole innocue come CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O.



Si è quindi studiato l'abbattimento di COV e CO in presenza del 21% di ossigeno e con una concentrazione massima di tali inquinanti circa pari agli attuali limiti di legge. I catalizzatori su cui ci si è concentrati sono ossidi di manganese, dal momento che numerose pubblicazioni fanno notare l'elevata capacità ossidativa che essi hanno nei confronti dei composti di nostro interesse, ed in particolare sulla loro funzionalizzazione con oro.

Nel primo capitolo si è descritto in modo generale il contesto applicativo, elencando le diverse problematiche che hanno dato motivo a questa ricerca, le norme vigenti e, successivamente, una panoramica su quello che è lo stato dell'arte di questo argomento, entrando più nello specifico dei materiali e tecniche da noi utilizzate.

Nel secondo capitolo sono riportate attività sperimentali svolte quali, metodologie di sintesi, tecniche di caratterizzazione svolte e test catalitici praticati.

Nel terzo capitolo sono descritti e discussi tutti i risultati ottenuti, da analisi di caratterizzazioni e test catalitici svolti, sui campioni sintetizzati

Nel quarto capitolo si traggono le conclusioni finali riguardanti il presente studio di tesi, e si discutono le più interessanti prospettive future per questo progetto.



# 1. Introduzione

## 1.1 Inquinamento atmosferico

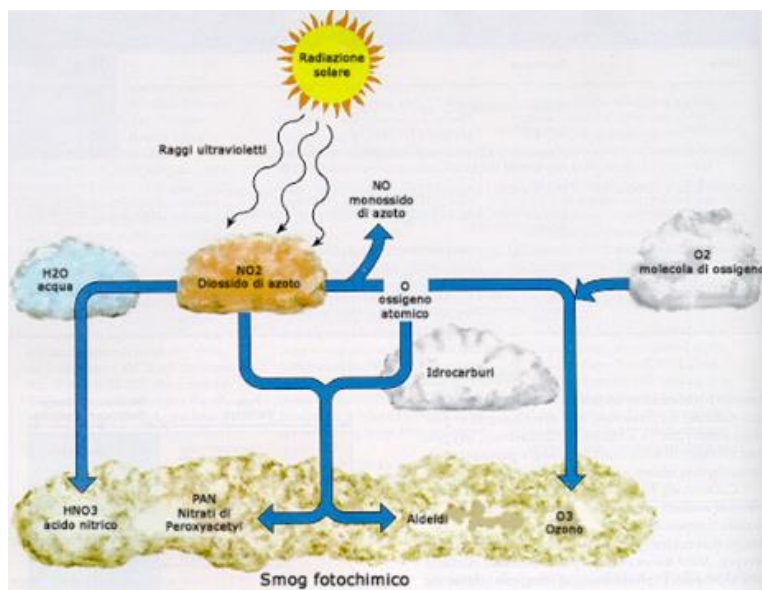
Al giorno d'oggi, risulta sempre maggiore l'attenzione posta alle problematiche di tipo ambientale collegate all'attività dell'uomo. In realtà queste hanno cominciato a svilupparsi in maniera concreta già in seguito alla rivoluzione industriale. Essa portò, infatti, ad un rapido accrescimento dell'urbanizzazione e dell'industrializzazione che, come conseguenza, ebbero un altrettanto rapido incremento della quantità e della varietà di sostanze emesse in atmosfera per via antropogenica.

L'inquinamento atmosferico comprende tutti gli elementi fisici, chimici e biologici che alterano la composizione naturale dell'atmosfera terrestre. Per identificare un elemento come inquinante, è necessario prima introdurre il concetto di contaminante, cioè un agente esterno al sistema di controllo che, una volta aggiunto, altera la composizione media di quest'ultimo. Quando il contaminante raggiunge una concentrazione tale da provocare danni all'ambiente o agli organismi che lo occupano, viene classificato come inquinante<sup>5</sup>.

L'inquinamento atmosferico può essere distinto in due categorie: quello di origine naturale e quello di origine antropica. Un'altra distinzione da fare, necessaria per comprendere a fondo il fenomeno, è quella tra inquinamento atmosferico diretto ed indiretto. Nel primo caso la molecola emessa e l'inquinante coincidono, nel secondo caso invece le specie inquinanti si formano a seguito di trasformazioni chimico-fisiche degli inquinanti primari (ovvero delle specie chimiche direttamente emesse in atmosfera dalle sorgenti) con la presenza dei componenti naturali dell'aria.

Lo smog fotochimico è una forma di inquinamento atmosferico indiretto, che vede come inquinanti primari proprio i COV, e gli ossidi di azoto, che reagiscono tra loro secondo un cammino di reazione catalizzato dalla radiazione solare<sup>6</sup>. Uno degli inquinanti, frutto di questa reazione è l'ozono. Questo gas, se posizionato nella troposfera, rappresenta un potente gas serra, dannoso per la salute di uomini, animali e vegetali.

Per questi motivi la sua concentrazione nell'aria è regolata da normative ambientali ben precise di cui si parlerà in seguito.



**Figura 1.1** Schematizzazione meccanismo smog fotochimico<sup>6</sup>, con modifiche

## 1.2 Composti organici volatili

I COV, tra tutti gli inquinanti, ricoprono un ruolo di protagonisti. Costituiscono infatti una delle principali fonti di inquinamento atmosferico outdoor e la principale fonte di inquinamento aereo indoor<sup>7-10</sup>. Essi sono definiti dalla direttiva europea 2004/42 come: “qualsiasi composto organico avente un punto di ebollizione iniziale pari o inferiore a 250 °C, misurato ad una pressione standard di 101,3 kPa”<sup>11</sup>.

Così come l’inquinamento atmosferico, anche i composti organici volatili possono essere divisi in due macrocategorie, biogenici ed antropogenici. I biogenici comprendono tutti quelli emessi da fonti naturali, come ad esempio i terpeni, contenuti negli oli essenziali presenti nei vegetali. Nel caso degli antropogenici, invece, l’emissione è collegata direttamente o indirettamente ad azioni svolte dall’uomo<sup>1</sup>.

Per quanto riguarda ambienti outdoor le principali fonti di rilascio sono, sia biogeniche, come ad esempio alcuni composti emessi dalle piante (soprattutto isoprene, monoterpeni e altri terpenoidi) e composti derivanti dalla decomposizione biologica della materia organica, che antropogeniche. Come gas di scarico dei veicoli (propano, butano, ecc.), emissioni di solventi ad uso industriale (benzene, toluene, ecc.) e, in forma minore, i fumi di combustioni di centrali termiche<sup>7-10</sup>.

Nei luoghi chiusi e confinati, invece, le fonti di emissione di COV sono prettamente antropogeniche e provengono dai prodotti per la pulizia, dai materiali da costruzione, dagli arredi, dai cosmetici, dai deodoranti, dagli insetticidi, dai dispositivi di riscaldamento, dal fumo di sigaretta, da stampanti e fotocopiatrici, da colle, vernici, adesivi e solventi vari<sup>7-10</sup>.

**Tabella 1.1** www.salute.gov.it, con modifiche

**COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (COV) PIÙ COMUNI E SORGENTI INDOOR**

<b>Classi di composti</b>	<b>Principali sostanze</b>	<b>Principale fonte indoor</b>
<i>Idrocarburi alifatici</i>	<i>Propano</i> <i>Butano</i> <i>Esano</i> <i>Limonene</i>	<i>Combustibili, detersivi, propellenti ad aerosol, refrigeranti, basi di profumi, aromatizzanti</i>
<i>Idrocarburi alogenati</i>	<i>Cloroformio</i> <i>Cloruro di metilene</i> <i>Pentaclorofenolo</i>	<i>Propellenti ad aerosol, pesticidi, refrigeranti, sgrassatori</i>
<i>Idrocarburi aromatici</i>	<i>Benzene</i> <i>Toluene</i> <i>Xilene</i>	<i>Vernici, pitture, colle, smalti, lacche, detersivi</i>
<i>Alcoli</i>	<i>Alcooletilico</i> <i>Alcool metilico</i>	<i>Detersivi per finestre, vernici, diluenti, adesivi, cosmetici</i>
<i>Aldeidi</i>	<i>Formaldeide</i> <i>Acetaldeide</i>	<i>Fungicidi, isolanti, germicidi, resine, disinfettanti, arredi a base di truciolato</i>

La natura dei COV, e l'effetto che questi hanno su essere umano ed ecosistema dipende fortemente dalla modalità e dalla fonte di emissione degli stessi. Alcuni, infatti, risultano innocui nei confronti dell'uomo (terpeni, acetato di etile e di butile, ecc.), mentre altri, come ad esempio benzene e formaldeide, sono stati classificati come cancerogeni. Le patologie possono spaziare dal disagio sensoriale ai gravi effetti a carico di organi ed apparati, in particolare a causa del sistema nervoso centrale. L'esposizione a tali composti può portare ad effetti acuti (a breve termine) sia cronici (a lungo termine). Nel primo caso si ha una sola esposizione e, a seconda della concentrazione, si possono presentare sintomi come irritazioni a naso, bocca e gola, mal di testa e asma. Nel caso, invece, che la somministrazione sia più lunga possono verificarsi effetti più gravi che variano a seconda del tipo di composto, come danni ai reni ed al fegato<sup>1-3</sup>.

Ampia è anche la gamma di conseguenze che questi composti hanno sull'ambiente: decadimento di piante, produzione di sostanze volatili altamente reattive che contribuiscono in modo significativo alla formazione dell'ozono troposferico, alla deposizione acida, alla formazione di aerosol organici, all'aumento del tasso di inquinamento e persino agli effetti sul cambiamento climatico. I COV sono classificati anche in base alla facilità con cui possono essere emessi. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) classifica i contaminanti organici indoor come segue: composti organici estremamente volatili (VVOCs: cloruro di metile, propano e butano), composti organici volatili (VOCs: esanoaldeide, formaldeide, alcool etilico, D-Limonene, alcool isopropilico, toluene e acetone), e composti organici semi-volatili (SVOCs: pesticidi). Più elevata è la volatilità, presumibilmente maggiore sarà il rilascio del composto nell'ambiente da vari prodotti<sup>1</sup>.

### **1.3 Monossido di carbonio**

Il monossido di carbonio (CO) è un inquinante gassoso, inodore ed incolore, emesso in genere dalla combustione incompleta di fonti fossili. Rappresenta uno dei principali inquinanti indoor, in questi ambienti la sua presenza è correlata in genere a fumo di sigaretta, stufe a gas o comunque alla presenza di bruciatori aventi combustibili contenenti carbonio. Tipicamente, nei luoghi chiusi, i livelli di CO non eccedono i 30 ppm. Questo può succedere nel caso in cui siano presenti stufe, bruciatori o caldaie molto vecchie, quindi con basse efficienze di combustione o mancata manutenzione. La concentrazione interna di monossido di carbonio può essere influenzata anche da infiltrazioni di inquinante prodotto da fonti esterne. Quindi anche la posizione del luogo preso in esame influenza la qualità dell'aria che avrà al suo interno. Ad esempio, essere in prossimità di strade molto trafficate può essere un fattore determinante sotto questo aspetto. L'esposizione al monossido di carbonio può provocare diversi effetti sulla salute, poiché interferisce con la capacità del sangue di trasportare l'ossigeno ai principali organi vitali attraverso una reazione con l'emoglobina presente nel sangue, formando la carbossiemoglobina. Questo impatta il funzionamento dei sistemi cardiovascolare, polmonare e nervoso. Tale impatto è principalmente determinato dalla concentrazione di monossido di carbonio, dalla durata dell'esposizione e dalle condizioni di salute degli individui esposti<sup>12</sup>.

### **1.4 Quadro normativo**

Dal momento in cui si è presa consapevolezza, sia delle quantità emesse, che dei rischi provocati dal prolungato contatto con certe sostanze, si è subito cominciato a prendere provvedimenti legislativi aventi lo scopo di imporre limiti di emissione alle industrie, ma anche limiti di rilascio nel tempo su prodotti finti e venduti al consumatore.

I primi atti legislativi a tutela della qualità dell'aria che respiriamo risalgono al 1955 dove, negli Stati Uniti è stato emanato il "Air Pollution Control Act", mentre nel Regno Unito nel 1956 il "Clean Air Act"<sup>13</sup>. Entrambe queste norme furono frutto di eventi acuti disastrosi che coinvolsero diverse città di entrambi gli stati, portando numerose morti, incalcolabili malattie ed enormi danni ambientali ad una società industriale ancora troppo giovane per poter capire quanto le emissioni antropomorfe fossero in grado di impattare sull'ecosistema che ci circonda. A seguito di queste prime catastrofi, la ricerca e la legislazione sulla tutela ambientale non hanno più smesso di evolversi e migliorarsi. Fissando limiti di accettabilità di inquinanti sempre più stringenti in modo da garantire un alto standard di qualità della vita, nonostante le sempre maggiori produzioni industriali, richieste di energia, beni servizi che la società fornisce al cittadino.

In Italia la prima norma sull'inquinamento atmosferico risale alla legge 615 del 1966, ma per avere limiti di emissione specifici per i COV bisogna attendere il 1990 (D.M. 12.7.1990, decreto attuativo del DPR 203/88). Conosciuta come Direttiva COV, la Direttiva 1999/13/CE dell'11 marzo 1999, proveniente dalla comunità europea, fu la prima norma dedicata esclusivamente alle emissioni di composti organici volatili. Entrata in vigore in Italia il 12 marzo 2004, attraverso il decreto ministeriale 44/2004. Attualmente, in Italia, i COV sono disciplinati dall'art. 275 del D.lgs. 152/2006. Le limitazioni alle emissioni di COV non sono in ogni caso

mutate, per cui, in buona sostanza, ancor oggi si applica quanto già disposto dal D.M. 44/04, fedele recepimento della Direttiva 1999/13/CE. Successivamente, tale direttiva è stata abrogata, ed integrata in una direttiva più generale sulle emissioni industriali inquinanti: Direttiva 2010/75/UE<sup>14</sup>.

I limiti nella normativa sui COV sono di varia natura. Sono previsti classici limiti al camino espressi in mg/Nm<sup>3</sup>; limiti per le emissioni diffuse, espressi in % rispetto all'input di solvente; limiti per le emissioni totali, espressi in % sull'input di solvente, in quantità di solvente per unità di prodotto, in quantità di solvente per unità di superficie verniciata, ecc. Per le sostanze più pericolose, come la formaldeide, i limiti in concentrazione sono legati al flusso di massa (in g/h).

**Tabella 1.2** Limiti industriali di emissione COV<sup>14</sup>

	<b>D.M. 12.7.1990</b>	<b>Direttiva 2010/75/UE</b>
<b>Limiti di concentrazione (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	300 – 600	20 – 150
<b>Limiti emissioni diffuse (%)</b>	/	3 – 45
<b>Limiti emissioni totali</b>	/	variano molto con il settore

Per quanto riguarda invece i limiti di concentrazione in atmosfera, e quindi nell'aria respirata dai cittadini, la norma europea vigente è la Direttiva 2008/50/CE<sup>14</sup>. Tale norma impone i limiti di COV nell'aria andando a regolare la massima concentrazione di ozono accettabile:

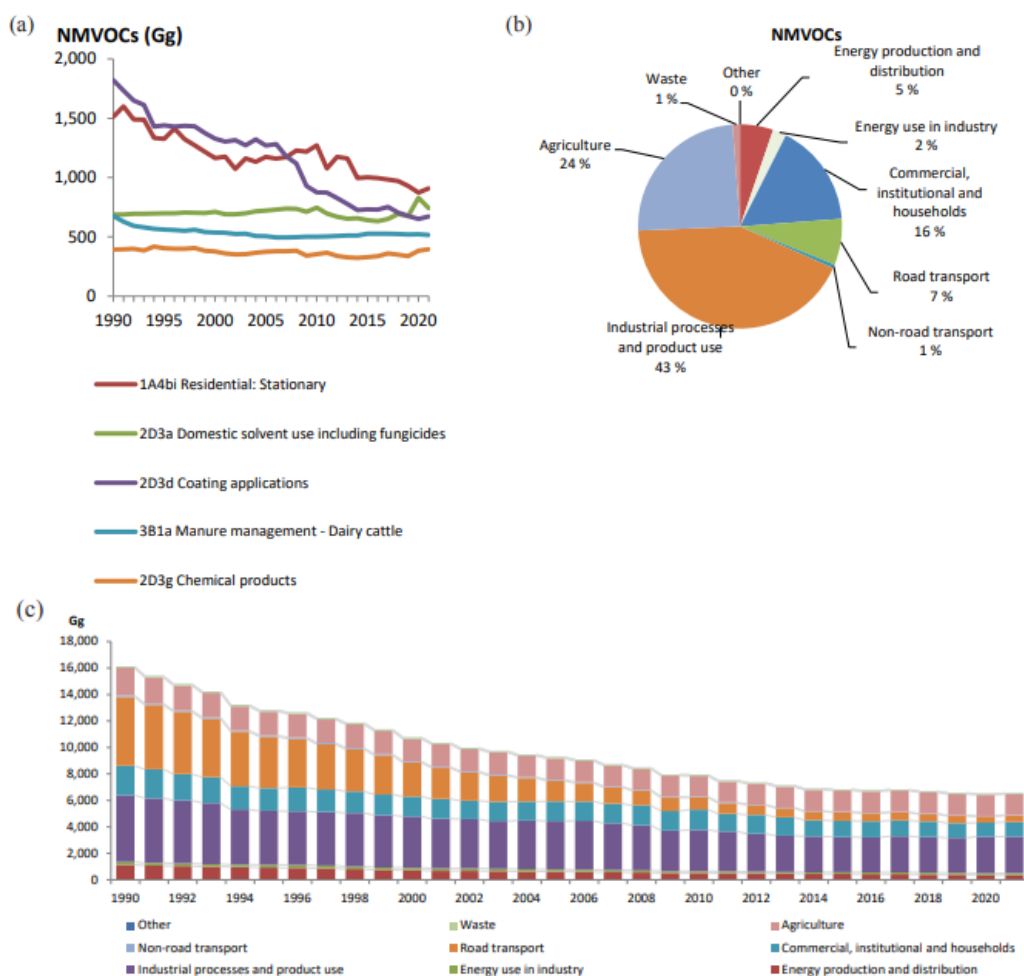
**Tabella 1.2** Limite concentrazione ozono in troposfera<sup>14</sup>, con modifiche

<b>Inquinante</b>	<b>Concentrazione (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Periodo di esposizione (h/giorno)</b>	<b>Massime eccedenze accettabili</b>
<b>Ozono</b>	120	Massimo 8	25 giorni su 3 anni

Molto importante è il protocollo di Gothenburg del 1999, che indicava gli obiettivi di riduzione percentuale di emissione dei principali inquinanti entro il 2020.

**Tabella 1.3** Riduzione emissioni dei principali inquinanti in Europa dal 2005 al 2021<sup>14</sup>, con modifiche

Inquinante	Emissioni EU-15 2021 (Gg)	Livelli emissioni EU-27 2005 (Gg)	Obiettivo riduzione rispetto al 2005	Differenza attuale
NO <sub>x</sub>	4,99	10,01	-40 %	-51 %
NMVOCs	6,08	8,81	-28 %	-31 %
SO <sub>x</sub>	1,39	7,01	-59 %	-80 %
NH <sub>3</sub>	3,34	3,79	-6 %	-12 %
PM <sub>2,5</sub>	1,33	1,84	-22 %	-28 %



**Figura 1.2** a) andamento delle emissioni in Europa dei cinque inquinanti più importanti, 1990-2021; b) Divisione emissioni per settore, in Europa nel 2021; c) Divisione emissioni per settore, in Europa dal 1990 al 2021, con modifiche<sup>14</sup>

Le normative fin ora citate, però, non riguardano il focus principale del presente studio di tesi. Esse, infatti regolano, le emissioni industriali e i limiti di tali inquinanti in atmosfera, quindi ambienti outdoor. L'unico aspetto delle normative precedentemente elencate, che ha effetto nel miglioramento della qualità dell'aria indoor, è quello che va a regolare le emissioni di COV da parte dei prodotti industriali messi in commercio, per quindi finire in case, uffici, scuole ecc.

Purtroppo, per quanto concerne gli ambienti indoor, l'inquinamento aereo è un problema poco conosciuto e preso in considerazione. Negli ambienti indoor, infatti, in particolare quelli senza un adeguato ricambio di aria, tendono ad accumularsi inquinanti, sia provenienti dall'esterno, che direttamente prodotti all'interno. Questo fa sì che si raggiungano concentrazioni di inquinante potenzialmente pericolose alla salute, specialmente considerando la notevole quantità di tempo che l'individuo tende a passare in ambienti chiusi e confinati, nell'attuale periodo storico. Nei paesi sviluppati, come ad esempio Europa e Stati Uniti, i cittadini passano oltre il 90% del loro tempo all'interno di edifici e veicoli. Secondo studi dell'OMS, questo porta, ogni anno, a circa quattro milioni di morti premature attribuibili alla bassa qualità dell'aria negli ambienti chiusi<sup>4</sup>.

Tra i vari tipi di luoghi al chiuso bisogna fare la distinzione tra ambienti lavorativi ed ambienti residenziali. Nei luoghi di lavoro esiste una normativa vigente che tutela la salute dei lavoratori, il D.lgs. 81/08<sup>15</sup>. In questo testo di legge sono approfondite tutte le modalità di monitoraggio e campionamento degli inquinanti, oltre che i vari limiti di esposizione dei lavoratori<sup>16</sup>.

Va ricordato come i valori di riferimento per gli ambienti confinati, sono più severi, rispetto ai corrispondenti valori in ambienti industriali (i cui riferimenti igienico-sanitari sono basati su una vita lavorativa di 8 ore al giorno per 5 giorni alla settimana e per un periodo massimo di 40 anni) in quanto sono intesi a:

- minimizzare i problemi di salute delle popolazioni più vulnerabili, come i giovani e gli anziani in cui l'esposizione può essere di 24 ore al giorno per 7 giorni alla settimana;
- promuovere il benessere, il comfort che si ripercuote anche sull'apprendimento (nel caso di istituti scolastici), di tutti gli occupanti dell'ambiente confinato<sup>16</sup>.

In questi luoghi confinati, privati e pubblici, non lavorativi, non esiste una vera e propria normativa vigente. In Italia si fa riferimento alla norma che regola l'inquinamento atmosferico esterno, definita dal D.lgs. n.155 del 13/08/2010, che recepisce la direttiva 2008/50/CE del parlamento europeo<sup>17</sup>.

L'unica precauzione specifica per gli spazi chiusi stabilita dalla legislazione italiana riguarda la formaldeide. Secondo la Circolare n. 57 del 22/06/1983 emanata dal Ministero della Sanità, è stato fissato un limite massimo di esposizione a questo inquinante a 0,1 parti per milione (ppm) negli ambienti destinati a vita e relax<sup>18</sup>.

Il più rilevante standard per testare i COV e la formaldeide per i prodotti da costruzione in Europa è rappresentata dalla ISO 16000 e la EN 717-11<sup>16-18</sup>.

- La ISO 16000-9:2006 specifica i metodi di test di un generico laboratorio per la determinazione del tasso di emissione di composti organici volatili dei prodotti per l'edilizia<sup>16-18</sup>.
- La EN 717-1 è usata per testare le emissioni di formaldeide per la classificazione E1 (mirate a determinare il rilascio di formaldeide per idrolisi con l'umidità dell'aria, allo stato stazionario). I prodotti con marcatura CE devono essere testati in accordo con tale standard. Il Decreto Ministeriale 10 ottobre 2008 fissa il limite di emissione pari a 0,1

ppm per tutti i pannelli a base di legno ed i manufatti con essi realizzati in ambienti di vita e soggiorno<sup>18</sup>.

A livello internazionale, invece, è di recente pubblicazione (2021) l'aggiornamento delle linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) inerenti alcuni inquinanti chimici comunemente presenti nell'aria degli ambienti indoor. Per gli inquinanti non presenti in queste ultime linee guida, si ricorre alle precedenti linee guida pubblicate dalla stessa organizzazione (2005)<sup>19</sup>.

**Tabella 1.4** Linee guida OMS sulla qualità dell'aria indoor (AQG)<sup>19</sup>, con modifiche.  
\*media dei valori massimi giornalieri di O<sub>3</sub> nei sei mesi consecutivi con la massima media giornaliera sui sei mesi

Inquinante	Periodo considerato	2005 air quality guideline	2021 AQG level
PM <sub>2,5</sub> , µg/m <sup>3</sup>	anno	10	5
	24 ore	25	15
PM <sub>10</sub> , µg/m <sup>3</sup>	anno	20	15
	24 ore	50	45
O <sub>3</sub> , µg/m <sup>3</sup>	Periodo di picco*	-	60
	8 ore	100	100
CO mg/m <sup>3</sup>	24 ore	-	4

Tra questi inquinanti, sono di nostro interesse l'ozono e il monossido di carbonio. Il primo poiché, nei bassi strati dell'atmosfera, l'ozono si forma conseguentemente all'avvenimento di una reazione chimica tra COV ed ossidi di azoto, foto-catalizzata da raggi UV provenienti dalla radiazione solare. Mentre il secondo, il monossido di carbonio, non è collegato ai COV, ma è comunque un inquinante molto diffuso e, in questo studio di tesi, si valuta anche il suo l'abbattimento da parte dei nostri catalizzatori.

## 1.5 Stato dell'arte

### 1.5.1 Abbattimento di composti organici volatili

Per quanto sia possibile cercare di ridurre l'utilizzo e la formazione di composti organici volatili, già nelle fasi di processo industriale, molto spesso non si è comunque in grado di scendere al di sotto dei limiti di legge. Per questo motivo si sono sviluppate negli anni diverse tecnologie aventi lo scopo di abbattere questo tipo di inquinante, in seguito alla sua emissione. I metodi tradizionali, quindi già ampiamente studiati ed ottimizzati, sono:

- Incenerimento termico
- Condensazione
- Degradazione biologica
- Assorbimento liquido
- Adsorbimento solido

Tutte queste tecniche sopra elencate, purtroppo, hanno delle notevoli limitazioni che fanno sì che quello dei COV in atmosfera sia una problematica ancora molto accesa.

Innanzitutto, queste tecniche possono essere suddivise in distruttive (incenerimento termico, degradazione biologica) e non distruttive (condensazione, assorbimento). Le prime hanno il vantaggio di non dover ritrattare in un secondo momento l'inquinante, ma hanno costi operativi e rischi di sicurezza maggiori. Le seconde, invece, hanno il vantaggio del riutilizzo, economicità ed alta efficienza ma lavorano bene solo con basse concentrazioni di inquinante e non lo eliminano del tutto<sup>20</sup>. Ad esempio, quelle di assorbimento, sono tecniche che non risolvono totalmente il problema, visto che spostano l'inquinante da un mezzo ad un altro. Così facendo ci troveremo a dover comunque smaltire le nostre sostanze inquinanti in un secondo momento. L'assorbimento liquido, inoltre, prevede l'utilizzo di solventi che, oltre a dover essere rigenerati, possono già di per sé essere considerati una minaccia per l'ambiente. Nell'adsorbimento solido, che può essere sia chimico che fisico, abbiamo la controindicazione del costo dei materiali adsorbenti in relazione alla frequenza di rigenerazione degli stessi. Inoltre, questa tecnologia funziona bene solo con correnti molto diluite<sup>21</sup>. Nella condensazione, così come nella degradazione biologica, abbiamo invece alti costi operativi. Per la condensazione, infatti, dobbiamo lavorare a basse T ed alte P. Ciò implica anche l'utilizzo di un materiale refrigerante che deve a sua volta essere smaltito. Nella degradazione biologica gli alti costi sono dovuti più alle frequenti e costose manutenzioni<sup>22</sup>. L'incenerimento termico è una delle tecniche più semplici e diffuse, ma anche questa possiede svantaggi non trascurabili, come ad esempio le alte T di cui necessita e la bassa selettività che la caratterizza. Le alte T di esercizio si riflettono nei costi operativi, mentre la bassa selettività fa sì che ci sia il rischio di andare a creare sostanze ancora più dannose di quelle che si volevano eliminare<sup>6-9</sup>.

Oltre all'ossidazione catalitica a bassa temperatura esistono altre tecniche emergenti che permettono di lavorare a basse temperature. Una di queste è il Plasma Non Termico (NTP). Questa tecnica consiste nel sottoporre un gas ad un intenso campo elettrico. Questo fa sì che gli elettroni del gas si trovino a temperature molto più alte rispetto a protoni e neutroni del gas stesso. Il principio del plasma a bassa temperatura si basa sulla presenza di elettroni ad alta energia, fortemente reattivi, che causano numerosi processi chimici e fisici come l'ossidazione, l'eccitazione di atomi e molecole, la produzione di radicali liberi molto reattivi (O•, OH•). Queste specie sono molto attive nell'ossidazione di molecole organiche inquinanti come i COV. Questa tecnica ha il grande svantaggio che, se usata da sola, possiede una bassa selettività di ossidazione a CO<sub>2</sub> (prodotto innocuo), portando quindi alla formazione di sottoprodotti indesiderati potenzialmente più dannosi della molecola che si voleva eliminare<sup>23</sup>. Studi molto recenti si sono sviluppati con lo scopo di accoppiare quest'ultima tecnica con materiale catalitico, in modo da inibire la limitazione principale alla sua applicabilità, cioè la bassa selettività.

Un'altra tecnica, ancora in fase di studio ed ottimizzazione è la fotocatalisi. Essa sfrutta la capacità di determinati materiali, semiconduttori, di sfruttare l'ampiezza della propria banda di valenza in modo da facilitare il trasferimento di elettroni tra due specie. Questa proprietà può essere sfruttata quando il materiale semiconduttore è irradiato da raggi UV. Le limitazioni di questa tecnica, invece, consistono sia nel trovare il materiale con la banda di valenza appropriata all'avvenimento della reazione (TiO<sub>2</sub> il più comune), e sia nei maggiori costi di investimento che essa richiede, soprattutto per quanto riguarda le lampade UV necessarie e la loro manutenzione<sup>24</sup>.

## 1.5.2 Abbattimento di CO

Le modalità di abbattimento del monossido di carbonio sono sostanzialmente due<sup>25</sup>:

- Ossidazione termica
- Ossidazione catalitica

In questo studio di tesi ci si concentrerà sulla seconda, che a differenza della prima, richiede input energetici molto più bassi. Ciò accade grazie al fatto che le temperature da raggiungere per ossidare CO a CO<sub>2</sub> in presenza di un adeguato catalizzatore sono decisamente più basse. Andremo quindi a valutare l'attività dei nostri catalizzatori ad ossidi di manganese anche verso questa sostanza.

## 1.5.3 Catalisi

Per catalisi si intende l'utilizzo di una determinata sostanza allo scopo di aumentare la velocità di una data reazione chimica, favorendo la sua cinetica. Questo è possibile poiché, in seguito all'interazione di uno o più reagenti con il composto catalitico, la reazione potrà seguire un meccanismo alternativo caratterizzato da una energia di attivazione minore di quella necessaria in assenza di catalizzatore.

Caratteristica fondamentale di un catalizzatore è che esso non partecipi effettivamente alla reazione, ma vada semplicemente ad interagire in modo reversibile con i reagenti. Rimanendo quindi immutato una volta che l'interazione sarà completata, e si sarà verificato il desorbimento dei prodotti dalla superficie catalitica.

Si definisce l'attività di un catalizzatore come:  $r = \frac{n}{t * Q}$

- n = moli di reagente convertite
- t = tempo
- Q = massa o volume di catalizzatore

E' definita selettività di un catalizzatore:  $s = \frac{\text{velocità di formazione prodotto desiderato}}{\text{velocità di formazione di tutti i prodotti}}$

Altri fattori discriminanti per la scelta di un determinato catalizzatore sono il suo costo, la stabilità e l'inclinazione alla disattivazione per un determinato processo.

## 1.5.4 Ossidazione catalitica

L'ossidazione catalitica è una tecnologia che può essere utilizzata per l'abbattimento di inquinanti organici, è ancora in fase di studio ed ottimizzazione, ma possiede l'aspirazione di riuscire a combinare gli aspetti positivi delle tecniche convenzionali, meno sofisticate, trattate in precedenza. Tramite l'utilizzo del materiale catalitico si riesce, infatti, ad eliminare la sostanza inquinante con una alta selettività ed ottenere molecole innocue come anidride carbonica ed acqua. Inoltre, sempre grazie alla catalisi, l'ossidazione può avvenire a temperature relativamente basse<sup>26</sup>. Questo è un fattore molto importante per la sostenibilità del processo, sia economica che ambientale. Tutto ciò sarà reso possibile se il catalizzatore viene studiato e preparato in modo da essere efficiente verso le molecole di interesse. Ed è proprio su questo aspetto che gli sforzi di ricerca si concentrano maggiormente, poiché i meccanismi di

reazione che avvengono sulla superficie dei catalizzatori sono estremamente complessi e diversificati. Questi possono cambiare notevolmente, per esempio, al variare della struttura cristallina di uno stesso composto catalitico.

Obiettivo di questo studio è di sintetizzare ossidi di manganese, per poi testarli su molecole sonda come etilene, propilene e monossido di carbonio. Oltre a questo, importantissima è la fase di caratterizzazione dei catalizzatori. Poiché ci permette di comprendere la natura dei risultati ottenuti nella fase di test, in modo da acquisire consapevolezza sulla modalità in cui il nostro materiale riesca ad ossidare gli inquinanti. In questo modo sarà possibile, successivamente, cercare di ottimizzare il processo andando ad accentuare quelle caratteristiche del materiale che si è capito favorire l'ossidazione completa dell'inquinante.

La resistenza di un composto organico ad essere ossidato aumenta con l'accorciarsi della catena carboniosa e al diminuire delle sue insaturazioni. Se il composto organico è alogenato, e più nello specifico clorurato (CVOC), aumenta a sua volta la difficoltà di ossidazione dello stesso<sup>27</sup>. In genere, i catalizzatori solidi possono essere di due tipi:

- Metalli nobili dispersi su supporto strutturato
- Ossidi di metalli di transizione

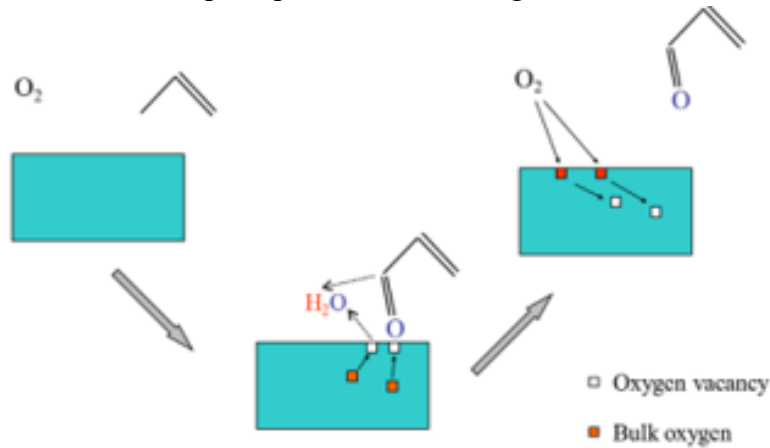
I primi sono caratterizzati da una alta attività, ma anche elevato costo e suscettibilità all'avvelenamento. Gli ossidi di metalli di transizione, invece, sono materiali poco costosi, facili da reperire e maggiormente stabili e resistenti all'avvelenamento. Queste caratteristiche li rendono molto interessanti per questo genere di applicazione, nonostante essi siano generalmente meno attivi dei metalli nobili. Gli attuali studi di ricerca, ed anche questo lavoro di tesi, si concentrano proprio sul trovare metodiche di sintesi di ossidi di metalli di transizione che forniscano al materiale le giuste caratteristiche per una sufficiente attività, a temperature il più basse possibile<sup>28</sup>. In particolare, in questo studio, si è andati anche a valutare l'aumento di attività catalitica in seguito alla dispersione di una fase attiva (Au) su varie fasi cristalline di ossidi di manganese.

L'obiettivo finale, sicuramente non facile da raggiungere, è quello di riuscire ad abbattere i composti organici volatili a temperatura ambiente, senza il supplemento di fonti energetiche esterne.

### 1.5.5 Ossidi di Manganese

Tra i vari metalli di transizione, gli ossidi di manganese, oltre ad essere tra i metalli più abbondanti sulla terra e meno costosi, risultano essere delle specie particolarmente interessanti nell'ossidazione di COV. Questo grazie alle loro buone proprietà fisiche e chimiche, come stabilità alle alte temperature, bassa tossicità ed elevata attività di degradazione dei composti organici volatili ad anidride carbonica ed acqua<sup>29</sup>. Ciò è giustificato dal fatto che questo genere di reazione catalitica segue il modello di Mars Van Krevelen (MVK). Tale meccanismo di reazione, detto anche meccanismo redox, prevede che l'ossidazione avvenga grazie ad ossigeni superficiali che vanno ad ossidare la molecola di inquinante, generando una vacanza anionica.

Affinché possa verificarsi tale vacanza sulla superficie del catalizzatore, è indispensabile che gli elementi legati all'ossigeno siano in grado di variare il proprio stato di ossidazione, in questo caso di diminuirlo, al fine di ridursi. Successivamente la vacanza anionica verrà rigenerata da ossigeni di bulk, che si spostano in superficie lasciando una vacanza di bulk. Per questo motivo la mobilità degli ossigeni di bulk è una componente fondamentale per l'attività del catalizzatore. La vacanza anionica di bulk sarà poi ripristinata dall'ossigeno atmosferico<sup>30</sup>.



**Figura 1.3** Rappresentazione grafica del meccanismo di Mars Van Krevelen

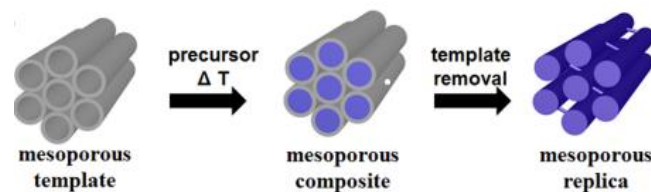
Catalizzatori di bulk, come gli ossidi di manganese, possono essere sintetizzati in diversi modi. Alcune delle tecniche più comuni sono:

- Co-precipitazione
- Nanocasting (NC)
- Sintesi a combustione solida (SCS)

Le ultime due sono quelle prese in considerazione nel presente caso di studio al fine di produrre ossidi di manganese ad alta area superficiale, che successivamente dovranno essere testati riguardo l'abbattimento degli inquinanti di nostro interesse.

Il metodo SCS è quello più rapido e sostenibile, poiché non prevede l'utilizzo né di solventi e né di elevati consumi energetici. Inoltre, esso prevede pochi passaggi, dalla breve durata. D'altro canto, però, questo processo non permette di ottenere aree superficiali elevatissime, e né di avere un controllo sulla forma e dimensione delle porosità.

La tecnica di nanocasting, invece, è una tecnica più sofisticata, che richiede l'utilizzo di solventi e la cui durata si aggira sui 2-3 giorni. Ciò accade poiché la metodica prevede che prima venga sintetizzato un composto, chiamato templante, che ha una elevata superficie specifica, ed una ordinata forma e dimensione dei pori, sui cui poi si va a depositare uno strato del nostro catalizzatore. Successivamente, nelle fasi di calcinazione e di lavaggio si porta via lo scheletro formato dal templante in modo da lasciare il nostro catalizzatore "bloccato" nella morfologia desiderata<sup>31</sup>.



**Figura 1.4** Illustrazione schematica del processo di Nanocasting usando come templante un materiale mesoporoso ordinato, con modifiche <sup>31</sup>

Questo metodo, sicuramente più dispendioso, permette di ottenere aree superficiali notevolmente più grandi, e con una distribuzione porosimetrica molto più omogenea.

Diverse metodiche di sintesi possono portare a risultati profondamenti diversi. Anche se l'ossido che si ottiene (fase) è lo stesso, il che dipende principalmente dalla temperatura di calcinazione, le sue caratteristiche saranno differenti. Potranno variare le diverse configurazioni di una stessa fase ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), ma anche caratteristiche come area superficiale, grandezza e forma delle porosità.

Proprio grazie ai diversi stati di ossidazione che il manganese può assumere (II, III, IV), sono diverse le fasi cristalline che si possono formare:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  ed  $Mn_3O_4$ . Infatti, nel caso dei metalli di transizione, e di meccanismo MVK, l'attività catalitica del materiale è strettamente legata alle sue capacità redox. Numerosi studi sono stati praticati per capire quale delle fasi sia più attiva verso l'ossidazione di COV, e molti di questi osservano che la fase più attiva è quella più ossidata  $MnO_2$  ( $Mn^{4+}$ )<sup>29</sup>. Allo stesso tempo, però, altri studi fanno notare come sia molto importante la compresenza degli ioni  $Mn^{3+}$ . La presenza contemporanea delle due fasi cristalline aiuta la creazione di difettività nel materiale, indebolisce i legami metallo – ossigeno, aumentando la mobilità di questi ultimi. Uno studio volto a valutare la diversa capacità ossidativa di ossidi di manganese, ottenuti tramite agenti precipitanti diversi, nei confronti del toluene, si è potuto osservare che un più alto rapporto  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  sulla superficie del catalizzatore determina anche un più alto rapporto tra gli ossigeni adsorbiti ( $O_{ads}$ ) su ossigeni di bulk ( $O_{latt}$ ). Maggiore è la quantità degli ossigeni adsorbiti, cioè debolmente legati alla superficie del catalizzatore, maggiore sarà la capacità redox dello stesso. Questo porta quindi ad una alta frequenza di vacanze anioniche generate, e quindi anche ad una elevata attività catalitica<sup>32</sup>. Ovviamente anche l'abbondanza degli ossigeni di bulk, e la loro mobilità sono fondamentali, poiché vanno a rigenerare i siti attivi una volta avvenuta la reazione.

### 1.5.6 Funzionalizzazione dei supporti ( $MnO_x$ ) con la fase (Au)

Sulla base di studi presenti in letteratura, è noto come l'oro, comunemente conosciuto come sostanza inerte, se ridotto a nanoparticelle formate da cluster di pochi nanometri (1-15 nm) e disperso su un supporto ad alta area superficiale sviluppi una spiccata attività catalitica nei confronti delle reazioni di ossidazione<sup>33</sup>. Tale aumento dell'attività catalitica è giustificato del fatto che la presenza di nanoparticelle di oro favorisce la riduzione del supporto, indebolendo il legame tra ossigeno e metallo, aumentando quindi la mobilità degli ossigeni di reticolo ed aumentando di conseguenza la cinetica di reazione che segue un meccanismo del tipo Mars Van Krevelen<sup>34</sup>. A conferma di questa teoria c'è il fatto che l'interazione positiva tra nanoparticelle di oro ed il supporto su cui sono depositate, è molto più pronunciata su supporti riducibili ( $MnO_x$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ , ecc.) che su supporti non riducibili ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc.)<sup>35</sup>.

Un ulteriore ragione per cui l'oro, ben disperso sulla superficie catalitica, migliora la capacità di ossidare determinate molecole è che, come nel caso del CO, riesce a favorire anche

l'adsorbimento del monossido di carbonio sulla superficie del catalizzatore stesso<sup>35</sup>. Aumentando quindi la probabilità di avere un percorso di reazione efficace. Si è inoltre notato che si, minore è il diametro delle nanoparticelle di oro, e maggiore sarà l'aumento dell'attività catalitica del sistema, ma anche che fondamentale è l'interazione tra queste ed il supporto. Ad esempio, nello studio qui citato<sup>35</sup>, si osserva come nanoparticelle di diametro maggiore disperse su  $\text{MnO}_2$ , abbiano maggiore effetto sull'attività catalitica verso CO che nanoparticelle di diametro minore depositate su  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

## 2. Materiali e metodi

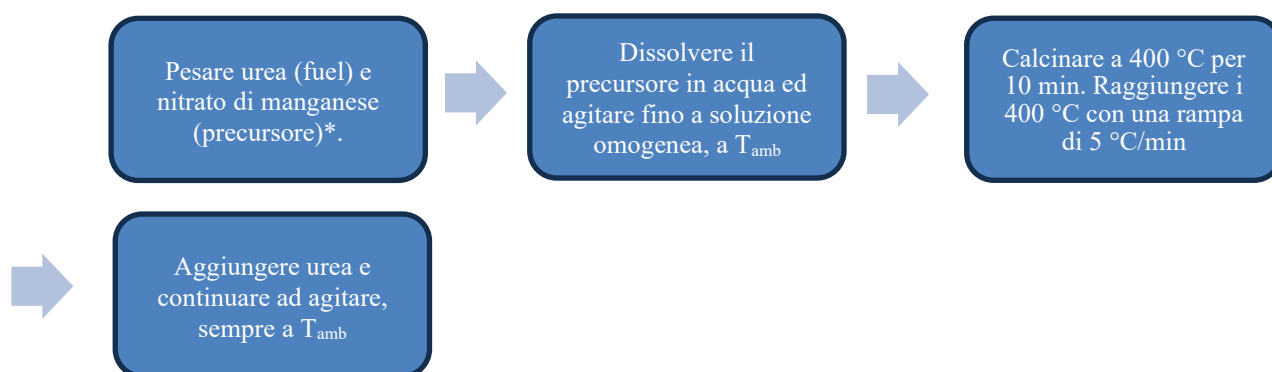
Nel presente studio di tesi si è andati a studiare l'attività di due diverse fasi cristalline del manganese,  $\text{MnO}_2$  ed  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , rispetto l'ossidazione di monossido di carbonio, etilene e propilene. Inizialmente si sono sintetizzati i due catalizzatori con la metodica più veloce, economica e sostenibile quale l'SCS. Successivamente, una volta determinata la fase più attiva delle due, si è andati a sintetizzare la stessa anche con una metodica più complessa, che però garantisce l'ottenimento di una area superficiale maggiore, più adatta alla successiva funzionalizzazione con oro, che si è andati a praticare. Questo metodo di sintesi, chiamato nanocasting, risulta più dispendioso sia a livello economico che in termini di tempo.

### 2.1 Sintesi dei catalizzatori

Di seguito sono riportate, in figura 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, le metodiche seguite per le sintesi dei vari materiali catalitici.

Via SCS<sup>36,37</sup>:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

#### ○ Sintesi del catalizzatore

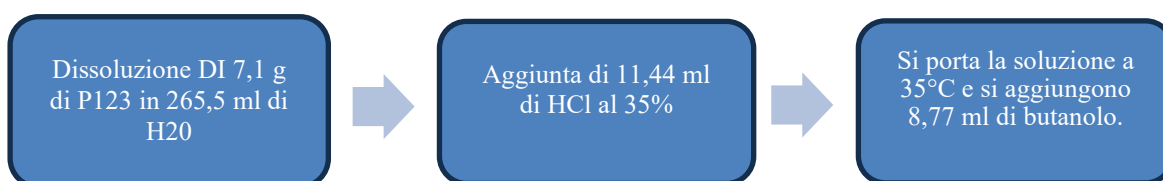


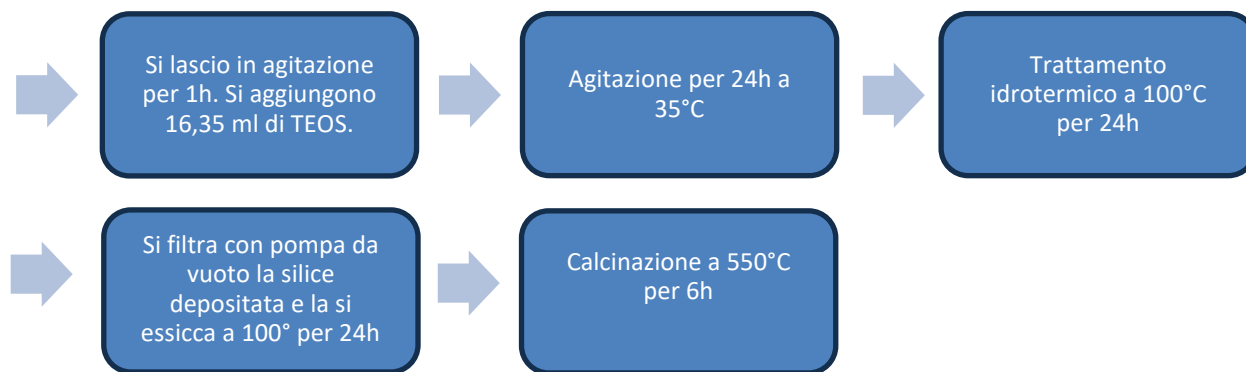
**Figura 2.1** Schematizzazione metodica di sintesi a combustione solida (SCS)

Nel caso della sintesi di  $\text{MnO}_2$  il rapporto fuel su precursore è sottostechimetrico, mentre nel caso della fase cristallina  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  è stechiometrico.

Via Nanocasting<sup>31</sup>:  $\text{MnO}_2$

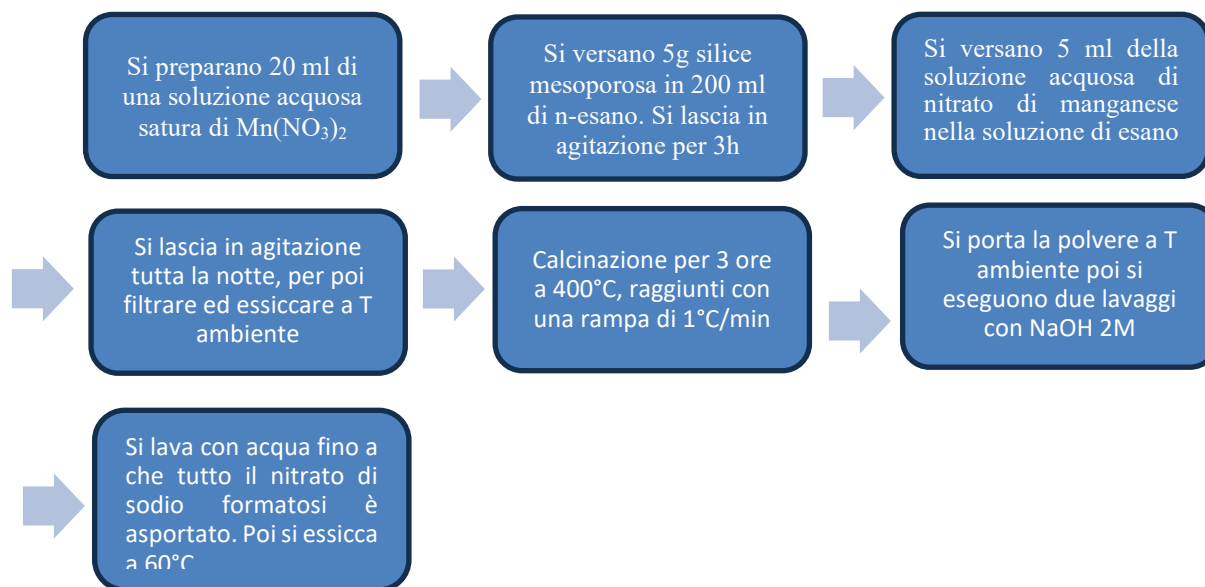
#### ○ Sintesi del templante: KIT-6





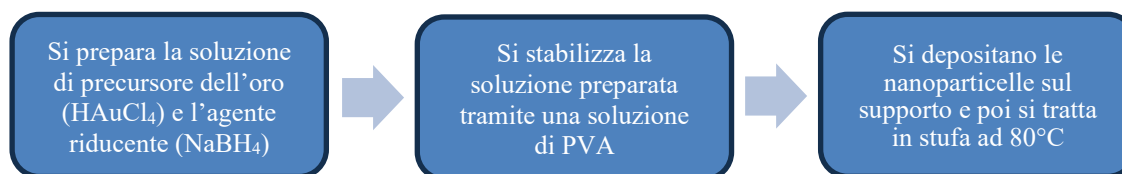
**Figura 2.2** Metodica di sintesi del template per sintesi via nanocasting

o Sintesi del catalizzatore:  $MnO_2$



**Figura 2.3** Metodica di sintesi del materiale catalitico via nanocasting

## 2.2 Deposizione fase attiva (Au)



**Figura 2.4** Metodica di deposizione nanoparticelle d'oro via *sol-immobilization*

## 2.3 Tecniche di caratterizzazione

### 2.3.1 Fisisorbimento di Azoto a -196°C

- **Principio di funzionamento**

Il fisisorbimento di N<sub>2</sub> a -196°C è una tecnica di caratterizzazione utile a conoscere alcune caratteristiche fisiche molto importanti del materiale studiato, quali area superficiale, la distribuzione delle porosità e, con maggiore approssimazione, la forma di queste ultime. Il principio su cui si basa la tecnica è fondato sul fatto che, maggiore è l'area superficiale di un materiale, maggiore sarà la sua capacità di adsorbire fisicamente (fisisorbire) le molecole del gas adsorbente. Nel nostro caso, il gas sonda, è l'azoto poiché ha una dimensione compatibile alla grandezza delle porosità che ci aspettiamo comporre il nostro materiale. Se usassimo una molecola più grande, questa potrebbe avere problemi di diffusione all'interno dei mesopori, e di conseguenza determineremmo un'area superficiale molto più bassa di quella reale<sup>38</sup>.

L'analisi consiste in due fasi, la prima quella in cui viene inviato il gas sonda alla sua temperatura di ebollizione sulla superficie del catalizzatore, aumentando la sua pressione parziale fino ad un valore unitario, di modo che esso venga adsorbito. Successivamente avviene la fase di desorbimento in cui la pressione parziale del gas viene pian piano diminuita in modo che esso venga desorbito. In base a quanto gas viene adsorbito come *monolayer* sulla superficie del catalizzatore, è possibile risalire all'area superficiale del materiale catalitico analizzato. La quantità di gas adsorbito come *monolayer* può essere determinata tramite il metodo di elaborazione che si è utilizzato è il metodo B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller). Tale metodo è in grado di capire quanto gas si è adsorbito come primo strato, che è l'unico di interesse, in base al calore di adsorbimento che sarà diverso per una interazione N<sub>2</sub>-catalizzatore o interazione N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub><sup>39</sup>.

$$V = Vm \frac{C(p/p^0)}{[1-(p/p^0)][1+(C-1)(p/p^0)]} \longrightarrow \frac{P}{V(P-P^0)} = \frac{1}{Vm * C} + \frac{(C-1)}{Vm * C} * \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (2.1)$$

Nell'equazione 1.1 l'unica incognita è  $Vm$  (volume adsorbito come monolayer).

$V$  è il volume totale del gas sonda adsorbito dal catalizzatore,  $p/p^0$  è la pressione parziale del gas adsorbente e  $C$  è una costante del metodo.

Riformulando l'equazione si osserva che rappresenta una retta, e procedendo graficamente si può risalire al valore di  $Vm$ . Dai dati forniti da questa analisi si possono tracciare le isoterme di adsorbimento di Langmuir riferite al monolayer, e da queste ricavare le informazioni riguardanti distribuzione porosimetria e forma dei pori<sup>40</sup>.

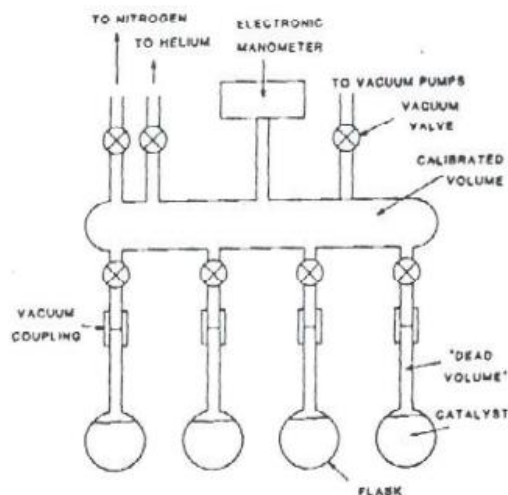
La distribuzione porosimetria viene invece calcolata grazie all'implementazione dell'equazione di Kelvin (eq. 2.2) che descrive il fenomeno della condensazione capillare.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2\gamma Vm}{rRT} \quad (2.2)$$

Dove:  $p$  è la pressione a cui osserviamo la condensazione del e  $p^0$  è la sua pressione di vapore,  $r$  è il raggio del capillare di condensazione,  $\gamma$  è la tensione superficiale del liquido e  $Vm$  il suo volume molare,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura. Più i pori sono piccoli, più il gas condenserà "in anticipo", cioè prima che la  $p/p^0$  sia uguale ad uno. Il metodo utilizzato per l'elaborazione dei dati della distribuzione porosimetria è il BJH (Barett – Joyner – Halenda)<sup>41</sup>.

La forma dei pori viene valutata in base alla facilità con cui le molecole di azoto desorbono dal materiale stesso, quindi esaminando l'isteresi osservata nella fase di desorbimento dell'isoterma di Langmuir.

- **Apparato sperimentale**



**Figura 2.5** Rappresentazione schematica set up dello strumento per fisiorbimento di N<sub>2</sub> e immagine dello strumento utilizzato per questo specifico studio.<sup>41</sup>

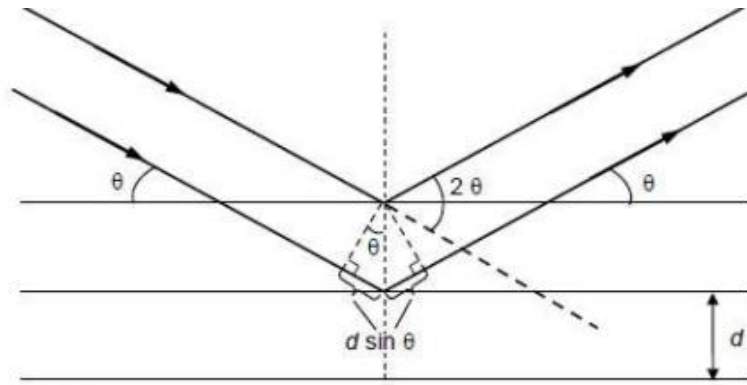
### 2.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

- **Principio di funzionamento**

La diffrazione ai raggi X è una tecnica di caratterizzazione molto utilizzata, che coinvolge tutto il campione, ed applicabile a tutti i materiali cristallini. Può essere quindi utilizzata per capire di fronte a che composto ci troviamo, ma non solo. Nel caso in cui si conosce già la natura di un determinato materiale, grazie a questa tecnica, si può scendere più nello specifico fino a capire esattamente quale delle molteplici possibili configurazioni cristallografiche (fase) è stata assunta dal nostro composto.

Ciò è reso possibile dal fatto che, ogni materiale cristallino, avendo un proprio ed unico reticolo, avrà anche una proprio ed unico modo di diffrarre la radiazione incedente. Grazie quindi al diffrattogramma risultate è possibile identificare con precisione il composto analizzato. L'equazione che mette in relazione l'angolo di diffrazione dei raggi x e le distanze interplanari del reticolo cristallino è la legge di Bragg (eq. 2.3)<sup>42</sup>:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$



**Figura 2.6** Rappresentazione schematica funzionamento XRD<sup>41</sup>

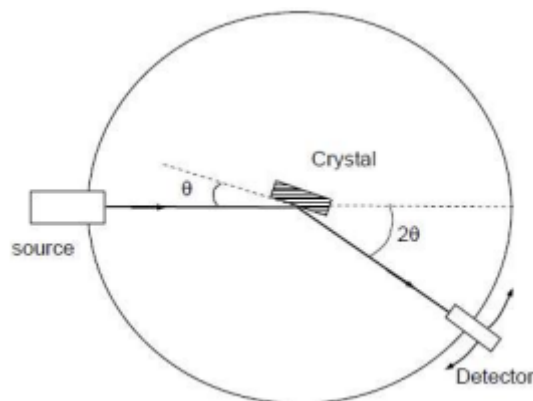
Identificare con esattezza la fase cristallina di un materiale risulta particolarmente interessante nell'ambito della catalisi poiché l'attività di un catalizzatore, rispetto ad una determinata reazione, varia al variare dei piani cristallini preferenzialmente esposti dal materiale. Ad esempio, gli ossidi di manganese possono esistere sotto forma di diverse fasi ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)<sup>43</sup>.

Oltre che a riconoscere la fase, o il mix di fasi, che compone un dato campione, l'analisi XRD può essere utile a determinare la dimensione dei cristalliti dello stesso. Quest'ultima viene ricavata grazie all'equazione di Scherer (eq. 2.4), che mette in relazione la larghezza dei picchi del diffrattogramma a metà altezza (FWHM), con la dimensione del cristallita ( $D$ ).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (2.4)$$

Dove  $K$  è una costante, di solito circa uguale ad uno,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente e  $\theta$  l'angolo di incidenza della stessa. Il parametro  $D$  è anch'esso molto importante in catalisi poiché, più il cristallita elementare è piccolo, maggiore sarà la densità dei difetti di reticolo che compongono il materiale. I difetti superficiali e di bulk di un materiale catalitico sono fondamentali per la formazione di siti attivi, vacanze anioniche e anche alla mobilità degli ossigeni di bulk<sup>44</sup>.

- **Apparato sperimentale**



**Figura 2.7** Rappresentazione schematica di un diffrattometro<sup>41</sup>

### 2.3.3 Spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS)

- **Principio di funzionamento**

La spettroscopia fotoelettronica ai raggi X è una tecnica di caratterizzazione superficiale utile a comprendere quali sono gli elementi presenti nella parte esterna del catalizzatore, i loro stati di ossidazione ed i legami chimici in cui sono coinvolti.

Il risultato dell'analisi consiste in uno spettro, sul quale vengono riportati picchi corrispondenti ad un determinato elemento, nelle diverse configurazioni in cui esso può essere presente. Legato, o non legato, ad altri atomi, quindi in forma ossidata o in forma ridotta<sup>45</sup>.

Essa è in grado di fornire informazione sia qualitative che quantitative, poiché esiste correlazione tra l'area del picco corrispondente ad una determinata specie chimica, e la sua concentrazione.

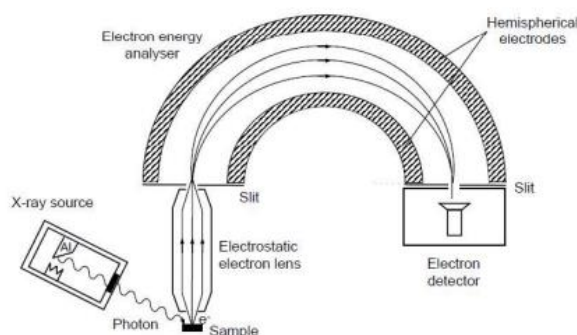
Il principio di tale tecnica si basa sul fatto che, nel momento in cui il fotone con frequenza dei raggi X viene sparato sulla superficie del catalizzatore, fornisce energia ad uno o più elettroni della specie colpita, che quindi vengono espulsi. Misurando l'energia cinetica dell'elettrone espulso si può risalire da quale elemento l'elettrone proviene. Questo perché l'energia cinetica dell'elettrone espulso dipende dalla forza con cui l'elettrone era legato al nucleo, che è unica per ogni specie chimica. Tale concetto può essere tradotto nella seguente equazione (eq. 2.5):

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2.5)$$

Dove  $E_b$  corrisponde all'energia di legame dell'elettrone espulso,  $h\nu$  è l'energia fornita dal fotone che colpisce l'elemento ed  $E_k$  è l'energia cinetica dell'elettrone espulso. Trovando  $E_b$ , si può quindi risalire alla specie chimica che è stata colpita dai raggi X<sup>46</sup>.

Questa tecnica analitica permette anche di capire se l'elemento è coinvolto in un legame chimico e, eventualmente, con quale atomo lo ha instaurato. Questo accade poiché a seconda del tipo di legame in cui un elemento è coinvolto, cambierà anche la propensione dell'atomo a cedere un determinato elettrone. Si avrà quindi uno shift del picco ad energie di legame più basse o più alte a seconda del tipo di legame instaurato<sup>47</sup>.

- **Apparato sperimentale**



**Figura 2.8** Rappresentazione schematica dello spettroscopio ai raggi X<sup>41</sup>

### 2.3.4 Microscopia elettronica

La microscopia elettronica (EM), a differenza della più antica e conosciuta microscopia ottica (OM), utilizza fasci di elettroni invece che luce visibile, per ottenere immagini ad alta risoluzione di oggetti molto piccoli. La microscopia elettronica può raggiungere ingrandimenti dell'ordine del 1000000x, molto maggiore di quella ottica che può arrivare a valori dell'ordine del 1000x. La OM restituisce immagini con colori reali, proprio grazie al fatto che utilizza luce visibile come mezzo di ingrandimento, mentre la microscopia elettronica restituisce immagini nella scala del grigio, utilizzando, come mezzo di ingrandimento, i segnali emessi dall'interazione tra il fascio primario di elettroni ed il campione<sup>48</sup>.

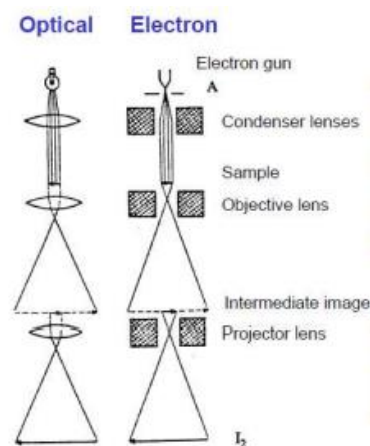


Figura 2.9 Rappresentazioni schematiche di un microscopio ottico ed un elettronico<sup>41</sup>

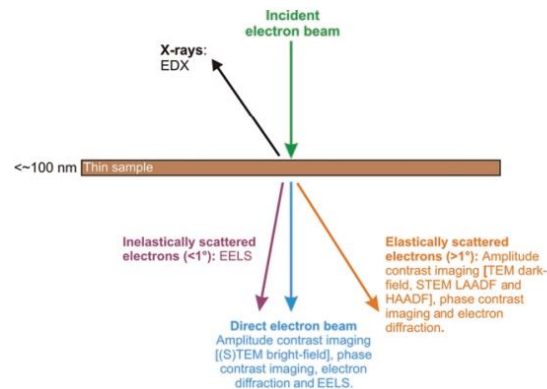
- **Microscopia a trasmissione elettronica (TEM)**

La microscopia a trasmissione elettronica è la microscopia a più elevata risoluzione. Ciò accade per via della alta energia a cui vengono emessi gli elettroni del fascio primario (tensione di accelerazione degli elettroni tra gli 80 ed i 300 kV). Quest'ultima fa sì che la loro lunghezza d'onda sia molto piccola ( $3,7 \cdot 10^{-3}$  nm a 100 kV) e di conseguenza la risoluzione dell'immagine molto elevata. In questa tecnica gli elettroni vengono fatti passare attraverso il campione per poi venire focalizzati e riprodurre l'immagine del campione attraversato. Per questo motivo il campione da analizzare deve essere molto sottile (<0,1 micron) e richiede una procedura di preparazione molto complessa. Inoltre, questa tecnica, per via delle altissime risoluzioni raggiungibili, permette di osservare una porzione di campione molto piccola.

La TEM è in grado di raggiungere ingrandimenti dell'ordine del 1000000x, quindi risoluzioni dell'ordine dei nanometri o addirittura degli angstrom. Ciò permette quindi di poter osservare esattamente le strutture cristallografiche ottenute da una determinata sintesi, riuscendo a distinguere con chiarezza la disposizione dei piani cristallini, e talvolta degli atomi stessi. Visualizzare queste informazioni può essere molto utile per diversi aspetti dell'analisi del catalizzatore. In primo luogo, può permettere di verificare effettivamente la fase cristallina ottenuta dalla sintesi del materiale catalitico. In secondo luogo, tale analisi, si rivela molto utile nel caso in cui, come in questo caso studio, il catalizzatore è composto da una fase attiva (oro) dispersa su un supporto ad alta area superficiale (ossidi di manganese). In questi casi, infatti, è di vitale importanza conoscere la dimensione delle nanoparticelle sottoforma di cui è stata depositata, e dispersa, la fase attiva. Più queste sono piccole, più saranno in grado di sviluppare sinergia con il supporto, fonte di ossigeno, in modo da aumentare l'attività ossidativa del

catalizzatore. Se, invece, le nanoparticelle si agglomerano, formando cluster di dimensioni via via più grandi, renderanno la fase dispersa sempre più inerte, così come è noto essere l'oro in forma macroscopica. Elevata attività catalitica è riscontrata per nanoparticelle con diametro minore di 10-20nm<sup>49</sup>.

Un altro strumento utile ad osservare, e determinare, il grado di dispersione della fase attiva sulla superficie del supporto, è la spettroscopia a raggi a dispersione di energia (EDX). Quando il fascio di elettroni del TEM colpisce gli atomi del campione, questi riemettono parte dell'energia sotto forma di raggi X. Eseguendo una analisi spettroscopica di questi raggi X è possibile determinare quale elemento li ha prodotti, e il diametro dell'elemento stesso, con una sensibilità fino a 0,1 nm.<sup>50</sup>

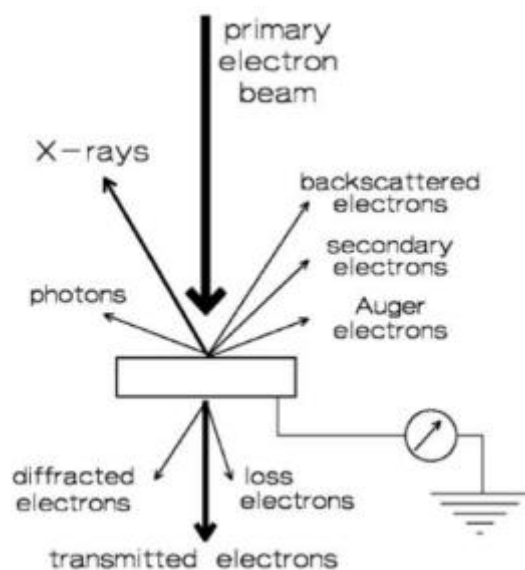


- **Microscopia a scansione elettronica (SEM)**

La microscopia a scansione elettronica è la tecnica analitica più comunemente utilizzata per lo studio delle superfici dei materiali, essendo essa una analisi relativamente rapida, poco costosa e non distruttiva. Anche la preparazione del campione da analizzare risulta relativamente semplice e veloce, a differenza del TEM.

La SEM fornisce informazioni sulla topografia superficiale, struttura cristallina e composizione chimica del campione. Essa ha il vantaggio di avere una notevole profondità di campo, che aumenta all'aumentare dell'energia con cui vengono convogliati gli elettroni sul campione, che può variare dagli 0.5 ai 30 kV. Questo permette, durante la scansione, di mantenere a fuoco una vasta area di campione (fino ad un massimo di circa 200 mm), qualsiasi sia la sua rugosità. Man mano che l'energia degli elettroni primari che investono il campione aumenta, aumenta anche la risoluzione dell'immagine e la profondità fino alla quale ottengo informazioni. Proprio quest'ultima può arrivare a misurare 1  $\mu\text{m}$ , ottenendo così informazioni anche riguardanti i primi strati di *bulk*. Quando gli elettroni primari interagiscono con il campione si generano elettroni secondari che lasciano il campione. Viene quindi ricostruita una immagine della superficie del campione misurando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario<sup>51</sup>.

Oltre agli elettroni secondari vengono generati elettroni retrodiffusi e raggi X. L'intensità dei primi può essere correlata al numero atomico degli elementi che hanno interagito con gli elettroni primari, fornendo così informazioni sulla composizione chimica del campione, quella dei secondi invece alla natura ed alla dimensione degli atomi che li hanno emessi. Su questi ultimi può essere applicata l'analisi EDX<sup>52</sup>.



**Figura 2.10** Rappresentazione schematica del microscopio elettronico a scansione e dei segnali prodotti<sup>41</sup>

### 2.3.5 Tecniche di analisi in temperatura programmata (TP)

Le tecniche di temperatura programmata sono analisi atte a determinare la reattività di un solido in funzione della temperatura, in condizioni controllate. Specie chimiche differenti reagiscono a temperature differenti, determinando picchi di massima differenti nel profilo TP risultante. Specie chimiche più reattive avranno picchi di massima a temperature minori di specie chimiche meno reattive e *viceversa*.

Nonostante questo genere di tecniche non siano le più innovative, continuano a risultare molto utili fornendo informazioni sui legami e gruppi funzionali presenti sulla superficie del materiale analizzato. Inoltre, hanno il vantaggio di operare in condizione realistiche di operatività, permettendo quindi di monitorare l'evolvere del comportamento del materiale catalitico al variare della temperatura.

- **Riduzione in temperatura programmata (TPR)**

La tecnica analitica di riduzione in temperatura programmata è utile a stimare la tendenza di un materiale catalitico nel far avvenire reazioni di ossidazione, e quindi nel ridursi. Più un catalizzatore si riduce a basse temperature, più sarà performante nelle reazioni di ossidazione, nel nostro caso dei composti organici volatili. Questa analisi può essere performata tramite l'utilizzo di due diversi gas riducenti, idrogeno ed elio. Nel nostro caso si è utilizzato idrogeno, svolgendo quindi una H<sub>2</sub>-TPR.

- **Desorbimento in temperatura programmata (TPD)**

L'analisi di desorbimento in temperatura programmata ha lo scopo di determinare il profilo di desorbimento, in funzione della temperatura, di una specie chimica dalla superficie del catalizzatore. Nel presente caso si è studiato il desorbimento dell'ossigeno, poiché il risultato di questa analisi permette di stimare l'abbondanza o la scarsità, e mobilità, di eventuali ossigeni superficiali, debolmente legati al catalizzatore. Un elevato tenore di

queste specie è di fondamentale importanza per la catalisi di reazioni ossidative. Più è bassa la temperatura a cui gli ossigeni superficiali desorbono dal materiale catalitico, più questi saranno propensi ad ossidare gli inquinanti indesiderati.

## 2.4 Test catalitici

I test di attività catalitica da noi praticati sono eseguiti con lo scopo di simulare una tipica applicazione di condizioni indoor, in cui abbiamo quindi una concentrazione di ossigeno pari al 21%, ed una concentrazione di inquinante pari a 100 ppm. Il valore di 100 ppm è stato scelto in modo da mettersi nella condizione peggiore possibile. Visto che quest'ultimo è il limite di legge per uno dei più pericolosi e comuni dei COV, cioè la formaldeide.

### 2.4.1 Test di attività.

Sono test in cui viene non viene considerata l'umidità relativa dell'aria. Questa, infatti tende a rendere più difficile l'ossidazione dell'inquinante, diminuendo quindi l'attività del catalizzatore. Solo con i catalizzatori più performanti andremo poi ad eseguire dei test in umido.

Questo tipo di test catalitico necessita di una fase di pretrattamento del campione, che consiste nel far fluire una corrente di inerte (nel nostro caso  $N_2$ ), per un'ora sul catalizzatore a  $160^\circ C$ . Questo passaggio ha lo scopo di far desorbire dalla superficie catalitica tutte le possibili molecole adsorbite, quali carboniti ed umidità, che altrimenti porterebbero a dei risultati forvianti del test stesso.

Successivamente può iniziare la fase di test vera e propria; quindi, quella in cui si invia la corrente contenente inquinante nel reattore, attraversando il letto di catalizzatore. Il test potrà considerarsi concluso quando il 100% di inquinante sarà abbattuto ad anidride carbonica, o quando si raggiunge la temperatura massima di interesse. Il test viene attuato a scalini di temperatura, il che significa che ad ogni  $25^\circ C$  viene lasciato stabilizzare il sistema, in modo da essere sicuri che il risultato non sia inficiato da fenomeni di adsorbimento e desorbimento transitori.

Il test è eseguito facendo passare la corrente inquinante all'interno di un tubo di quarzo di diametro 3mm. Il letto catalitico, alto dai 2 ai 9 mm, a seconda dell'area superficiale del materiale, è appoggiato sopra uno strato di lana di quarzo. La corrente, una volta attraversato tutto il reattore viene convogliata verso un analizzatore con detector ad infrarossi in grado di misurare la concentrazione della  $CO_2$  prodotta dall'ossidazione della molecola inquinante.

Le condizioni operative di pretrattamento e test sono riassunte nella seguente paragrafo:

- Fase pretrattamento:
  - Corrente pura di  $N_2$
  - 100 ml/min
  - $160^\circ C$  per 1h
  - Rampa di  $5^\circ C/min$

- Fase di test:
  - Scalini di temperatura
  - 50 ml/min di corrente da trattare
  - 50 mg di catalizzatore
- Composizione corrente da trattare:

**Tabella 2.1** Condizioni operative dei test catalitici

<b>O<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>INQUINANTE</b>
21%	78,99%	100 ppm



**Figura 2.11** Sequenza di montaggio reattore per test catalitici.

#### 2.4.2 Test di stabilità (TOS)

I test catalitici di stabilità vengono praticati per essere sicuri che il catalizzatore sia performante in maniera costante e stabile lungo un arco di tempo maggiore rispetto a quello praticato durante i normali test. Essi vengono di solito praticati per otto ore alla temperatura in cui il catalizzatore converte il 50% ed il 90% dell'inquinante. Con questo genere di test si vuole essere, quindi, sicuri che il catalizzatore non incorra in precoci disattivazioni per cause che potrebbero essere avvelenamento o sintering.

#### 2.4.3 Test ciclici

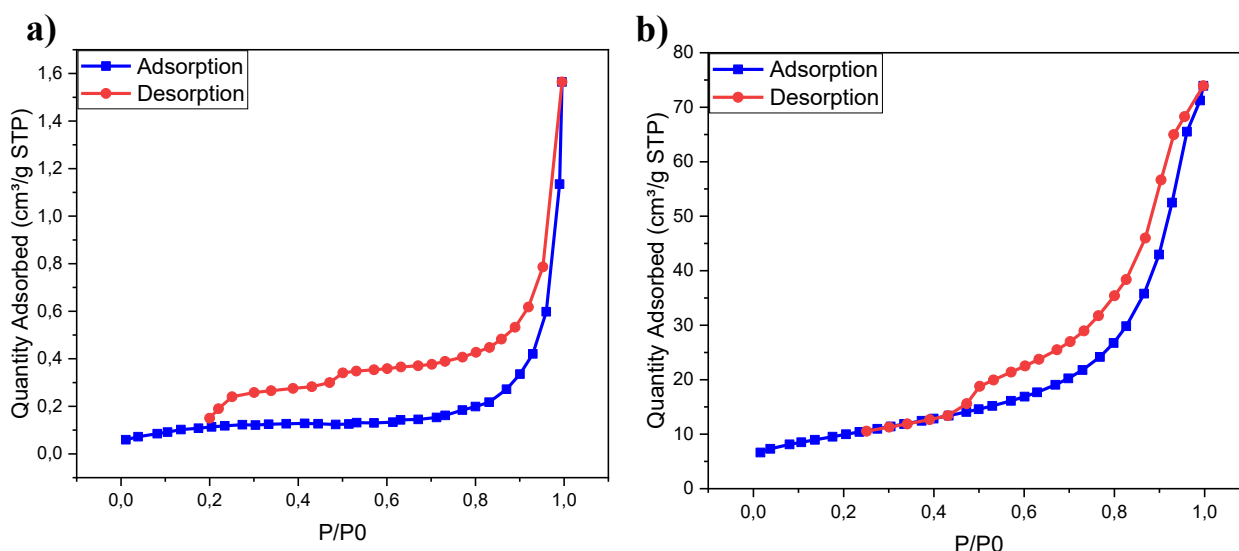
Allo stesso scopo dei test di stabilità vengono praticati i test cicli. Essi consistono nel far raggiungere il 100% di conversione al catalizzatore, per tre volte consecutive, senza eseguire il pretrattamento tra un test ed il successivo. Questo è un altro modo di testare la stabilità e la robustezza di un catalizzatore, poiché non eseguendo il pretrattamento potrebbero instaurarsi fenomeni di adsorbimento competitivo che potrebbero peggiorare notevolmente la prestazione del materiale catalitico.

# 3. Risultati e discussioni

## 3.1 Proprietà strutturali e tessiturali del campione

### 3.1.1 Analisi fisisorbimento di N<sub>2</sub> con metodo B.E.T.

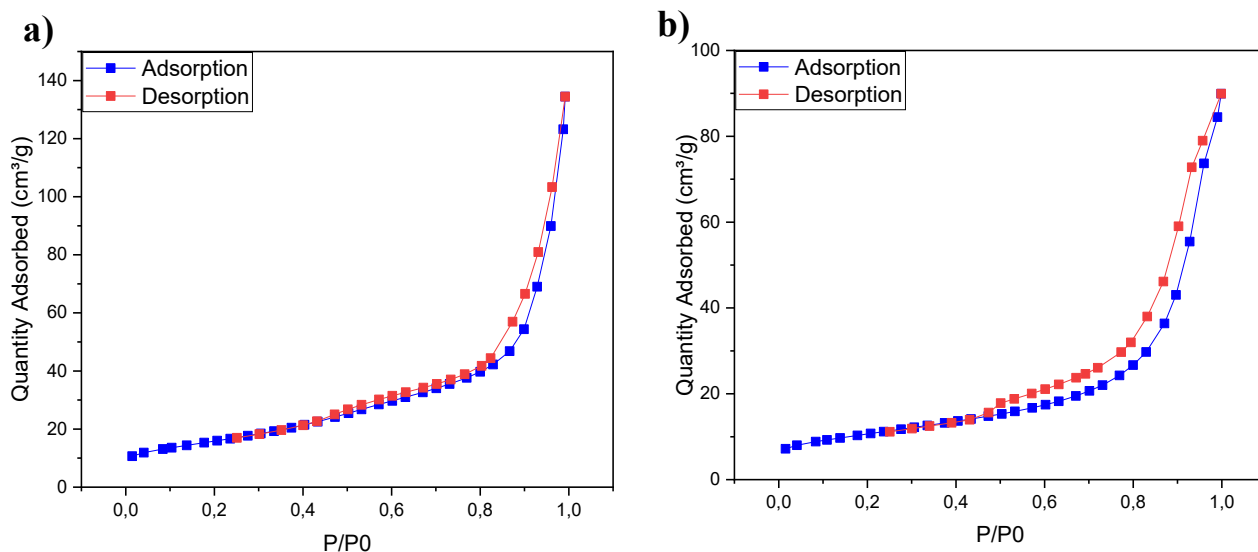
Dall'analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub>, tramite il metodo B.E.T, si è potuto constatare che il campione con la maggiore area superficiale è stato MnO<sub>2</sub>\_NC (80,8 m<sup>2</sup>/g) > MnO<sub>2</sub>\_SCS (35,7 m<sup>2</sup>/g) > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS (20,7 m<sup>2</sup>/g) > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm (1,5 m<sup>2</sup>/g) > MnO<sub>2</sub>\_comm (0,4 m<sup>2</sup>/g). Con il metodo BJH sono, invece, stati stimati i diametri medi delle porosità. Ripetendo la stessa analisi sui vari campioni, dopo la deposizione della fase attiva (Au), si è osservata una diminuzione di area superficiale nel campione Au-MnO<sub>2</sub>\_NC (57,2 m<sup>2</sup>/g), mentre le aree degli altri campioni sono rimaste pressoché invariate o in leggero aumento. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che negli altri supporti, a minor area superficiale, il grado di dispersione della fase attiva è stato minore, con conseguenti agglomerati di oro più grandi che, invece di tappare le porosità e apportare una diminuzione di superficie specifica, ne crea di ulteriore, che si somma alla precedente. Tutti i risultati di questa analisi sono riportati di seguito, e riassunti in tabella 3.14.



**Figura 3.1** a) Isoterme di Langmuir per MnO<sub>2</sub>\_comm b) Isoterme di Langmuir per MnO<sub>2</sub>\_SCS

**Tabella 3.1** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per MnO<sub>2</sub>\_comm e MnO<sub>2</sub>\_SCS

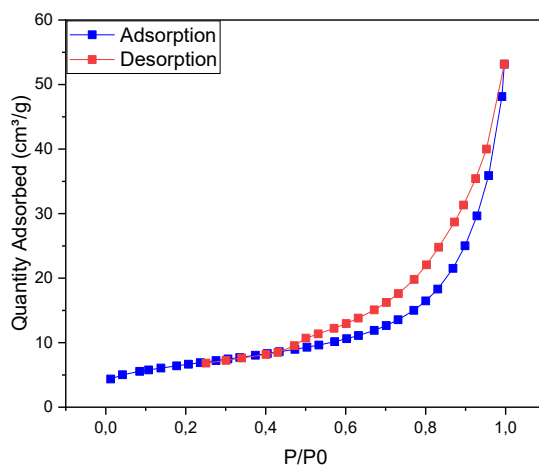
	<b>Area superfice desorbimento BJH (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	0,4	18
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	35,7	9



**Figura 3.2** a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC b) Isotherme di Langmuir per Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

**Tabella 3.2** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC e Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

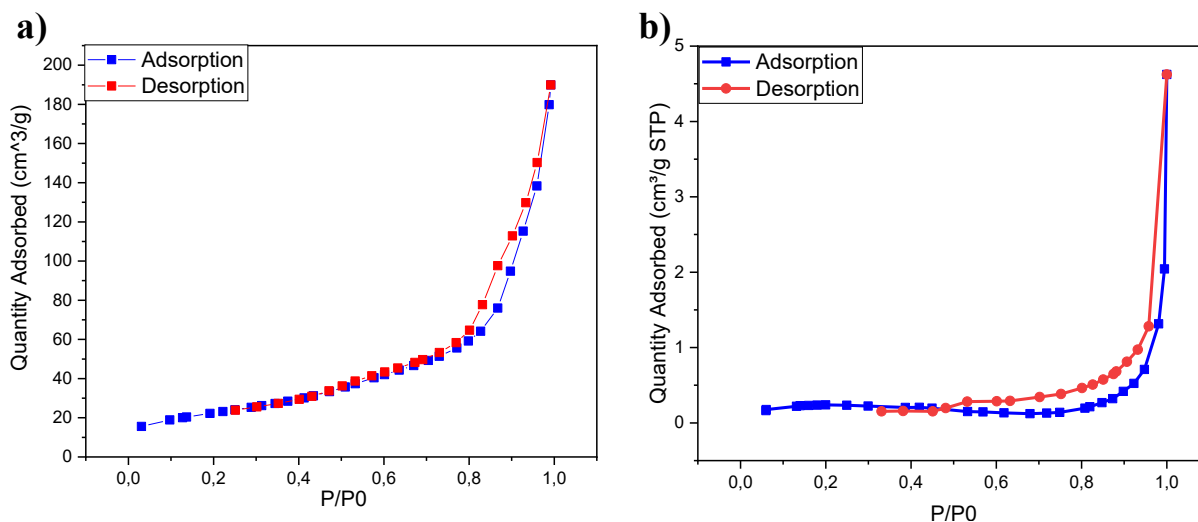
	<b>Area superfice desorbimento BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	57,2	13
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	38	12



**Figura 3.3** Isotherme di Langmuir per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

**Tabella 3.3** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

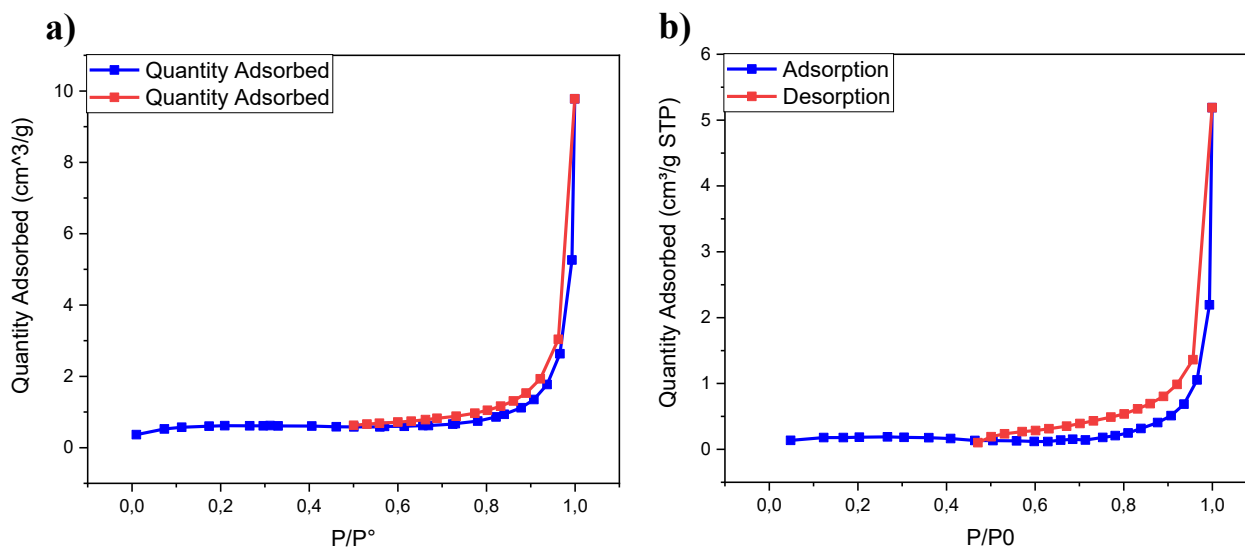
	<b>Area superfice desorbimento BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	23,3	11



**Figura 3.5** a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC b) Isotherme di Langmuir metodo sil per Au-MnO<sub>2</sub>\_comm2

**Tabella 3.4** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC e Au-MnO<sub>2</sub>\_comm2\_sil

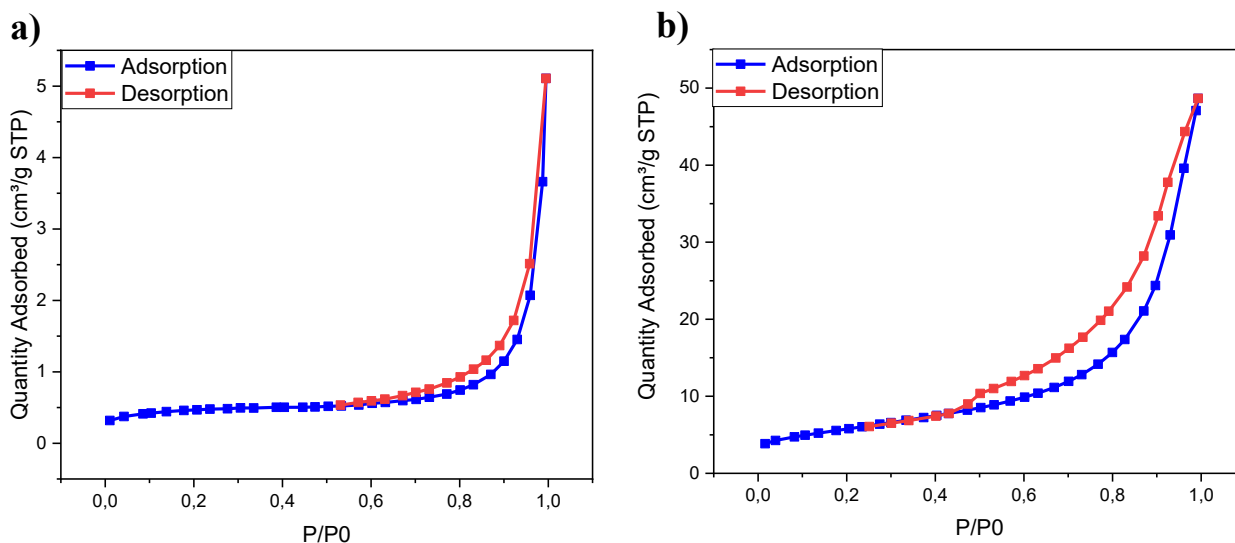
	<b>Area superfice desorbimento BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	80,8	13
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2_sil</b>	0,7	10



**Figura 3.4** a) Isotherme di Langmuir per Au-MnO<sub>2</sub>\_comm1 b) Isotherme di Langmuir per Au-MnO<sub>2</sub>\_comm2

**Tabella 3.5** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per Au-MnO<sub>2</sub>\_comm1 e Au-MnO<sub>2</sub>\_comm2

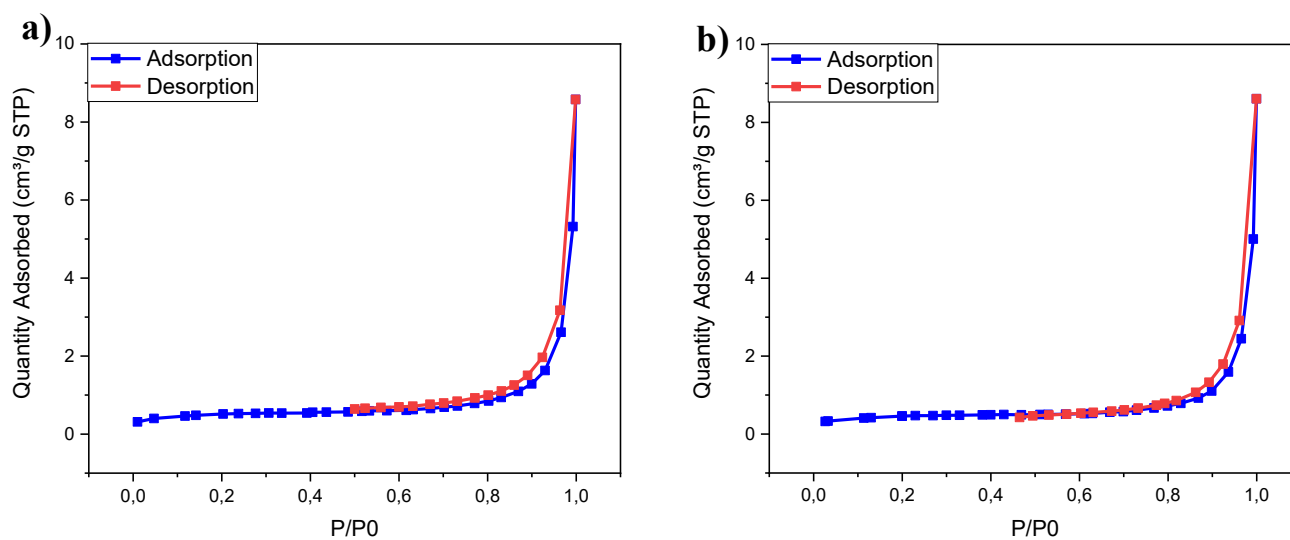
	<b>Area superfice desorbimento BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm1</b>	1,9	34
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2</b>	0,5	25



**Figura 3.6** a) Isotherme di Langmuir per  $Mn_2O_3\_comm$  b) Isotherme di Langmuir per  $Mn_2O_3\_SCS$

**Tabella 3.6** Risultati analisi di fisisorbimento di  $N_2$  per  $Mn_2O_3\_comm$  e  $Mn_2O_3\_SCS$

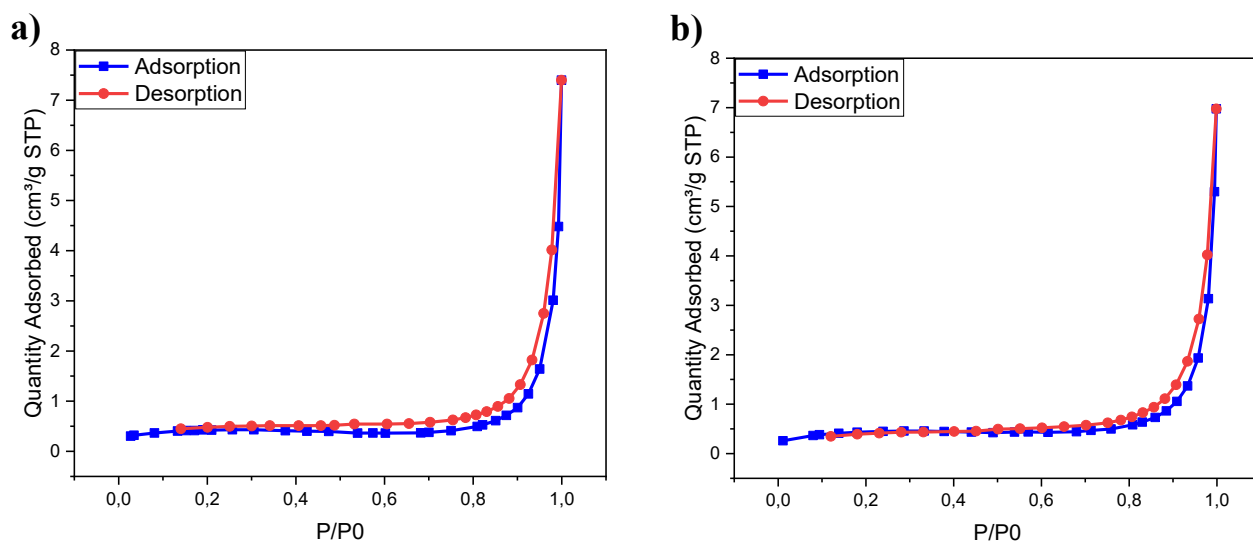
	Area superfice desorbimento BET ( $m^2/g$ )	Diametro medio di desorbimento BJH (nm)
$Mn_2O_3\_comm$	1,5	22
$Mn_2O_3\_SCS$	20,7	10



**Figura 3.7** a) Isotherme di Langmuir per  $Au-Mn_2O_3\_comm1$  b) Isotherme di Langmuir per  $Au-Mn_2O_3\_comm2$

**Tabella 3.7** Risultati analisi di fisisorbimento di  $N_2$  per  $Au-Mn_2O_3\_comm1$  e  $Au-Mn_2O_3\_comm2$

	Area superfice desorbimento BET ( $m^2/g$ )	Diametro medio di desorbimento BJH (nm)
$Au-Mn_2O_3\_comm1$	1,7	33
$Au-Mn_2O_3\_comm2$	1,6	33



**Figura 3.8** a) Isotherme di Langmuir per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm1\_sil b) Isotherme di Langmuir per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm2\_sil

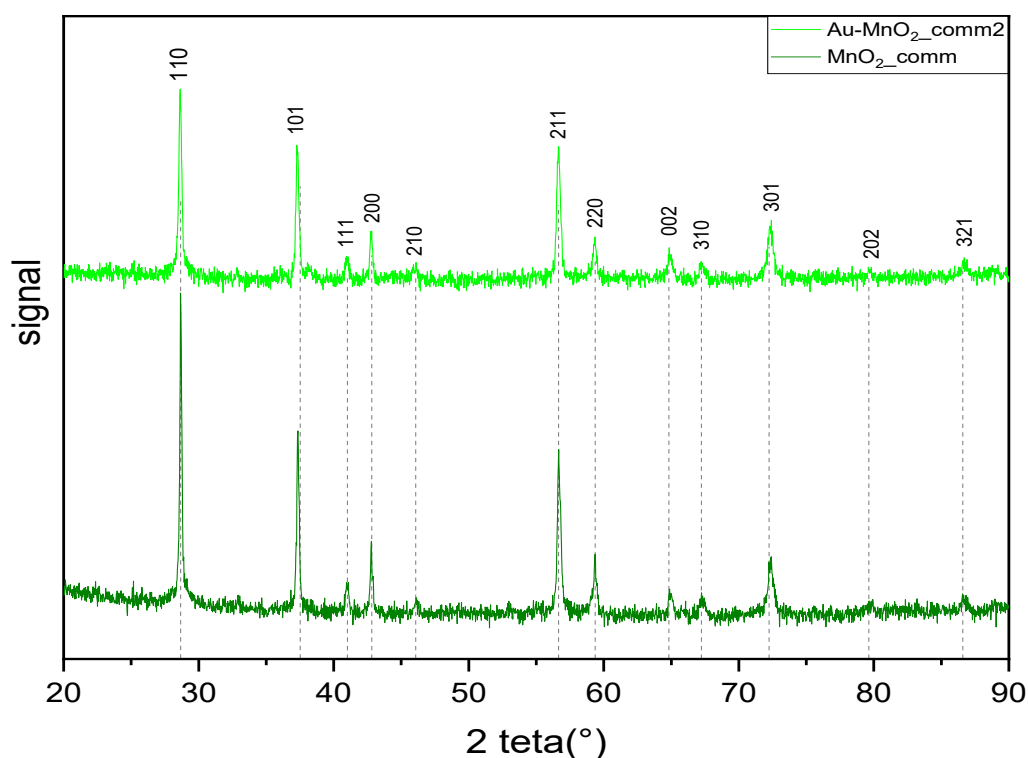
**Tabella 3.8** Risultati analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm1\_sil e Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm2\_sil

	<b>Area superfice desorbimento BJH (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diametro medio di desorbimento BJH (nm)</b>
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1_sil</b>	1,3	32
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm2_sil</b>	1,3	40

### 3.1.4 Analisi XRD

Dai diffrattogrammi ottenuti come risultato dell'analisi XRD si sono potute individuare con esattezza le fasi cristalline ottenute dalle sintesi svolte e, tramite l'equazione di sherrer la dimensione media dei cristalliti che compongono il materiale. La fase cristallina preponderante è quella  $\beta$ , Pyrolusite per  $MnO_2$  e Bixbyite per  $Mn_2O_3$ . È possibile notare come la funzionalizzazione con oro non abbia intaccato le proprietà cristallografiche dei campioni. I diffrattogrammi sono, infatti, rimasti pressoché invariati. I picchi principali dell'oro sono di difficile individuazione poiché si sovrappongono a quelli del supporto, oltre al fatto che l'oro è presente in percentuale molto ridotta (1%) ed il suo segnale si confonde con il rumore di fondo.

- **MnO<sub>2</sub>**



**Figura 3.9** Risultati analisi XRD per campioni, commerciali, di fase  $MnO_2$

**Tabella 3.9** Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, commerciali, di fase  $MnO_2$

FASE	Numero di riferimento	Dimensione cristallita (nm)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	00-024-0735	53
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	00-024-0735	118

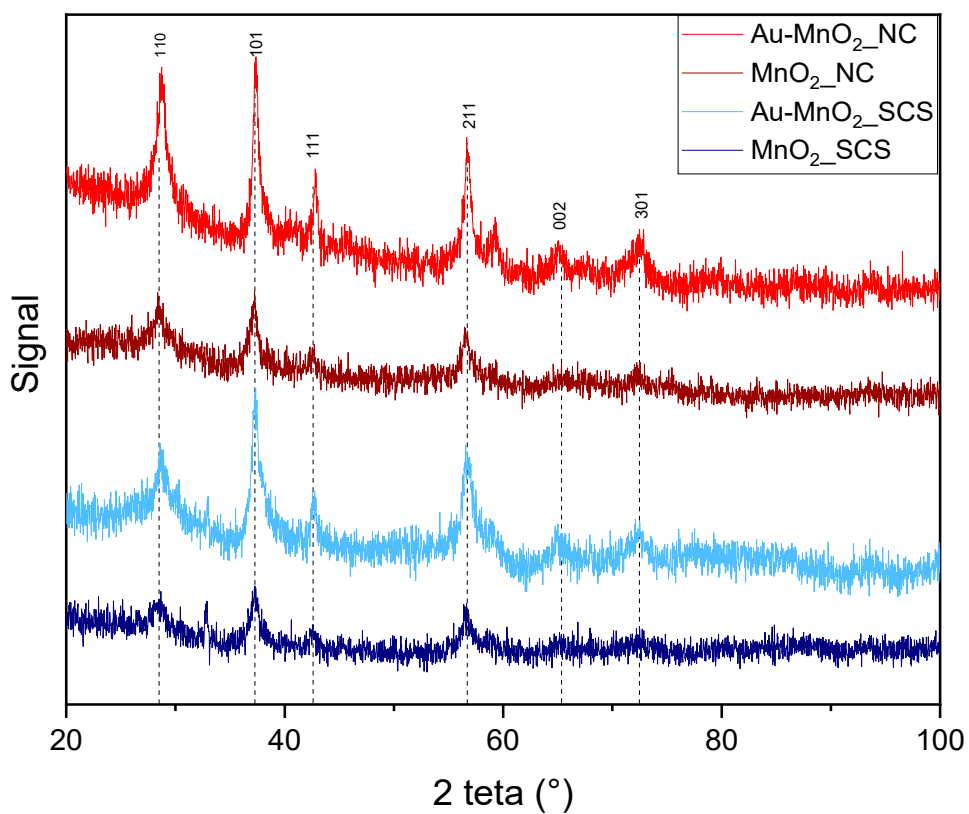
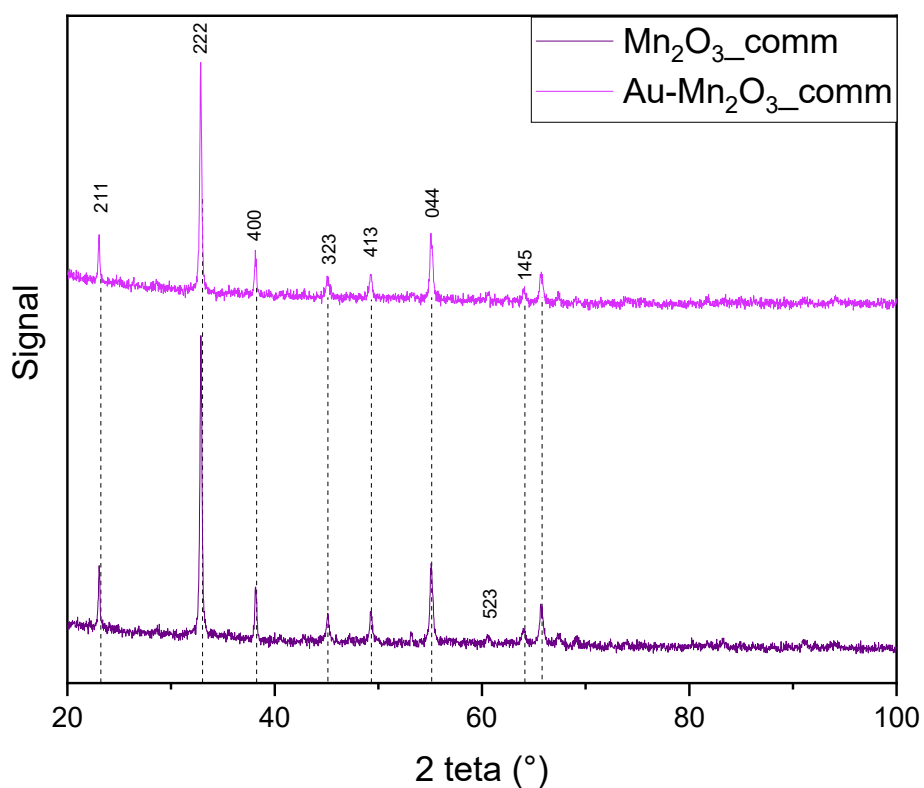


Figura 3.10 Risultati analisi XRD per campioni, di sintesi di fase  $\text{MnO}_2$

Tabella 3.10 Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, di sintesi, di fase  $\text{MnO}_2$

FASE	Numero di riferimento	Dimensione cristallita (nm)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	00-001-0799	11
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	00-001-0799	7
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	01-081-2261	6
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	00-003-0551	17

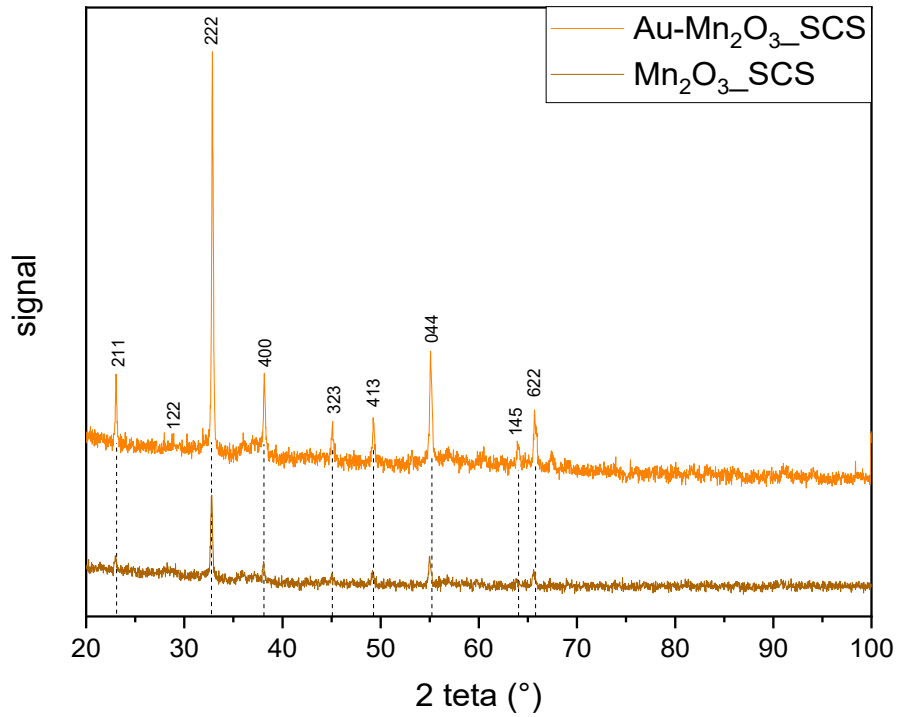
- $Mn_2O_3$



**Figura 3.11** Risultati analisi XRD per campioni, commerciali, di fase  $Mn_2O_3$

**Tabella 3.11** Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, commerciali, di fase  $Mn_2O_3$

FASE	REF. CODE	CRISTALLITE SIZE (nm)
Au- $Mn_2O_3\_comm$	00-002-0896	86,4
$Mn_2O_3\_comm$	00-024-0508	89



**Figura 3.12** Risultati analisi XRD per campioni, di sintesi, di fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

**Tabella 3.12** Numero di riferimento e dimensione del cristallita, determinata con l'equazione di Scherer, dei campioni, di sintesi, di fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

FASE	REF. CODE	CRISTALLITE SIZE (nm)
$\text{Au-Mn}_2\text{O}_3\_SCS$	00-002-0896	147
$\text{Mn}_2\text{O}_3\_SCS$	00-024-0508	50

### 3.1.2 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Dalle immagini del SEM sono state estrapolate le mappe che ci hanno permesso di stimare le percentuali medie in peso, ed atomica, dell'oro depositato sui vari catalizzatori, utilizzando otto diversi spettri (porzioni di immagine) di analisi, divisi in due immagini, per ogni campione.

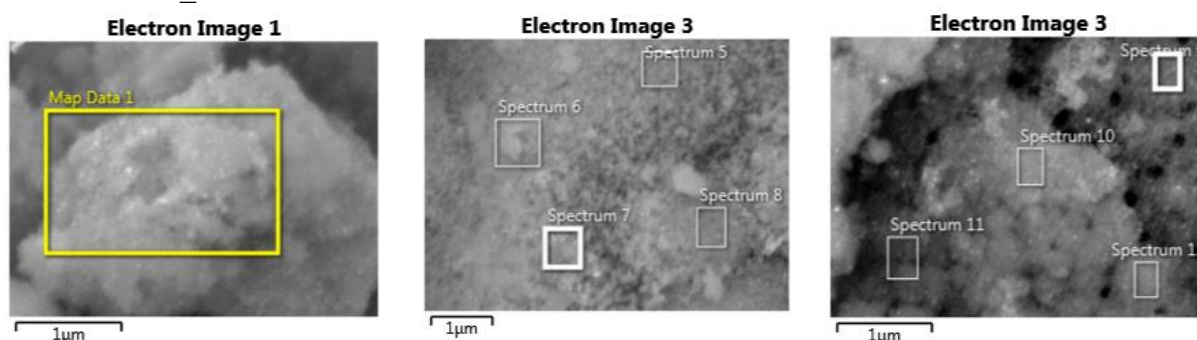
La seguente tabella riassume tali dati, e presenta anche la percentuale di errore di cui potrebbero essere affette le misure di percentuale in peso.

**Tabella 3.13** Tabella riassuntiva risultati di *loading* di oro ottenuti da immagini FESEM

	Au-Mn2O3_SCS		Au-MnO2_NC		Au-MnO2_SCS		Au-MnO2_comm
	% PESO	%ATOMICA	% PESO	%ATOMICA	% PESO	%ATOMICA	% PESO
IMAGE 1	6,3	0,97	1,75	0,3	0,97	0,14	
	1,21	0,18	1,58	0,28	0,55	0,08	
	1,48	0,22	1,12	0,21	1	0,14	
	3,87	0,6	1,69	0,31	0,98	0,14	
IMAGE 2	0,36	0,1	2,78	0,48	1,71	0,33	
	0,21	0,06	1,89	0,31	1,5	0,23	
	0,47	0,12	2,31	0,42	1,01	0,18	
	0,12	0,03	1,77	0,32			
	0,27	0,07			1,75	0,26	
	1,58	0,26	1,86	0,32875	1,18	0,19	
sigma	±0,13		±0,21		±0,18		
MAP	1,52			0,26	5,995	0,89	3.5 +- 0,1
sigma	±0,07				±0,09		

Il *loading* di oro caricato durante la sintesi è dell'1% in peso. I valori dello stesso parametro rilevati dagli scatter e delle mappe SEM (immagini 26 e 27) per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS e Au-MnO<sub>2</sub>\_NC sono relativamente accurati, così come lo sono gli scatter riguardanti Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS. Ma, il fatto che la mappa di quest'ultimo campione rilevi una percentuale in peso del 6% fa pensare che questo campione non possiede una omogenea distribuzione della fase attiva, che potrebbe aver portato all'aggregarsi dell'oro in cluster di dimensione maggiore di quella desiderata. Ciò sarebbe in accordo con il fatto che, per questo campione, l'analisi di fisisorbimento di N<sub>2</sub> a -196°C ha riportato un aumento di area superficiale. Di seguito, sono riportate le immagini sui cui è stata condotta l'elaborazione.

- Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS



**Figura 3.13** Immagini SEM di Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

- Au-MnO<sub>2</sub>\_comm

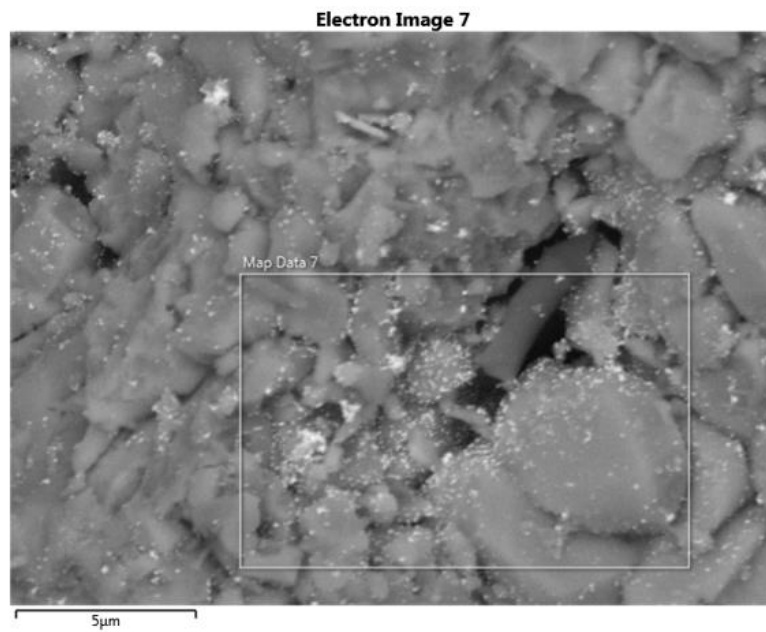


Figura 3.14 Immagine SEM di Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

- Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

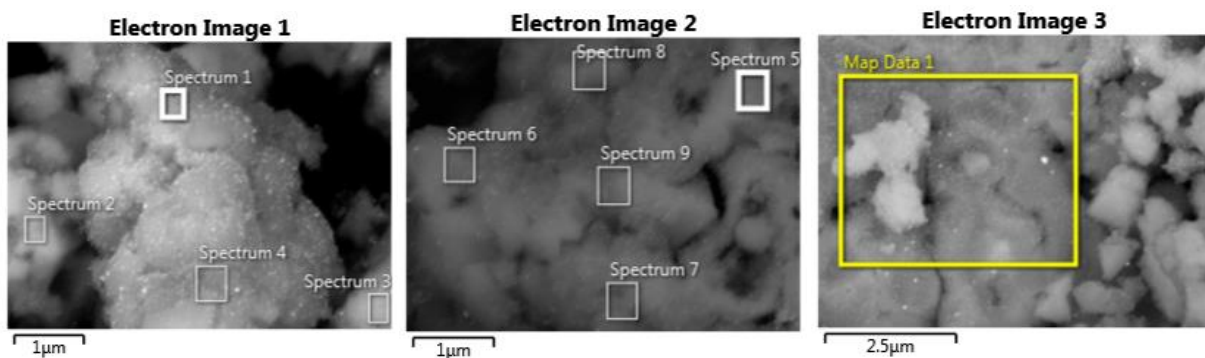


Figura 3.15 Immagini SEM di Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

- Au-MnO<sub>2</sub>\_NC

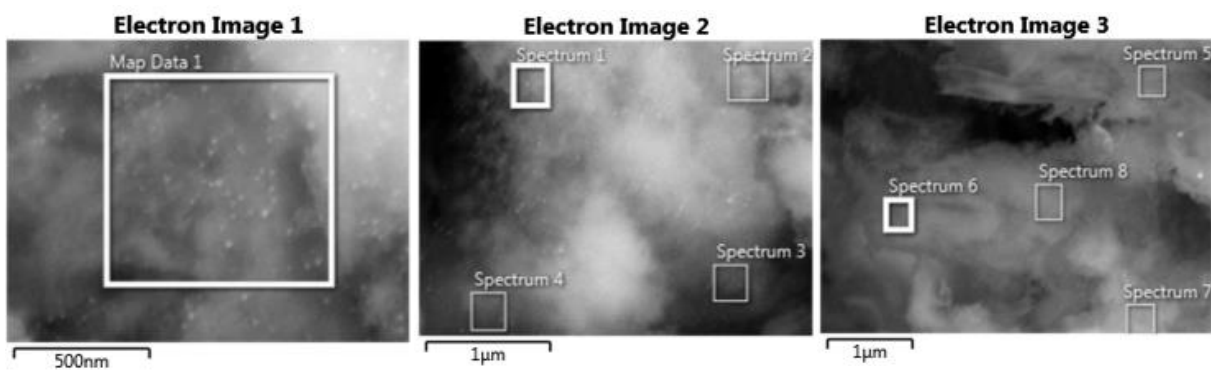
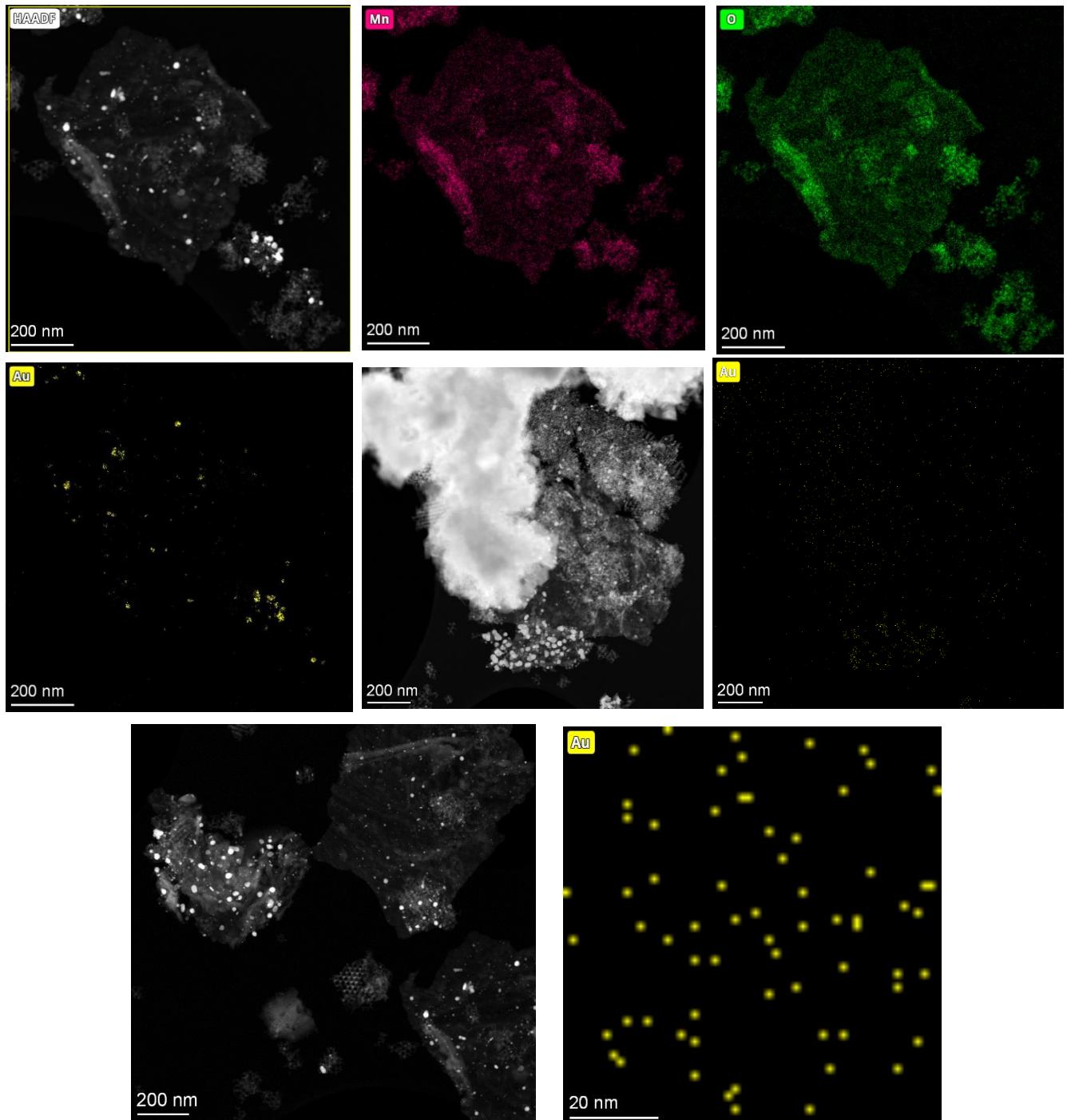


Figura 3.16 Immagini SEM di Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

### 3.1.3 Microscopia a trasmissione elettronica (TEM)

Dalle immagini ottenute dal microscopio a trasmissione elettronica è stato possibile stimare il grado di dispersione della fase attiva (Au), con lo scopo di capire il profilo di distribuzione della dimensione delle nano-particelle. Parametro fondamentale nell'efficacia della funzionalizzazione.

- Au-MnO<sub>2</sub>\_NC



**Figura 3.17** Immagini TEM ed EDX per il campione Au-MnO<sub>2</sub>\_NC

Dai presenti scatti TEM, e correlate mappe EDX, si evince come Au-MnO<sub>2</sub>\_NC abbia una migliore dispersione della fase attiva che, eccetto un numero limitato di clusters con diametro maggiore di 20 nm, dimostra avere la maggior parte delle nanoparticelle isolate e con un diametro < 10 nm. Inoltre, le nanoparticelle di oro di questo campione sono contraddistinte da una elevata omogeneità nella forma, molto circolare. Gli altri due campioni esaminati invece mostrano una maggiore percentuale di cluster agglomerati e dalla forma irregolare. Il fattore che potrebbe aver favorito un grado di dispersione più elevato nel primo campione potrebbe essere la notevolmente maggiore area superficiale disponibile alla dispersione stessa.

- Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

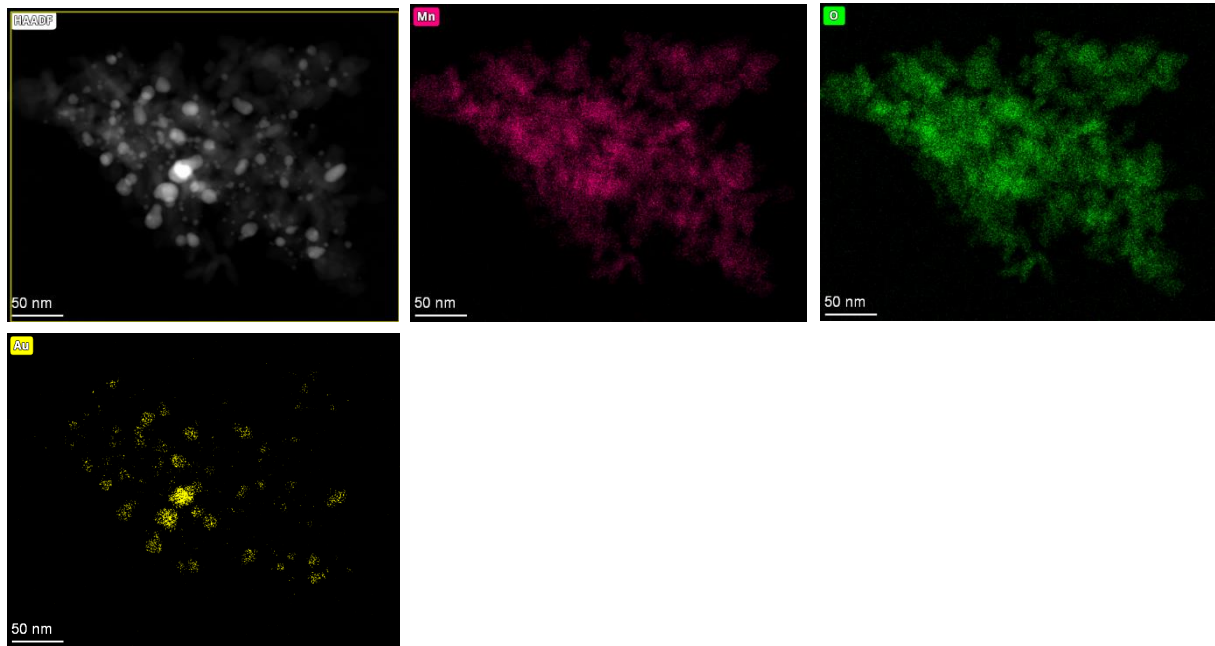
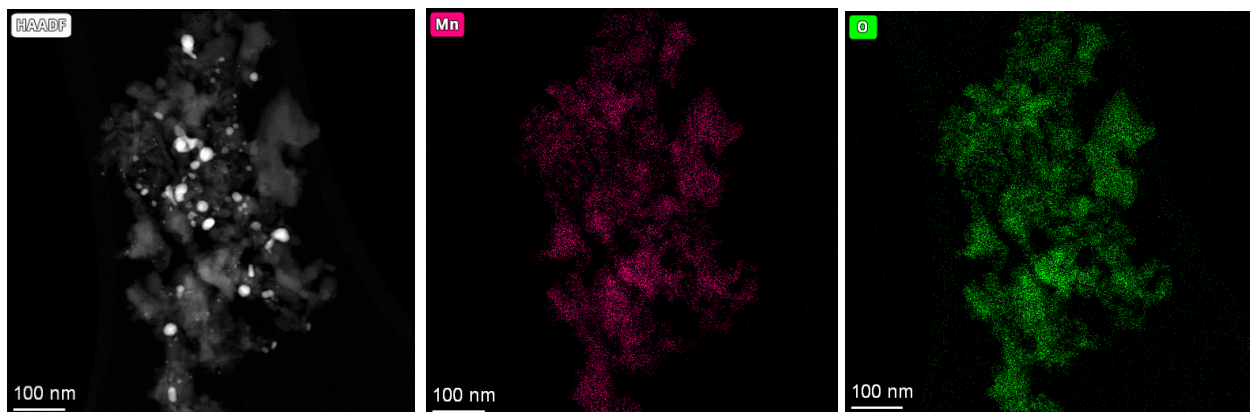
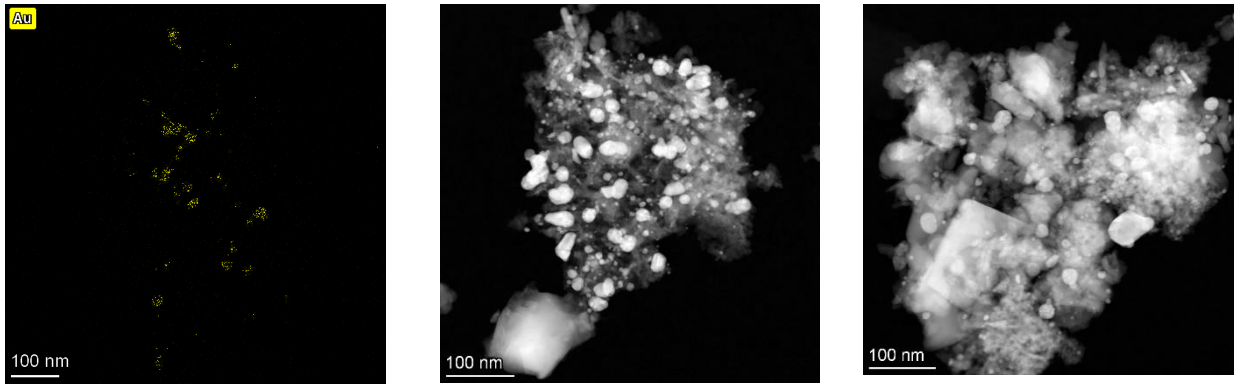


Figura 3.18 Immagini TEM ed EDX per il campione Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

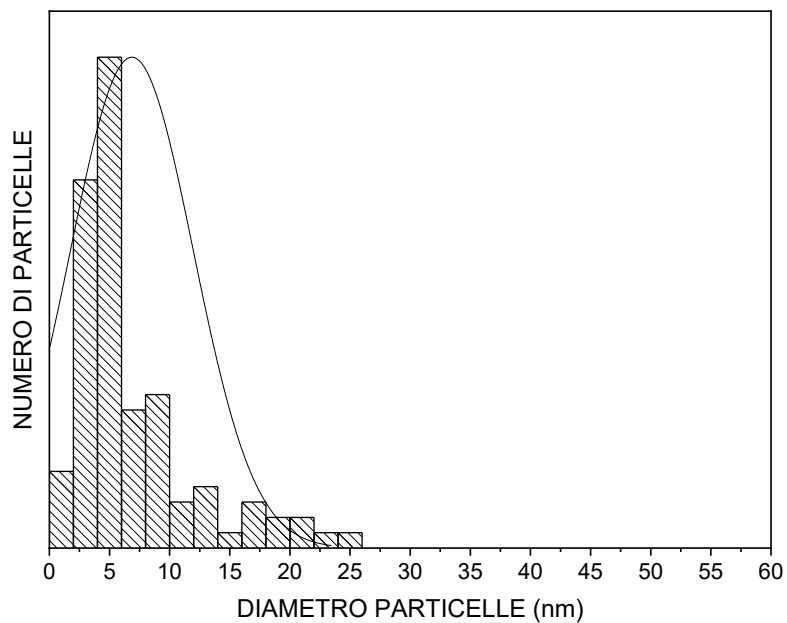
- Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS



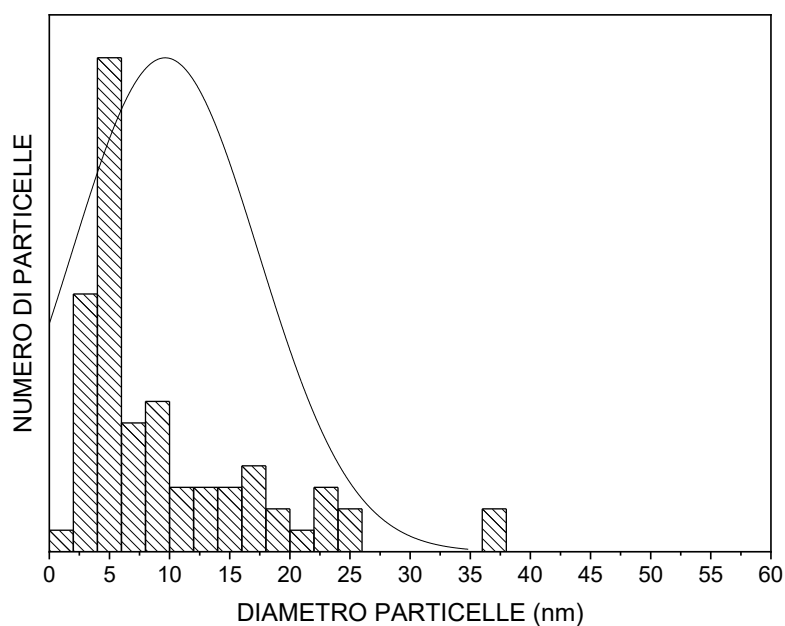


**Figura 3.19** Immagini TEM ed EDX per il campione Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

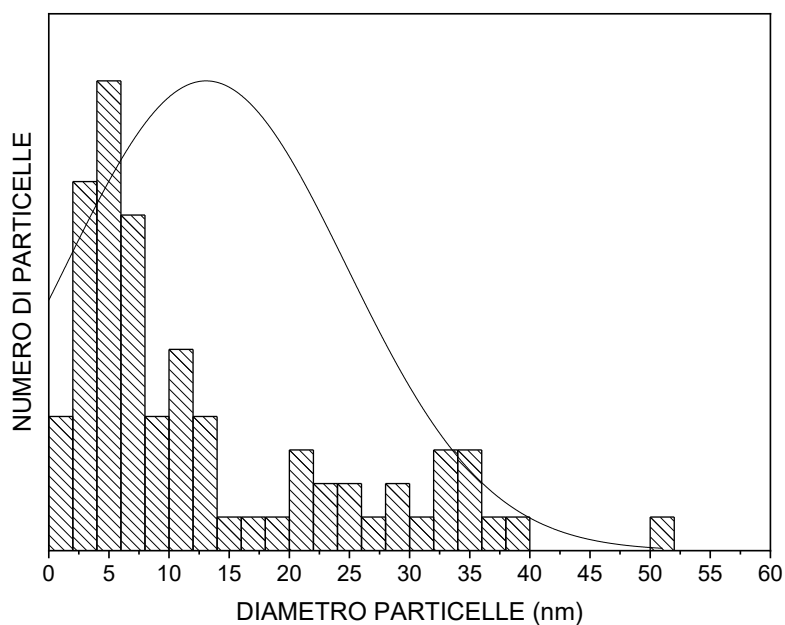
Dall'elaborazione delle immagini TEM è stato possibile stimare il diametro medio delle particelle di oro, e la loro curva di distribuzione del diametro in nanometri. Negli istogrammi che seguono è possibile osservare tale distribuzione, mentre i valori medi dei diametri sono riportati in tabella 3.14.



**Figura 3.20** Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-MnO<sub>2</sub>\_NC



**Figura 3.22** Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS



**Figura 3.21** Distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di oro nel campione Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

Dai grafici della distribuzione dei diametri delle nanoparticelle della fase attiva (Au) supportano le deduzioni fatte tramite l'analisi della area superficiale e le immagini al microscopio elettronico. Cioè che sul supporto sintetizzato via nanocasting, con la maggiore area superficiale di partenza, la deposizione è avvenuta meglio e senza la formazione di agglomerati di oro con

diametro maggiore di 20 nm. Agglomerati di tali dimensioni sono osservati negli altri due campioni, soprattutto in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS.

La tabella 3.14 è riassuntiva di tutte le informazioni ottenute dall'analisi alle proprietà fisico-chimiche e tessiturali dei campioni.

**Tabella 3.14** Tabella riassuntiva dei risultati delle analisi delle proprietà fisico-chimiche dei catalizzatori

	<b>Au p%<sup>a</sup></b>	<b>d<sub>Au</sub> (nm)<sup>b</sup></b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d<sub>desBJH</sub> (nm)</b>	<b>Dim. cristallita<sup>c</sup> (nm)</b>
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	/	/	80,8	13	6
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	/	/	35,7	9	17
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	/	/	20,7	10	50
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	1,86	7,6	57,2	13	11
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	1,18	9,6	38	12	7
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	1,58	13	20,7	11	147

<sup>a</sup> calcolato con elaborazione delle immagini SEM

<sup>b</sup> calcolato tramite elaborazione delle mappe EDX, ottenute con il TEM

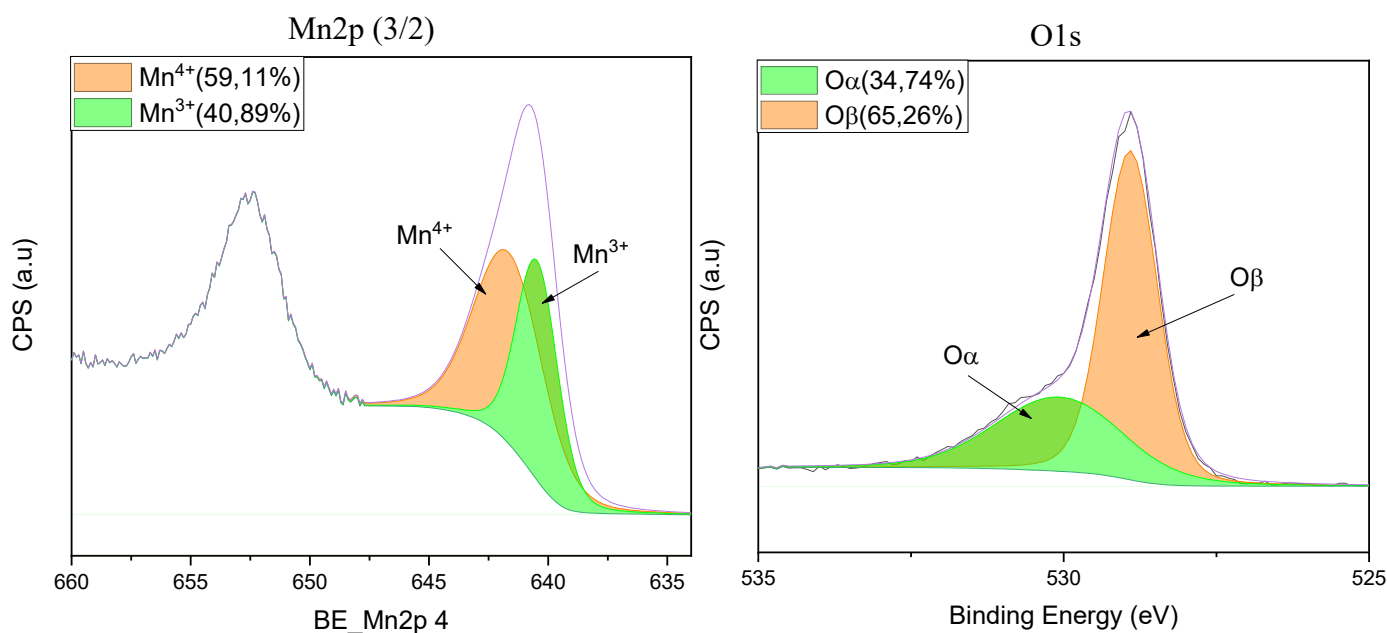
<sup>c</sup> calcolato tramite l'eq di Scherrer 3.2 Stati chimici superficiali

### 3.2.1 Analisi XPS

Dalla deconvoluzione del picco appartenente all'orbitale Mn2p (3/2) del manganese è possibile determinare il rapporto  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ . Questo valore è importante, sia perché ci permette di capire quale è il preponderante stato di ossidazione del metallo all'interno dell'ossido, sia perché esso entra in gioco nel determinare le capacità redox del materiale catalitico. La compresenza dei due favorisce il meccanismo MVK. Dalla deconvoluzione, invece, del picco nell'orbitale 1s dell'ossigeno, è possibile quantificare la suddivisione tra gli ossigeni superficiali, debolmente legati e maggiormente reattivi ( $O\alpha$ ) e gli ossigeni di *bulk* ( $O\beta$ ).

Di seguito sono riportati tutti i risultati di tali deconvoluzioni, ed è possibile notare come il campione con il più alto rapporto  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  è  $MnO_2\_SCS > MnO_2\_NC > Mn_2O_3\_SCS$ . Mentre il rapporto  $O\alpha/O\beta$  maggiore lo ha  $Mn_2O_3\_SCS > MnO_2\_NC > MnO_2\_SCS$ . Tutti i risultati di questa analisi sono riportati in tabella 26. Si nota come, in questo caso, un valore più piccolo di  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  va di pari passo con un aumento del valore di  $O\alpha/O\beta$ .

- **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm**

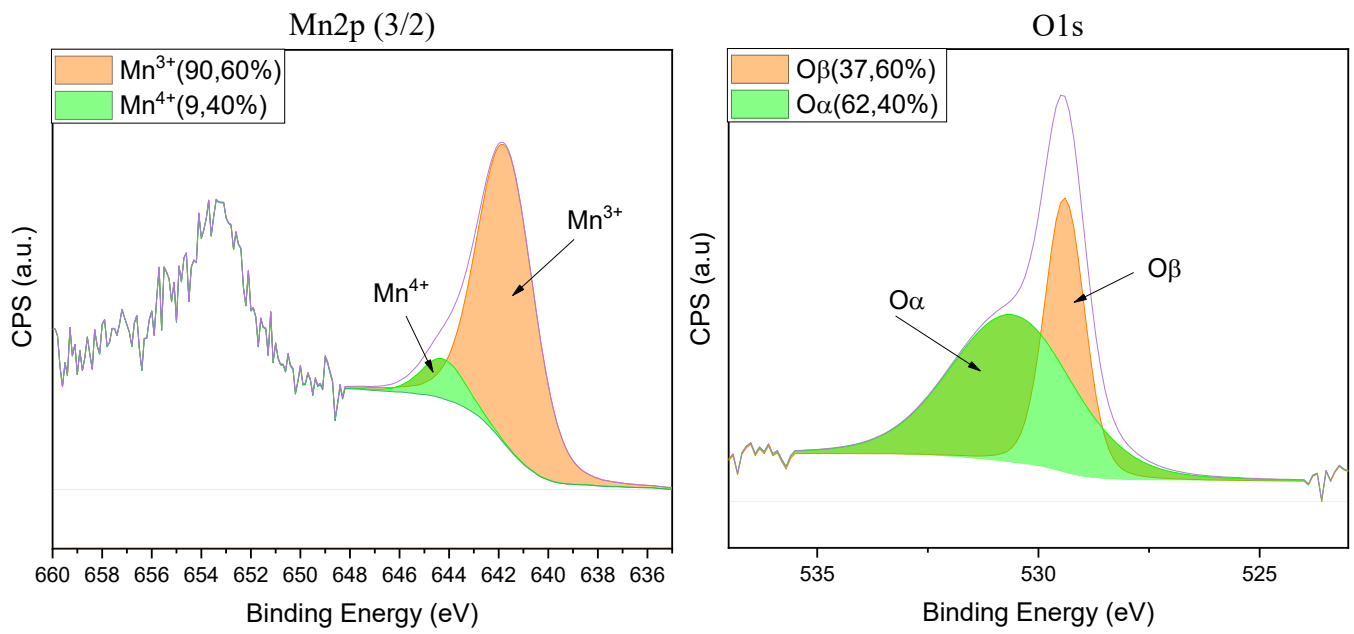


**Figura 3.23** Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale

**Tabella 3.15** Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_comm

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	1,45
<b>O<math>\alpha</math>/O<math>\beta</math></b>	0,53

- **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS**

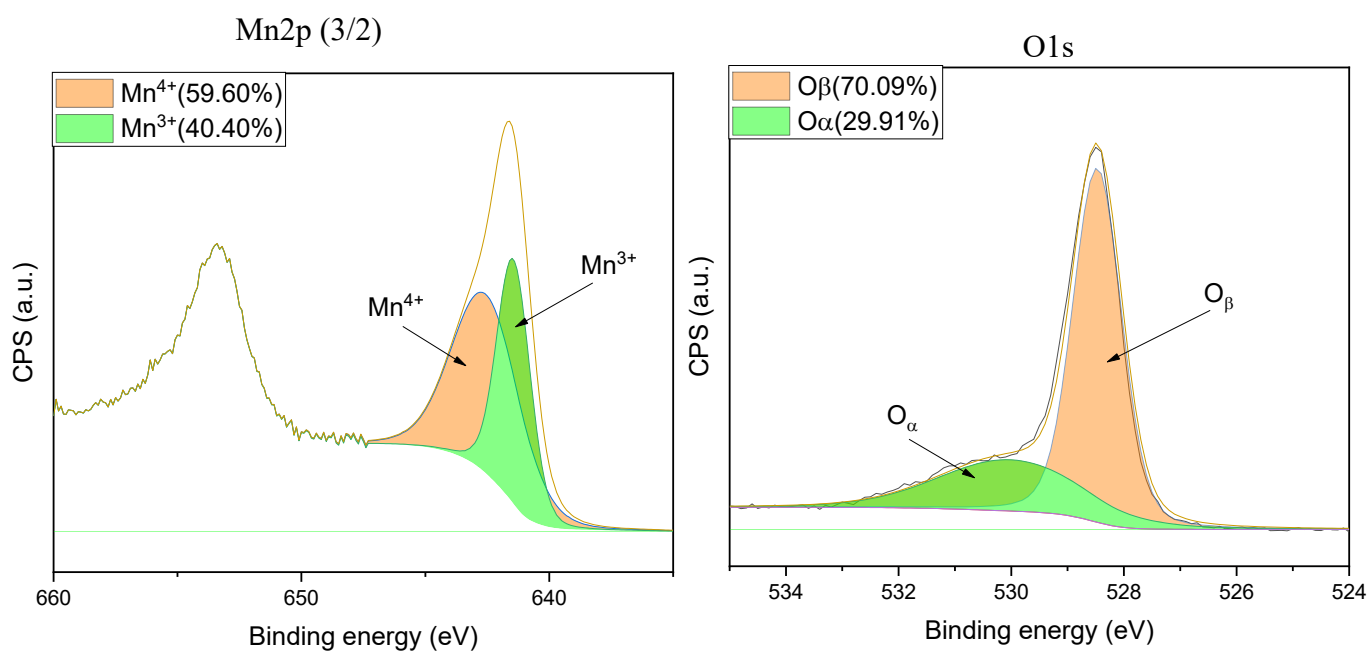


**Figura 3.24** Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

**Tabella 3.16** Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	<b>0,10</b>
<b>O<sub>α</sub>/O<sub>β</sub></b>	<b>1,66</b>

- **MnO<sub>2</sub>-comm**

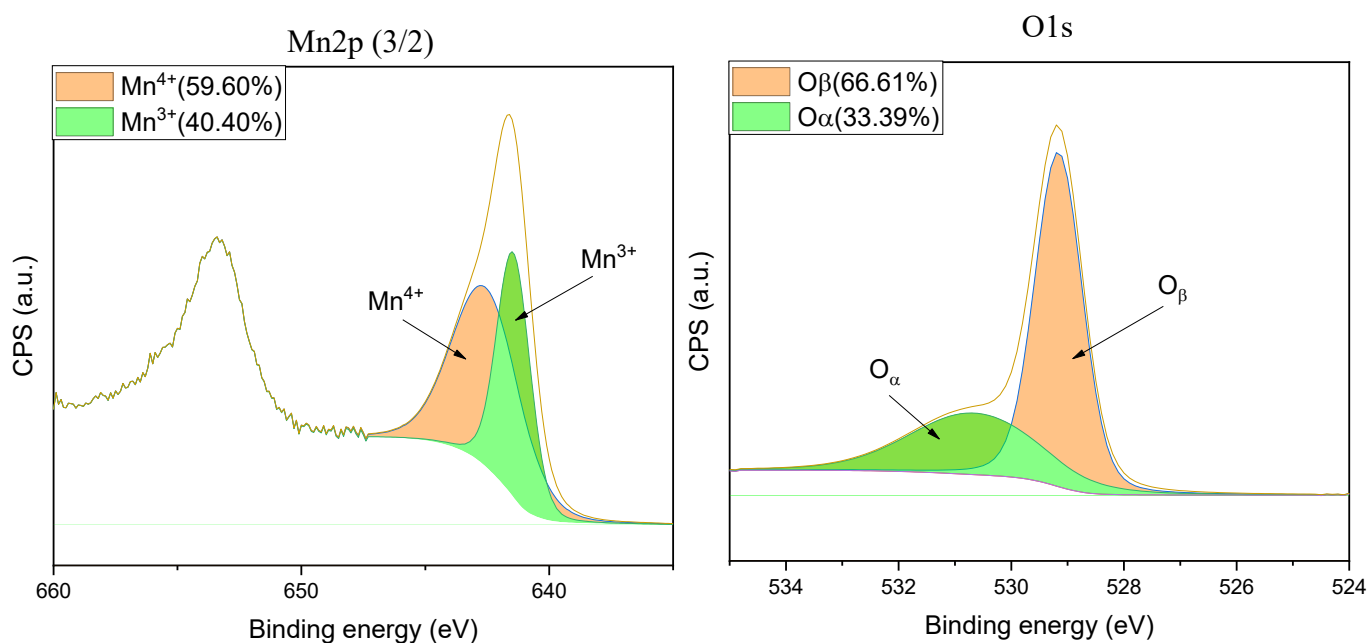


**Figura 3.25** Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s di MnO<sub>2</sub> commerciale

**Tabella 3.17** Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO<sub>2</sub>\_comm

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	1,47
<b>Oα/Oβ</b>	0,43

- **MnO<sub>2</sub>-SCS**

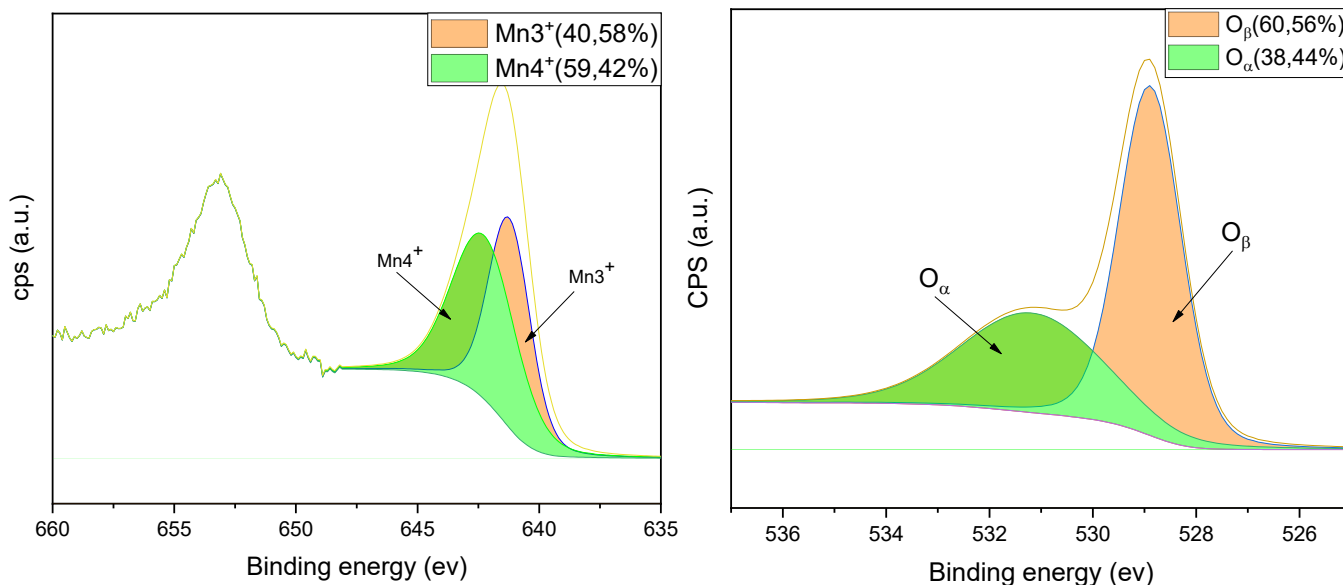


**Figura 3.26** Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s di MnO<sub>2</sub>\_SCS

**Tabella 3.18** Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO<sub>2</sub>\_SCS

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	2,15
<b>O<math>\alpha</math>/O<math>\beta</math></b>	0,50

- MnO<sub>2</sub>\_NC



**Figura 3.27** Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s di MnO<sub>2</sub>\_NC

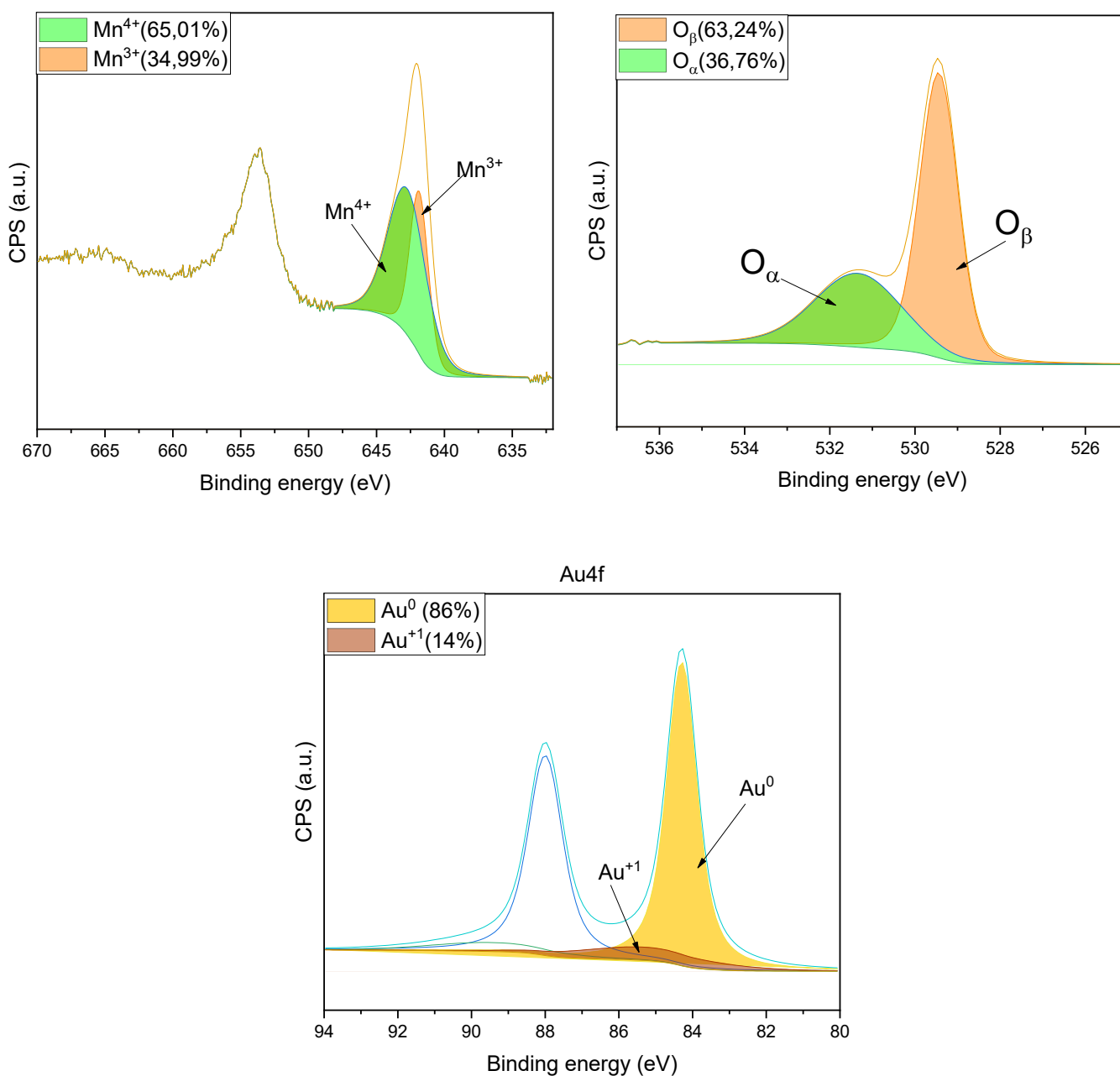
**Tabella 3.19** Risultati analisi XPS Mn2p (3/2) MnO<sub>2</sub>\_NC

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	1,46
<b>O<math>\alpha</math>/O<math>\beta</math></b>	0,63

Successivamente alla deposizione della fase attiva (Au), Au-MnO<sub>2</sub>\_NC è stato l'unico catalizzatore a far registrare un aumento del rapporto O $\alpha$ /O $\beta$ . Questo testimonia la buona riuscita della funzionalizzazione, che ha portato ad un aumento della mobilità degli ossigeni superficiali, indebolendo il legame metallo ossigeno. Anche in questo caso l'andamento del rapporto Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> segue l'andamento opposto del rapporto O $\alpha$ /O $\beta$ . A testimonianza del fatto che una maggior quantità di Mn<sup>3+</sup> favorisce la formazione di ossigeni superficiali mobili. Dopo la deposizione di oro il campione che il più alto O $\alpha$ /O $\beta$  è Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS > Au-MnO<sub>2</sub>\_NC > Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS. Bisogna notare però che tale rapporto è aumentato, dopo la deposizione di oro, per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC, passando da 0,63 a 0,71, mentre è diminuito per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS, passando da 1,66 a 0,76. Questa diminuzione fa notare che la mal deposizione di oro in questo campione ne ha intaccato le proprietà chimico-fisiche. Per quanto riguarda la deconvoluzione dei picchi dell'orbitale Au4f dell'oro, si può osservare che Au-MnO<sub>2</sub>\_NC e Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS hanno la compresenza di Au<sup>0</sup> ed Au<sup>+1</sup>, mentre Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS ha solo Au<sup>0</sup>. Questo può essere spiegato

dal fatto che quando le nanoparticelle di oro sono estremamente piccole, al di sotto dei cento atomi (0-2 nm), compaiono anche in forma ossidata  $\text{Au}^{+1/+3}$ , e diventano in grado di compiere cicli redox che coinvolgono anche il manganese, creando difettività. Talvolta, entrando anche nel reticolo dell'ossido a formare legami Mn-O-Au<sup>53</sup>. Il fatto che, come riportato in tabella 3.23, il rapporto  $\text{Au}^{+1}/\text{Au}^0$  decresce nei vari campioni, come decresce l'attività di questi ultimi, e come cresce la grandezza media delle nanoparticelle disperse. Questo fa dedurre, quindi, che il campione Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS, che possiede soltanto  $\text{Au}^0$ , è anche quello che non presenta nanoparticelle estremamente piccole, con dimensione anche minore di un nanometro. La gaussiana di distribuzione della dimensione delle nanoparticelle di oro, osservabile in figura 3.21 è in accordo con questa tesi.

- Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

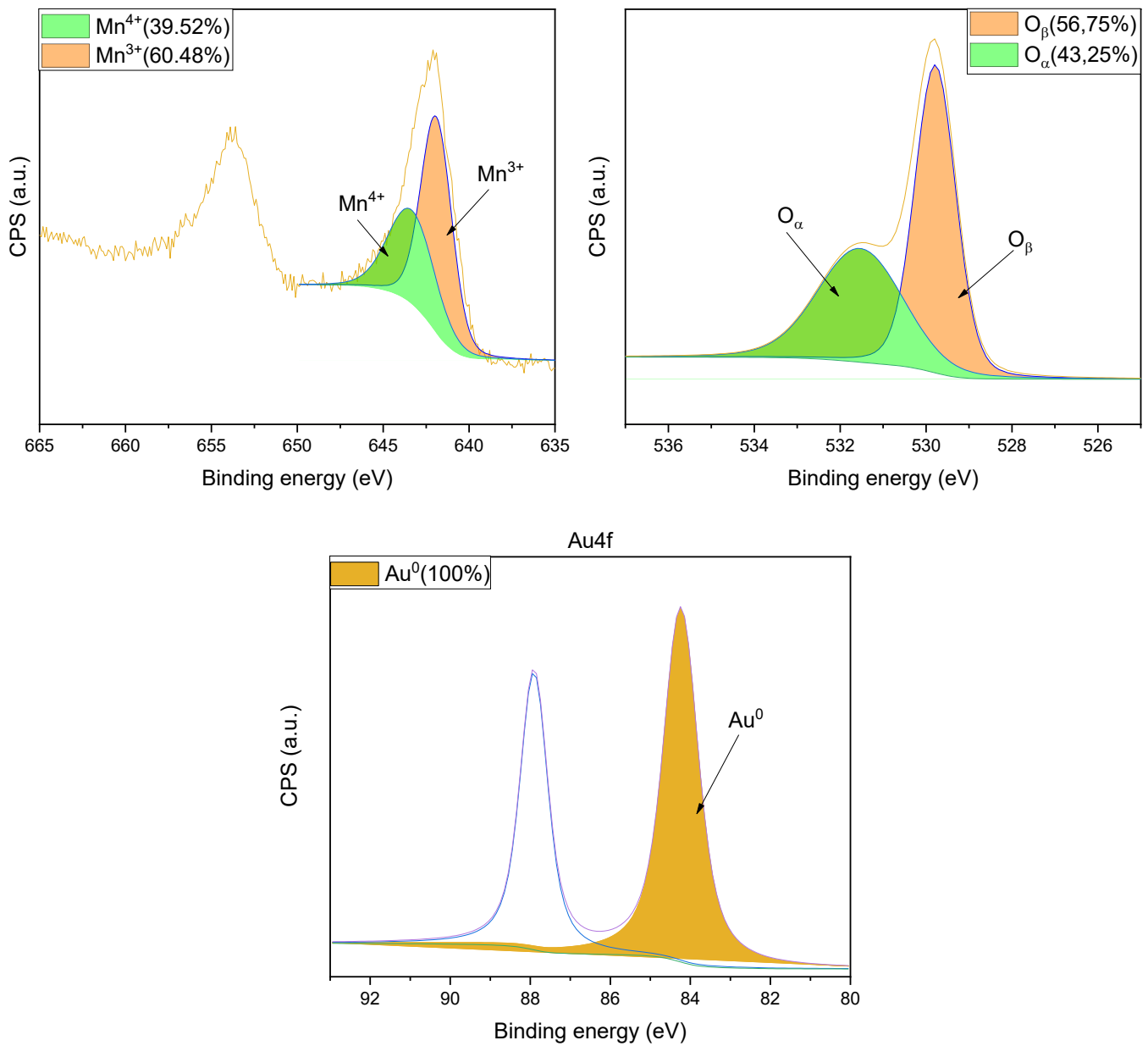


**Figura 3.28** Deconvoluzioni orbitali Mn2p (3/2) e O1s ed Au4f di Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

**Tabella 3.20** Risultati analisi XPS Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	1,86
<b>O<sub>α</sub>/O<sub>β</sub></b>	0,58
<b>Au<sup>+1</sup>/Au<sup>0</sup></b>	0,16

• **Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS**

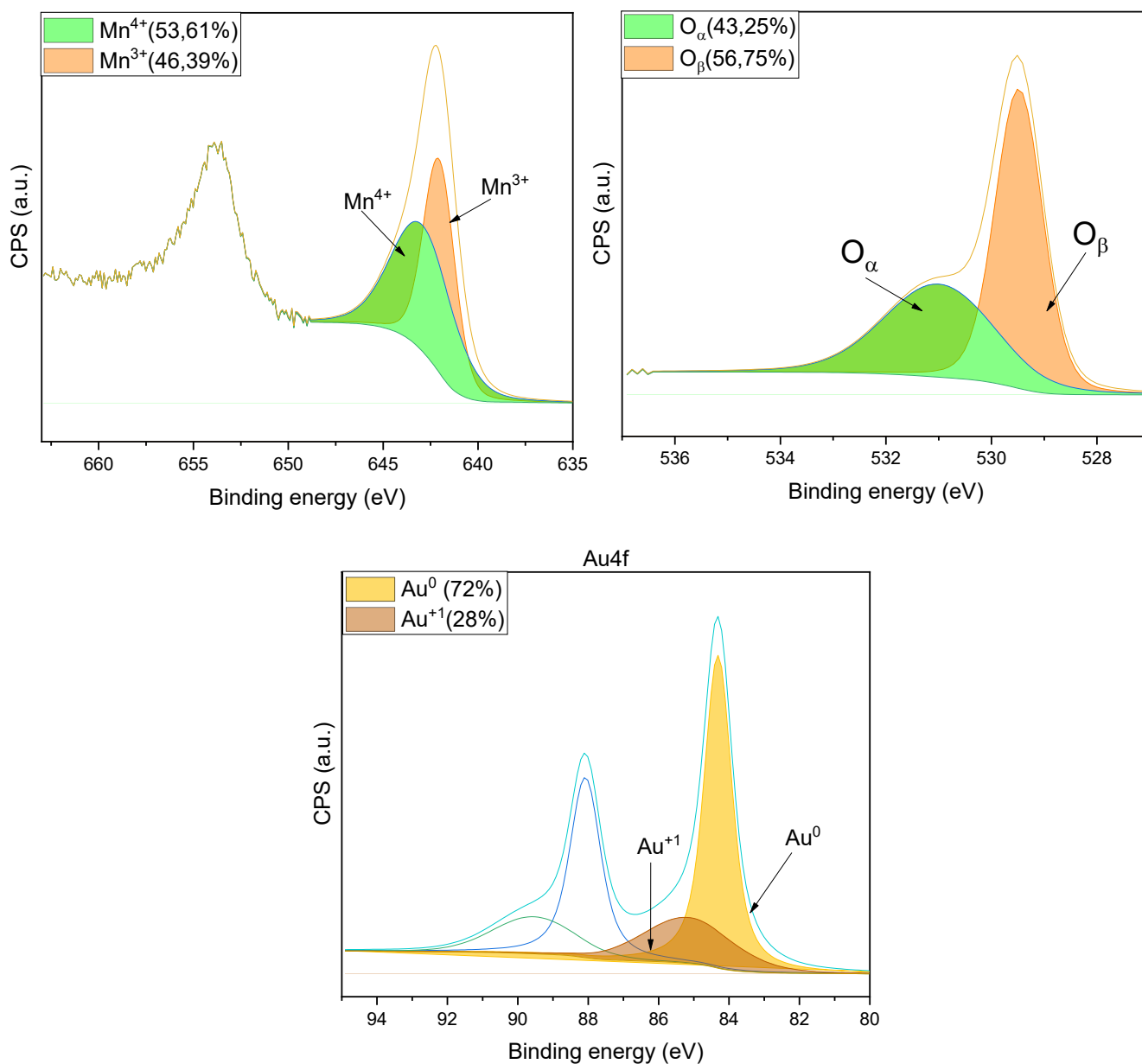


**Figura 3.29** Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s ed Au4f di Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

**Tabella 3.21** Risultati analisi XPS Mn2p Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	<b>0,65</b>
<b>O<sub>α</sub>/O<sub>β</sub></b>	<b>0,76</b>
<b>Au<sup>+1</sup>/Au<sup>0</sup></b>	<b>0</b>

- Au-MnO<sub>2</sub>\_NC**



**Figura 3.30** Deconvoluzioni orbitali Mn2p(3/2) e O1s ed Au4f di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC

**Tabella 3.22** Risultati analisi XPS Mn2p Au-MnO<sub>2</sub>\_NC

<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	1,15
<b>O<math>\alpha</math>/O<math>\beta</math></b>	0,71
<b>Au<sup>+1</sup>/Au<sup>0</sup></b>	0,39

**Tabella 3.23** Riassunto risultati di analisi degli stati chimici superficiali

	<b>Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup></b>	<b>O<math>\alpha</math>/O<math>\beta</math></b>	<b>Au<sup>+1</sup>/Au<sup>0</sup></b>
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	1,46	0,63	/
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	2,15	0,5	/
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	0,1	1,66	/
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	1,15	0,71	0,39
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	1,86	0,58	0,16
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	0,65	0,76	0

## 3.4 Proprietà redox

### 3.4.1 Desorbimento di ossigeno ( $O_2$ \_TPD)

L'analisi di desorbimento di ossigeno è utile a comprendere ed a quantificare le varie tipologie di ossigeni che compongono il nostro campione. Maggiore è la quantità di ossigeno che un campione rilascia, e più è bassa la temperatura a cui questo desorbimento avviene, maggiore sarà la mobilità e la reattività degli ossigeni che lo compongono. I profili che osserviamo di seguito, in figura 31, mostrano come tutti e tre i materiali sintetizzati (non commerciali) hanno due bande di desorbimento principali, la prima dai 490 ai 600°C, ed una seconda intorno agli 800°C. Entrambi i picchi possono essere attribuiti ad ossigeni di reticolo (specie  $\beta$ ) legati a manganese in diversi stati di ossidazione, più basso per il primo picco e più alto per il secondo. È possibile notare che il primo picco contribuisce in tutti e tre i casi ad una alta percentuale di tutto l'ossigeno rilasciato durante l'analisi. Il picco osservabile intorno agli 800 °C corrisponde alla riduzione della fase principale seguendo l'ordine  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ <sup>36</sup>. È possibile notare come profilo di  $MnO_2\_NC$ , si nota una spalla molto debole (tra i 350-450°C)

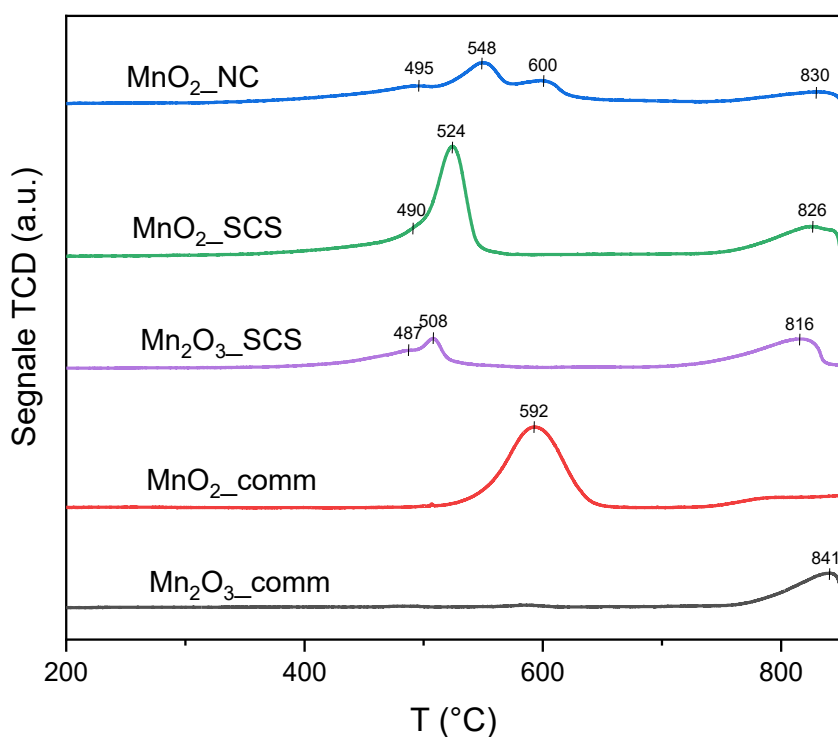


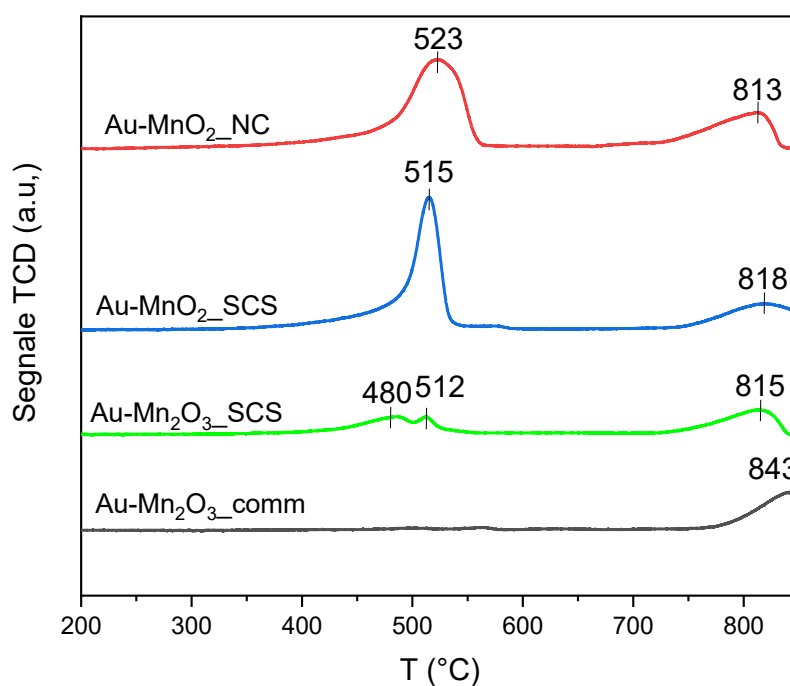
Figura 3.31 Profili di  $O_2$ -TPD dei diversi  $MnO_x$

nel picco a più bassa temperatura, che potrebbe essere attribuita a specie chimiche ossigenate chemisorbite (specie  $\alpha$ ).

**Tabella 3.24** Risultati quantitativi analisi O<sub>2</sub>-TPD dei diversi MnO<sub>x</sub>

	<b>mmolO<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub></b>
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	8
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	11,2
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	6
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	11
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	3,5

Dopo la deposizione di oro il profilo di O<sub>2</sub>\_TPD dei campioni commerciali è rimasto pressoché invariato, mentre quello dell' Au-MnO<sub>2</sub>\_NC ha visto un notevole incremento del rilascio di ossigeni nel primo picco principale (tab. 28), che ha anche cambiato forma, ma continua a



**Figura 3.32** Profili di O<sub>2</sub>-TPD dei diversi Au-MnO<sub>x</sub>

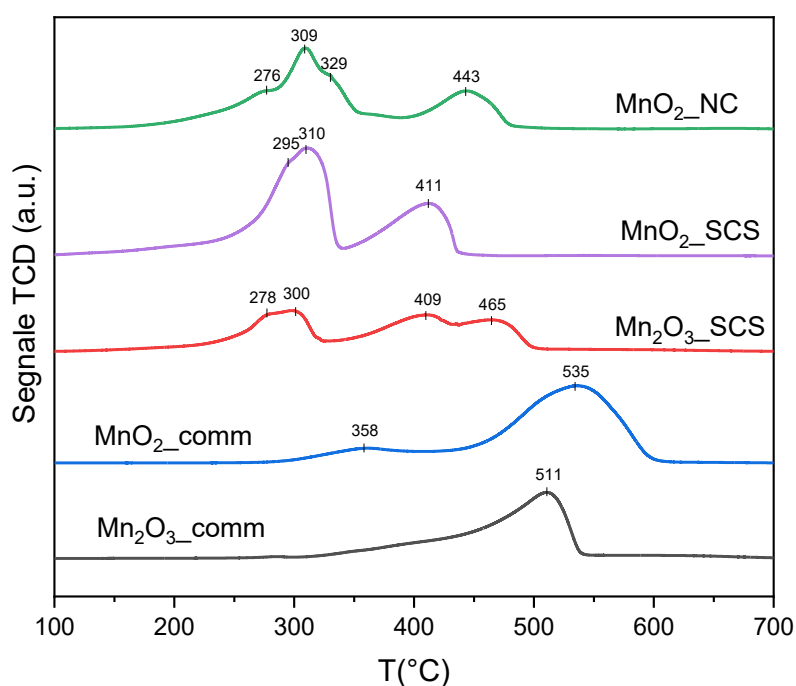
presentare la debole spalla attribuibile alle specie alpha. Sia il primo picco dell' Au-MnO<sub>2</sub>\_NC, che dell' SCS, si sono spostati a temperature leggermente più basse.

**Tabella 3.25** Risultati quantitativi analisi O<sub>2</sub>-TPD dei diversi Au-MnO<sub>x</sub>

	<b>mmolO<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub></b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	15,8
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	10
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	5,5
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	4,5

### 3.4.2 Riduzione in temperatura programmata, con idrogeno. (H<sub>2</sub>\_TPR)

Tramite la H<sub>2</sub> TPR si è andati a studiare la reattività delle specie ossigenate all'interno dei nostri campioni. Tenendo sempre a mente l'ordine di riduzione degli ossi di manganese che va da Mn<sup>+4</sup> (MnO<sub>2</sub>) verso Mn<sup>+3</sup> (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fino a Mn<sup>+2</sup> (MnO). Per MnO<sub>2</sub>\_SCS nel profilo di riduzione, in figura 3.33, si osserva un picco di riduzione a 310 °C con una spalla 295 °C, questi possono



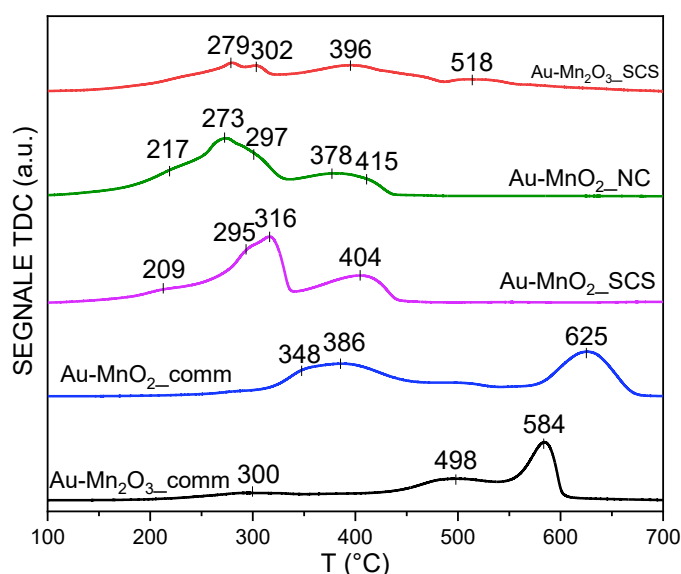
**Figura 3.33** Profili di H<sub>2</sub>-TPR dei diversi MnO<sub>x</sub>

essere associati rispettivamente alla riduzione MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mentre il picco a 411°C alla riduzione completa a MnO. Gli stessi picchi di riduzione, in range di temperature leggermente diversi, si osservano negli altri campioni di sintesi. Di, seguito, in tabella 3.26, sono riportati i consumi di idrogeno di tutti i campioni analizzati.

**Tabella 3.26** Risultati quantitativi analisi H<sub>2</sub>-TPR dei diversi MnO<sub>x</sub>

	<b>mmolH<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub></b>
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	11,65
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	13,62
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	8,87
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	12,9
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	8,6

Dopo la deposizione della fase attiva (Au) si registra un notevole miglioramento del profilo di riduzione di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC. Esso, infatti, vede un aumento del 30 % dell'idrogeno consumato, e tutti i suoi picchi principali sono traslati a temperature più basse. Anche Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha visto un sensibile aumento del suo consumo di idrogeno, tale idrogeno però, viene ossidato lungo un arco di temperature molto più ampio, con minore percentuale di consumo alle basse temperature rispetto agli altri due campioni, e lo si può osservare in figura 3.34. Da questa ultima, si può



**Figura 3.34** Profili di H<sub>2</sub>-TPR dei diversi Au-MnO<sub>x</sub>

inoltre come, in accordo con quanto osservato nell'XPS, Au-MnO<sub>2</sub>\_NC ed Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS hanno una spalla, rispettivamente a 209 e 217 °C, nel primo picco di riduzione, probabilmente attribuibile alla riduzione della componente di Au<sup>+1</sup>, rilevata in questi campioni. Tale andamento è in accordo con quanto rilevato da XPS, anche per l'intensità della spalla, che infatti è più pronunciata in MnO<sub>2</sub>\_NC, meno pronunciata in MnO<sub>2</sub>\_SCS ed assente in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS. Si riportano di seguito, in tabella 3.27, i consumi di idrogeno di tutti i campioni funzionalizzati con oro.

**Tabella 3.27** Risultati quantitativi analisi H<sub>2</sub>-TPR dei diversi Au-MnO<sub>x</sub>

	<b>mmolH<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub></b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	15,17
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	13,43
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	16,39
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	16,42
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	12,17

### 3.5 Test catalitici

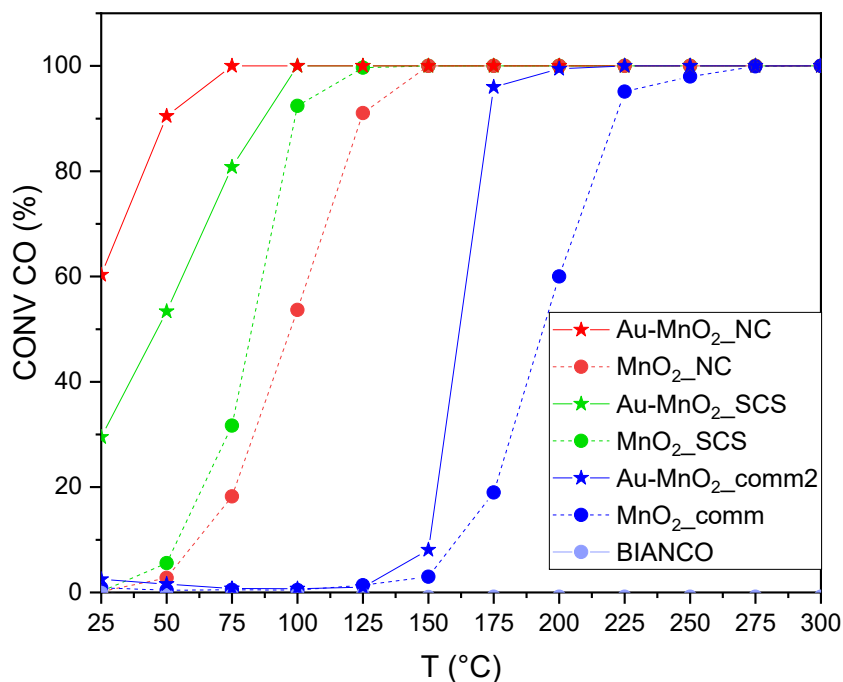
È stato testato il comportamento catalitico verso il monossido di carbonio (CO) e due composti organici volatili, quali etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e propilene (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) nel range 25-300 °C. Sul catalizzatore più performante sono poi stati svolti i test di stabilità e test ciclici. Nel range di temperatura in cui sono stati testati i catalizzatori, nessuna di queste reazioni di ossidazione sarebbe avvenuta senza l'utilizzo degli stessi. Questo è rappresentato dai bianchi osservabili nei grafici di seguito. Inoltre, per confronto sono stati svolti i test con materiali catalitici commerciali, dalla bassa area superficiale ed attività catalitica.

#### 3.5.1 Test di attività - MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

Dai test sul monossido di carbonio si è potuto osservare che si ha conversione completa a 60 °C per Au-MnO<sub>2</sub>\_NC, a 100 °C per Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS e 150 °C per il Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS. È interessante notare come il catalizzatore sintetizzato con la metodica nanocasting, dopo la deposizione della fase attiva, presenti un aumento di attività molto più accentuato rispetto a quelli SCS, dotati di minor area superficiale.

Come si può osservare da figura 3.37, per entrambi i catalizzatori Au-MnO<sub>2</sub>, la sigmoide di conversione non si è potuta chiudere poiché i catalizzatori hanno conversione maggiore di zero alla temperatura minima del forno utilizzato. Per questo motivo, con il catalizzatore più performante è stato svolto un test nelle stesse condizioni, ma con 30 mg e 20 mg di materiale catalitico invece che 50 mg. Il risultato è visibile in figura 3.35.

- **MnO<sub>2</sub>**

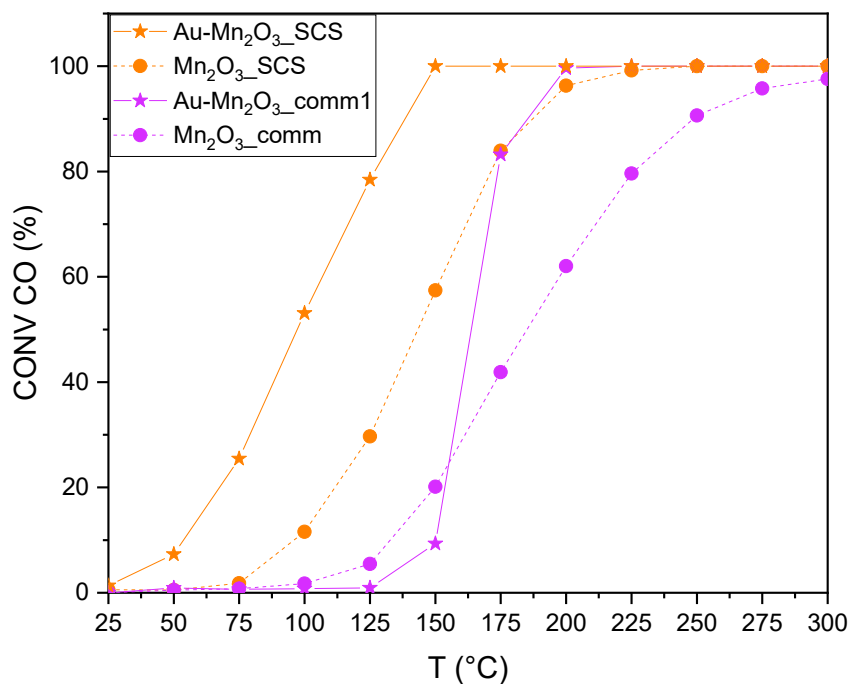


**Figura 3.35** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO, tra tutte le fasi con supporto MnO<sub>2</sub>

**Tabella 3.28** Risultati test catalitici di abbattimento del CO di tutti i campioni di fase MnO<sub>2</sub>

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (μmol/m<sup>2</sup>h)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	<20	<20	40	2,94 (20°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	<20	50	89	2,06 (20°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	55	85	95	4,49 (125°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	60	95	120	1,21 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2</b>	150	162	173	166 (150°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	164	180	220	20 (150°C)

•  $Mn_2O_3$

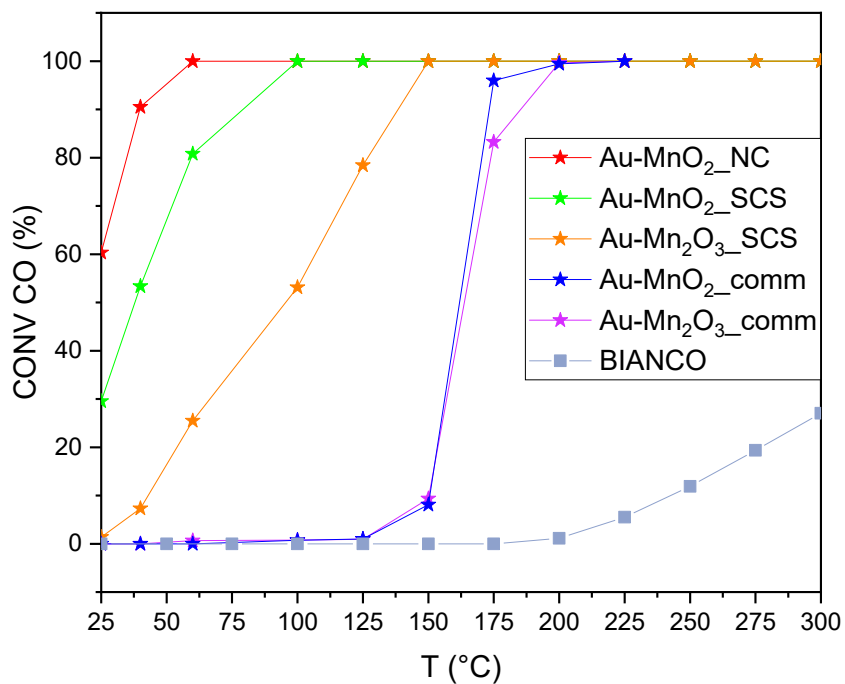


**Figura 3.36** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO, tra tutte le fasi con supporto  $Mn_2O_3$

**Tabella 3.29** Risultati dei test catalitici di abbattimento del CO di tutti i campioni di fase  $Mn_2O_3$

	T10 (°C)	T50(°C)	T90(°C)	Rates ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$ )
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	54	97	138	0,85 (50°C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	100	140	182	1,45 (100°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1</b>	150	162	185	1,22 (100°C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1</b>	149	194	252	3,25 (100°C)

• **Au-MnO<sub>x</sub>**



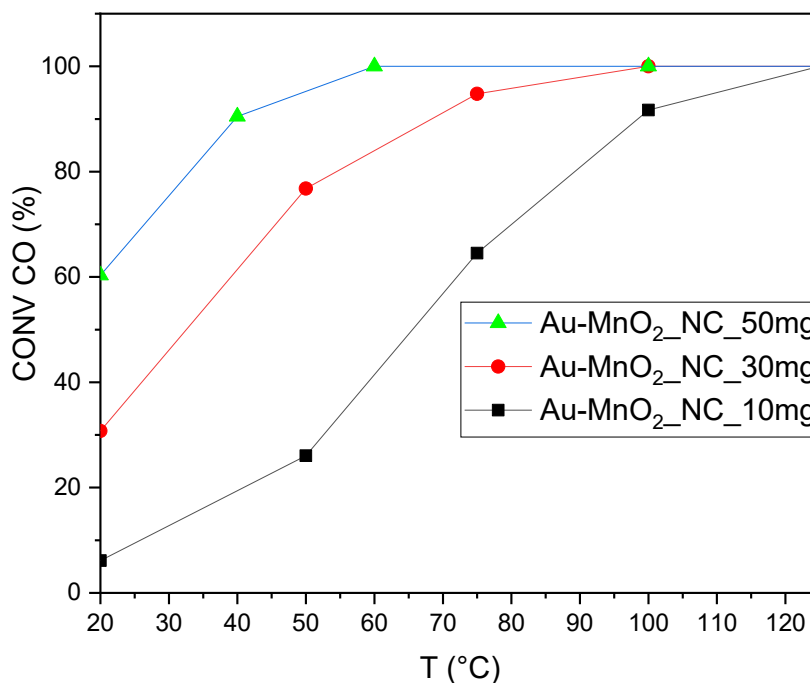
**Figura 3.37** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del CO dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

**Tabella 3.30** Risultati dei test catalitici di abbattimento del CO dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (μmol/m<sup>2</sup>h)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	<20	<20	40	2,94 (20°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	<20	50	89	2,06 (20°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	54	97	138	0,85 (50°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2</b>	150	162	173	166 (150°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1</b>	150	162	185	1,22 (100°C)

- **Test con 50, 30 mg e 10 mg di catalizzatore**

I test di attività catalitica in figura 3.26 sono stati praticati all'obiettivo di riuscire a chiudere la curva di conversione dell'Au-MnO<sub>2</sub>\_NC, allo scopo di riuscire a chiudere la curva di conversione dello stesso rispetto al CO. Questo è utile per studiare l'aspetto cinetico della



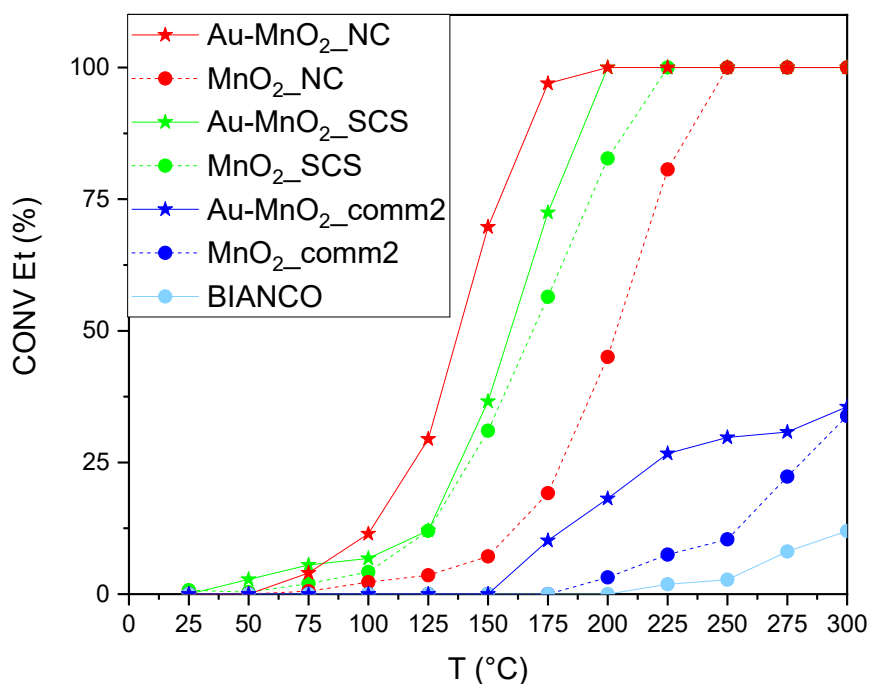
**Figura 3.38** Test sul CO con 30 e 10 mg di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC per cercare di chiudere la curva di conversione

reazione, che è preponderante, rispetto a quello diffusivo, alle basse conversioni. Con il test a 10 mg, la curva di conversione non è ancora chiusa del tutto, ma possiamo comunque studiare gli aspetti cinetici del catalizzatore, visto che abbiamo raggiunto conversioni tra il 6 ed il 20%, che è un range adatto a questo tipo di studio.

### 3.5.2 Test di attività - ETILENE (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Dai test sull'etilene si è potuto osservare che, ancora una volta il catalizzatore più performante è l'Au-MnO<sub>2</sub>\_NC, che di nuovo dimostra un notevole incremento di attività rispetto allo stesso supporto senza oro, raggiungendo conversione completa a 175 °C. Mentre sono necessari 200 °C per Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS e 225 per Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS. È interessante notare come entrambi i campioni di supporto MnO<sub>2</sub> mostrano attività non trascurabili già alla temperatura di 75 °C, nonostante un composto molto difficile da ossidare come l'etilene.

• **MnO<sub>2</sub>**

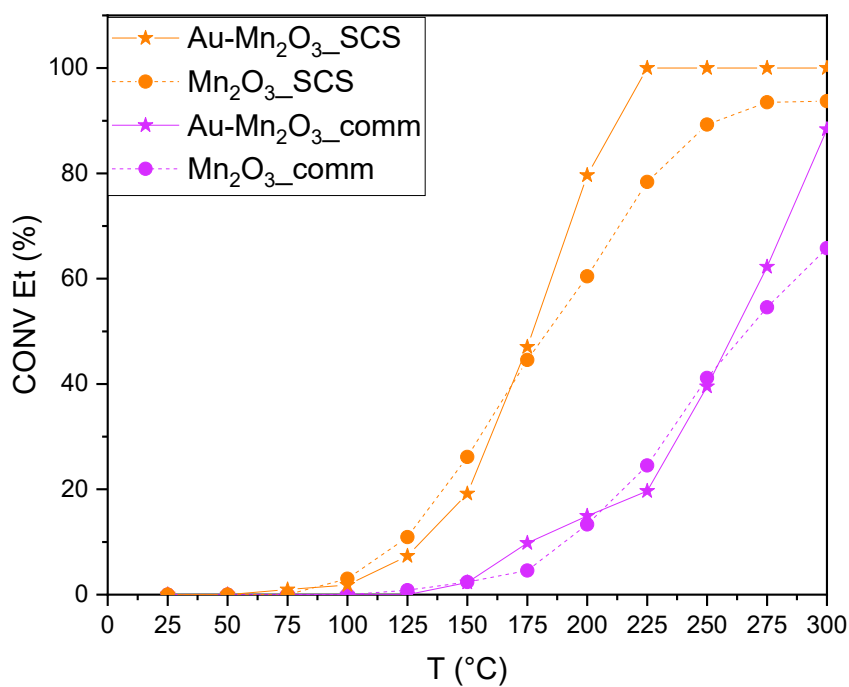


**Figura 3.39** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene, tra tutte le fasi con supporto MnO<sub>2</sub>

**Tabella 3.31** Risultati test catalitici di abbattimento dell'etilene di tutti i campioni di fase MnO<sub>2</sub>

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (μmol/m<sup>2</sup>h)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	95	138	169	1,25 (125°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	150	205	235	0,074 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	114	156	188	0,77 (125°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	125	170	210	0,68 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	175	327	375	35 (175°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	250	>300	>300	19,5 (200°C)

- $Mn_2O_3$



**Figura 3.40** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene, tra tutte le fasi con supporto  $Mn_2O_3$

**Tabella 3.32** Risultati test catalitici di abbattimento dell'etilene di tutti i campioni di fase  $Mn_2O_3$

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (<math>\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}</math>)</b>
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	131	177	213	0,77 (125°C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	125	184	250	1,29 (125°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	175	261	320	16,03 (175 °C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	191	266	>325	7,53 (175 °C)

- Au\_MnO<sub>x</sub>

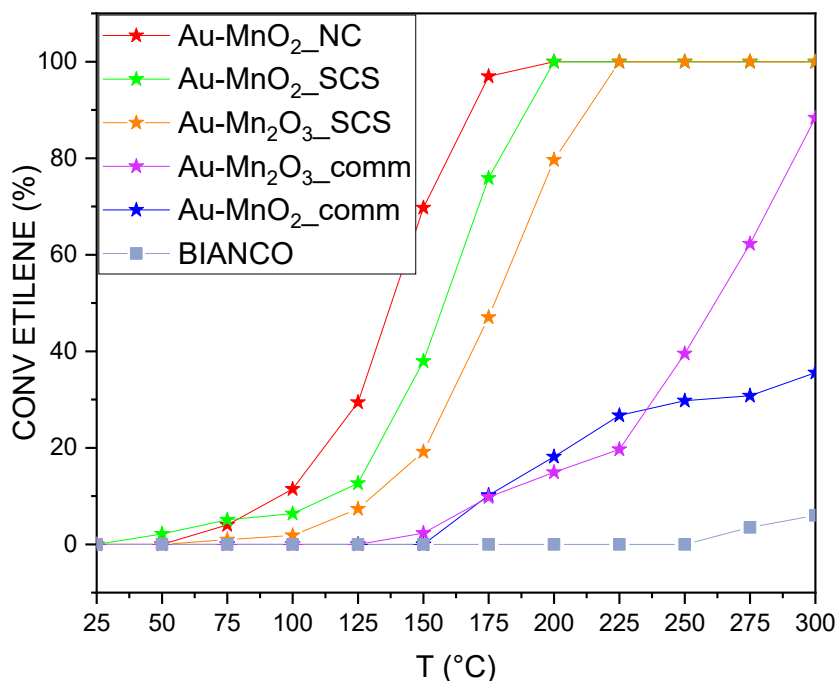


Figura 3.41 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'etilene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

Tabella 3.33 Risultati dei test catalitici di abbattimento dell'etilene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

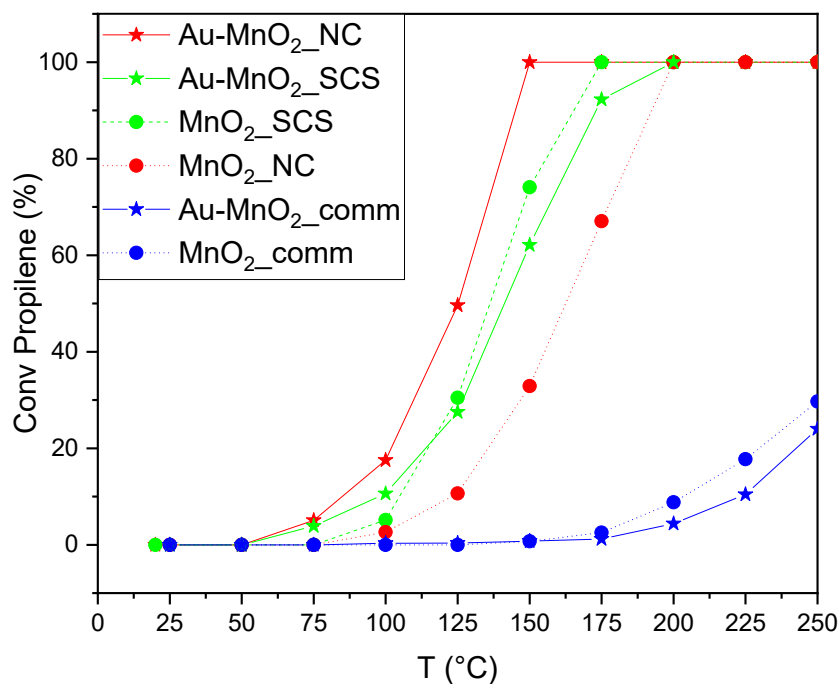
	T10 (°C)	T50(°C)	T90(°C)	Rates (μmol/m <sup>2</sup> h)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	95	138	169	1,25 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	114	156	188	0,77 (125°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	131	177	213	0,77 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2</b>	175	327	375	35 (175°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1</b>	175	261	320	16,03 (175 °C)

### 3.5.3 Test di attività - PROPYLENE (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

I test sul propilene hanno seguito la stessa trama dei precedenti con il catalizzatore nanocasting funzionalizzato che ha un notevole miglioramento rispetto al supporto senza fase attiva, riuscendo a convertire il 100% del propilene ad anidride carbonica a 150 °C, a differenza dei

200°C necessari ad Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS e Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS. Anche in questo caso si osservano attività di tutti e tre i materiali al di sotto dei 100°C.

- **MnO<sub>2</sub>**

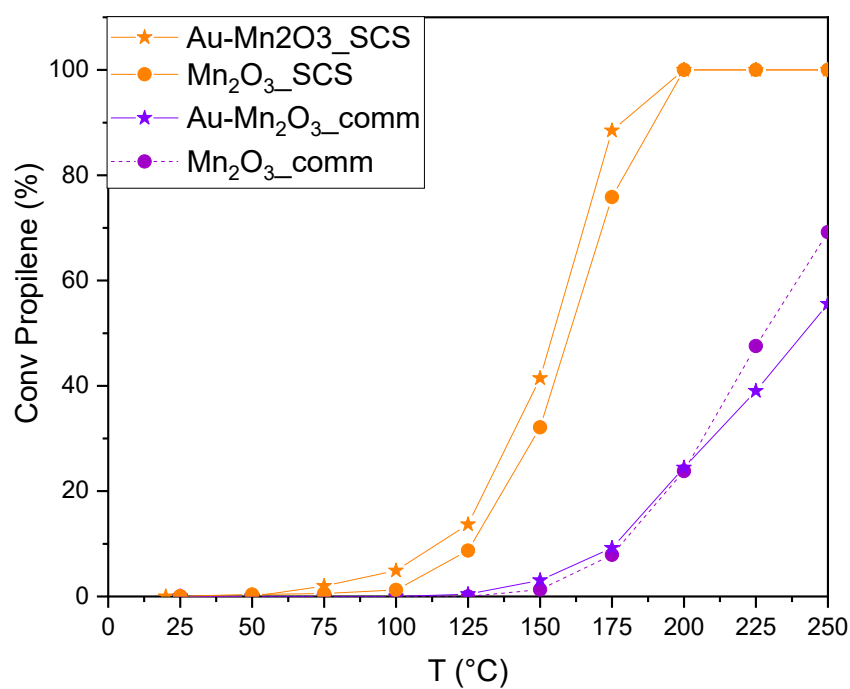


**Figura 3.42** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'propilene, tra tutte le fasi con supporto MnO<sub>2</sub>

**Tabella 3.34** Risultati test catalitici di abbattimento dell'propilene di tutti i campioni di fase MnO<sub>2</sub>

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (μmol/m<sup>2</sup>h)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	85	125	145	0,85 (100°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_NC</b>	123	163	192	0,35 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	100	141	173	0,68 (100°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	105	136	165	2,28 (125°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	225	275	>300	1,56 (175°C)
<b>MnO<sub>2</sub>_comm</b>	203	282	334	4,88 (150°C)

- $\text{Mn}_2\text{O}_3$

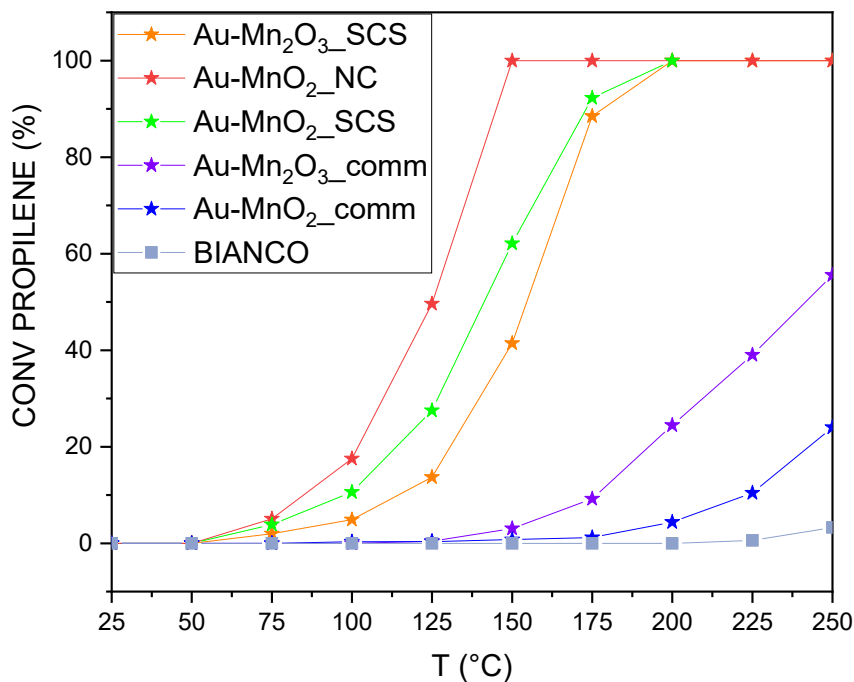


**Figura 3.43** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento dell'propilene, tra tutte le fasi con supporto  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

**Tabella 3.35** Risultati test catalitici di abbattimento dell'propilene di tutti i campioni di fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (<math>\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}</math>)</b>
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	114	155	178	1,65 (125°C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	126	160	190	1 (125°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	176	242	>250	4,43 (150 °C)
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	178	226	290	2,33(150 °C)

- **Au-MnO<sub>x</sub>**



**Figura 3.44** Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del propilene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

**Tabella 3.36** Risultati dei test catalitici di abbattimento dell'propilene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

	<b>T10 (°C)</b>	<b>T50(°C)</b>	<b>T90(°C)</b>	<b>Rates (μmol/m<sup>2</sup>h)</b>
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	85	125	145	0,85 (100°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	100	141	173	0,68 (100°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	114	155	178	0,59 (100°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm2</b>	225	275	>300	1,56 (175°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm1</b>	176	242	>250	4,43 (150 °C)

### 3.5.4 Test di attività - TOLUENE (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

Si sono testati i materiali catalitici anche nell'ossidazione del toluene, che è un composto molto importante poiché mette alla prova i catalizzatori con una gamma di composti molto presente tra gli inquinanti aerei, tendenzialmente molto resistente all'ossidazione, e spesso dannosa per

l'uomo, come gli aromatici<sup>54</sup>. Il toluene, a differenza degli inquinanti fin ora trattati ha anche maggiore tendenza a formare numerosi sottoprodotti indesiderati, invece di ossidarsi completamente a CO<sub>2</sub><sup>55</sup>. Per questo motivo, in questo caso, è ancora più importante la capacità selettiva del catalizzatore che altrimenti potrebbe portare alla formazione di composti perfino più dannosi del toluene stesso. Anche in questo caso, il catalizzatore che si è rivelato più performante, sia dal punto di vista dell'attività, che della selettività è Au-MnO<sub>2</sub>\_NC. Questo, infatti, ossida tutto il toluene a CO<sub>2</sub> alla temperatura si 220°C. Gli alti catalizzatori hanno bisogno di temperature più alte, e nonostante questo, formano una quantità non trascurabile di monossido di carbonio, solo parzialmente ossidato. Questo è prova della non perfetta selettività di Au-MnO<sub>2</sub>\_SCS e Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_SCS.

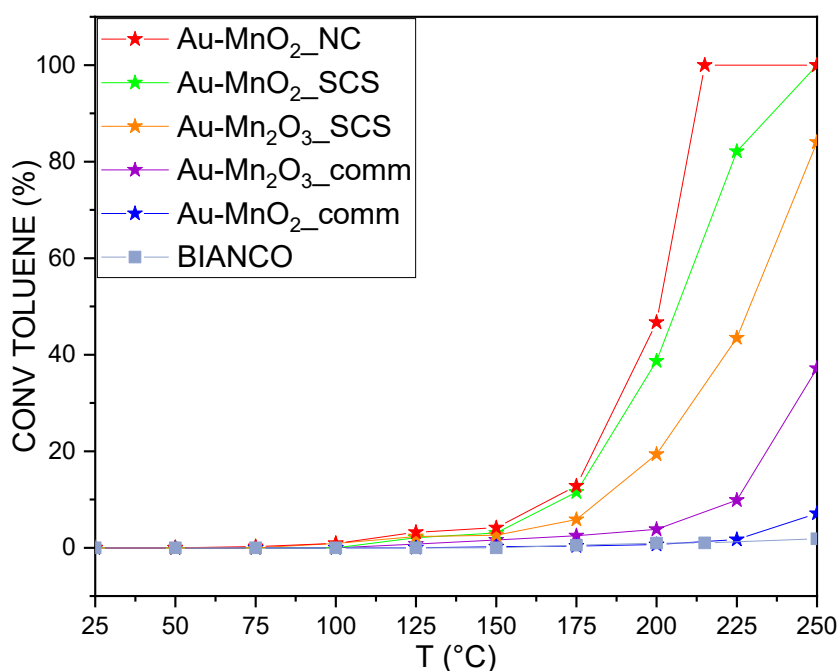


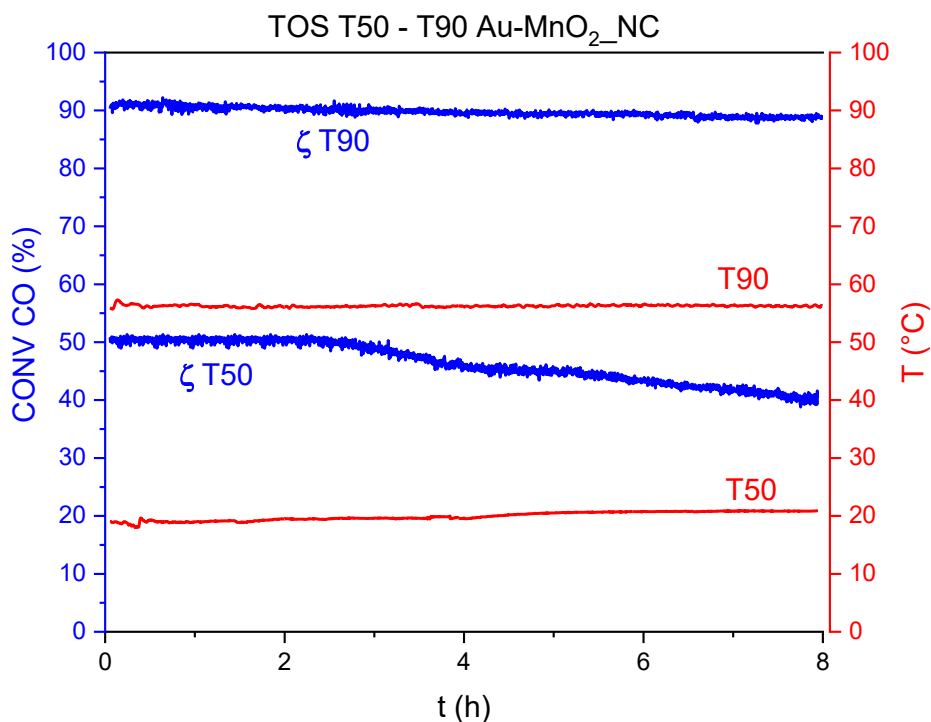
Figura 3.45 Comparazione attività catalitica nell'abbattimento del toluene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

Tabella 3.37 Risultati dei test catalitici di abbattimento del toluene dei vari Au-MnO<sub>x</sub>

	T10 (°C)	T50(°C)	T90(°C)	Rates (μmol/m <sup>2</sup> h)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_NC</b>	167	202	215	0,18 (150°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_SCS</b>	170	207	236	0,19 (150°C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_SCS</b>	183	229	>250	0,27 (150°C)
<b>Au-MnO<sub>2</sub>_comm</b>	>250	>250	>250	0,28 (150 °C)
<b>Au-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>_comm</b>	225	>250	>250	2,31 (150 °C)

### 3.5.5 TOS – MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

Dai test di stabilità sul CO, praticati alla T90 ed alla T50 per 8 ore, è stato possibile osservare che il catalizzatore risulta stabile, mantenendo quasi invariata la conversione dell'inquinante lungo le 8 ore, alla T90 di 57 °C. Per quanto riguarda la conversione alla T50 di 20°C, invece, è stata osservata una progressiva diminuzione della conversione. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che, alla bassa temperatura a cui si è praticato questo test, incorrono meccanismi di

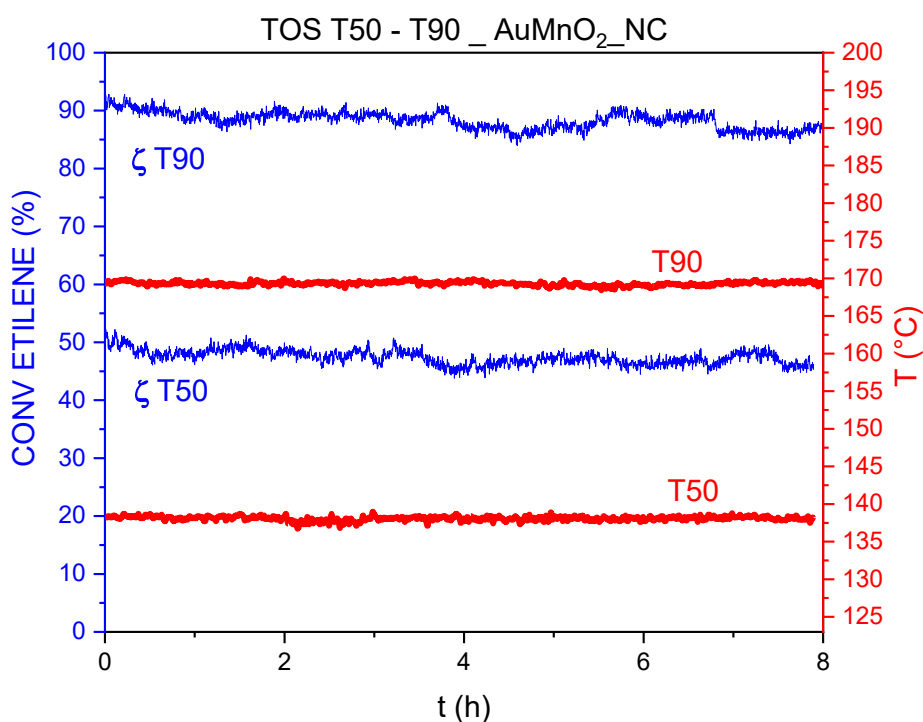


**Figura 3.46** Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con il CO

adsorbimento competitivo tra reagenti (CO) e prodotti di reazione (CO<sub>2</sub>). A questa temperatura il prodotto di reazione non possiede energia sufficiente a desorbire dalla superficie del catalizzatore, andando ad inibire la funzionalità dei siti attivi. Aumentando la temperatura questi effetti di adsorbimento tendono a scomparire ed il catalizzatore risulta più stabile. Questo comportamento del catalizzatore si nota in figura 3.46.

### 3.5.6 TOS - ETILENE (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

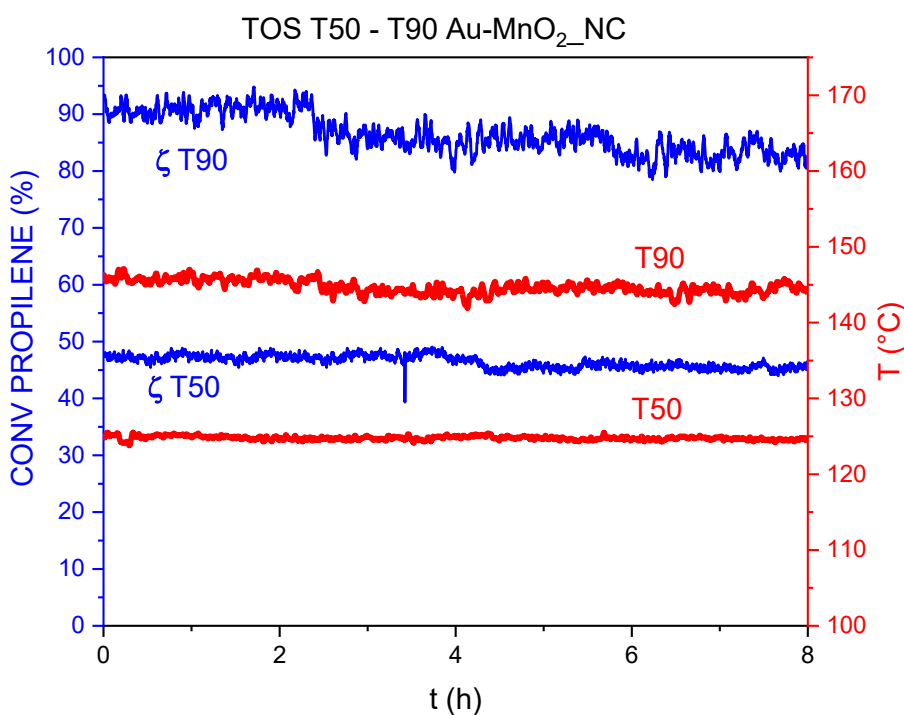
Nei confronti dell'etilene, come si nota da figura 3.47, il catalizzatore si è dimostrato stabile, mantenendo lo stesso grado di conversione, durante tutte le 8 ore del test.



**Figura 3.47** Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con l'etilene

### 3.5.7 TOS - PROPYLENE (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

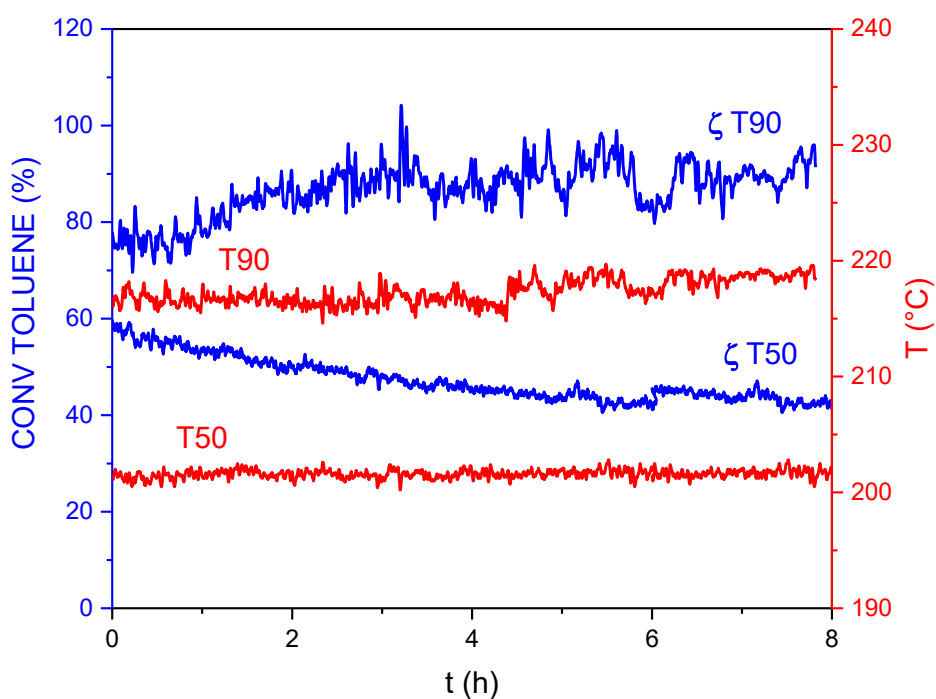
Anche per quanto riguarda i test di stabilità sul propilene, praticati alla T50 e T90 per 8 ore, hanno dimostrato la stabilità del catalizzatore, che è stato in grado di mantenere costante la conversione durante tutta la durata dei test. Come si nota da figura 3.48.



**Figura 3.48** Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con il propilene

### 3.5.8 TOS - TOLUENE (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

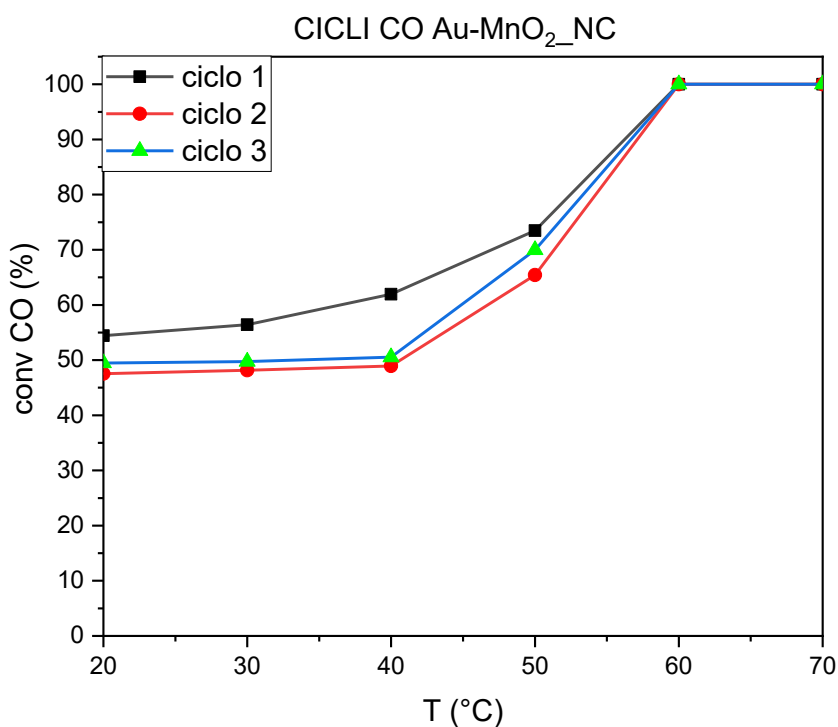
Con il toluene il test di stabilità si fa sicuramente più arduo, vista la numerosa gamma di sottoprodotti che possono formarsi, e la loro diversa affinità con la superficie catalitica, che può creare adsorbimenti e desorbimenti ciclici che causano una oscillazione del valore di conversione a CO<sub>2</sub>. Nonostante ciò, Au-MnO<sub>2</sub>\_NC si è rivelato molto stabile nel TOS T90, anche se con oscillazioni piuttosto marcate, dell'ordine del 5-10%. Nel TOS T50 queste oscillazioni sono state sicuramente più contenute, ma lungo le 8 ore di test il catalizzatore ha subito una perdita di circa il 10% di conversione. Tutto sommato, però, il comportamento si è rivelato stabile e robusto su entrambi i test di stabilità, come si osserva in figura 3.49.



**Figura 3.49** Test di stabilità T90 e T50 di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con il toluene

### 3.5.9 Tre cicli – MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

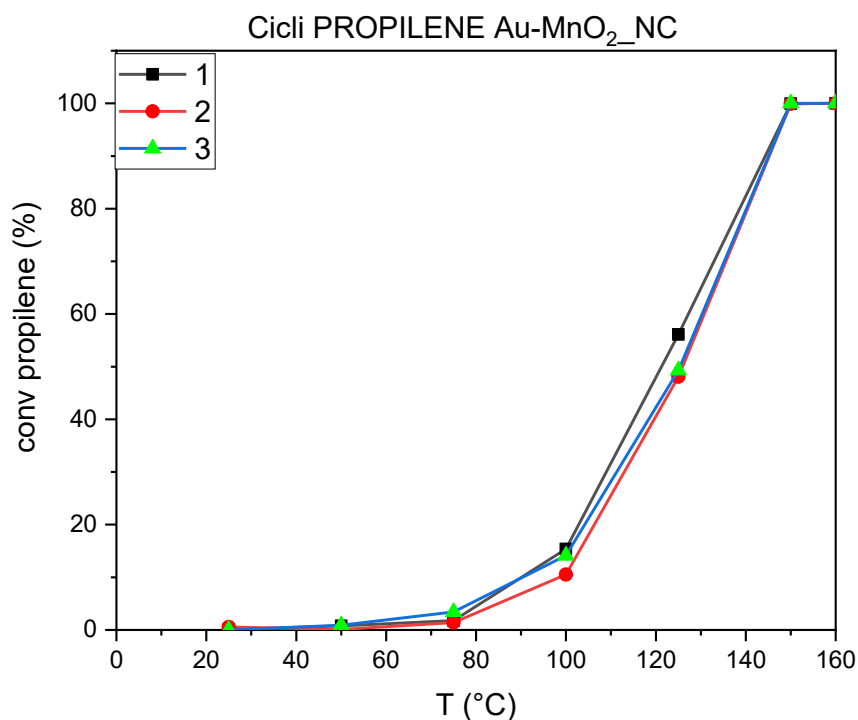
I cicli sul monossido di carbonio hanno, anch'essi, mostrato una certa instabilità del catalizzatore alle basse temperature. Infatti, la conversione che esso performa alla temperatura di 20 °C varia leggermente tra tutti e tre i cicli svolti. Questa instabilità tende a scomparire spostandosi a temperature via via più alte, quando i meccanismi di adsorbimento competitivo, tra prodotto e reagente, si annullano; infatti, in tutti e tre i cicli si raggiunge conversione completa alla temperatura di 60 °C



**Figura 3.50** Test di ciclici di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con il CO

### 3.5.10 Tre cicli - PROPYLENE (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

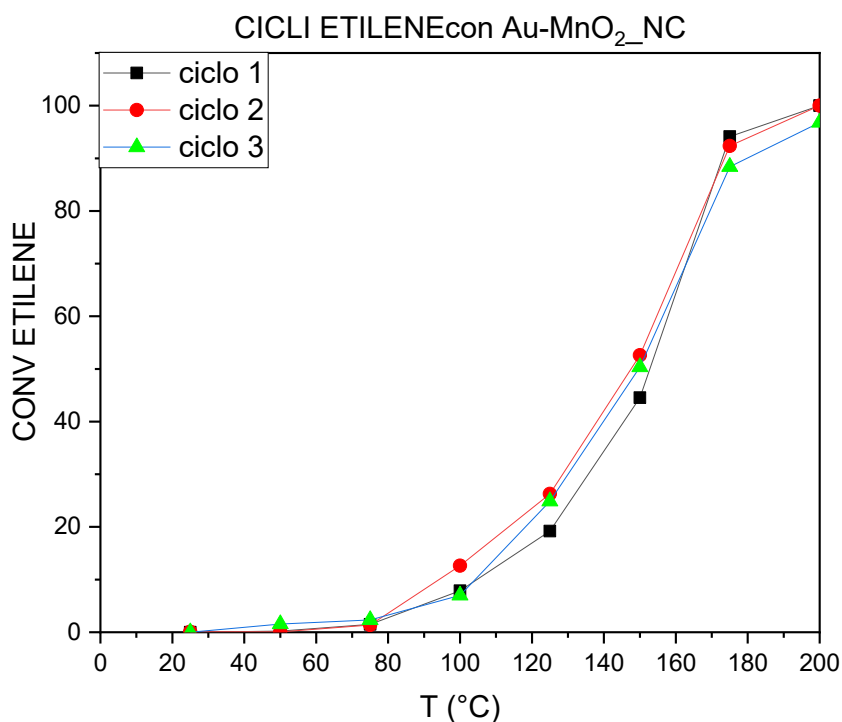
I cicli sul propilene hanno confermato la stabilità e robustezza del catalizzatore a temperature di poco superiori a quella ambiente; infatti, la performance del catalizzatore si è dimostrata perfettamente riproducibile per tutti e tre i cicli, fornendo curve di conversione perfettamente sovrapponibili.



**Figura 3.51** Test ciclici di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con il propilene

### 3.5.11 Tre cicli - ETILENE (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

Anche con l'etilene, come si nota da figura 3.47, il catalizzatore ha mostrato un alto livello di riproducibilità nelle tre curve di conversione ottenute dai test ciclici. Questo dimostra l'ottima stabilità del catalizzatore a temperature maggiore di quella ambiente.



**Figura 3.52** Test ciclici di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con l'etilene

### 3.5.12 Tre cicli - TOLUENE (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

I test ciclici sul toluene risultano perfettamente sovrapponibili l'un l'altro, confermando robustezza, stabilità e riproducibilità delle performance catalitiche di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC verso questo inquinante.

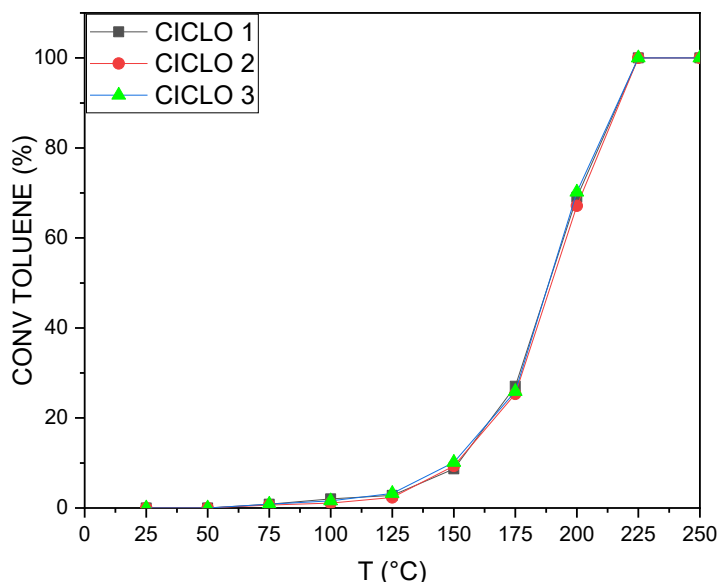


Figura 3.53 Test ciclici di Au-MnO<sub>2</sub>\_NC con toluene

In figura 3.54 sono mostrati due grafici che riportano la relazione tra le rates di ossidazione dei vari inquinanti, normalizzate sia su superficie che su grammo, in funzione della dimensione media delle nanoparticelle disperse sui vari catalizzatori. Si può notare come la relazione tra attività e dimensione media delle nanoparticelle è pressochè lineare in tutti i casi.

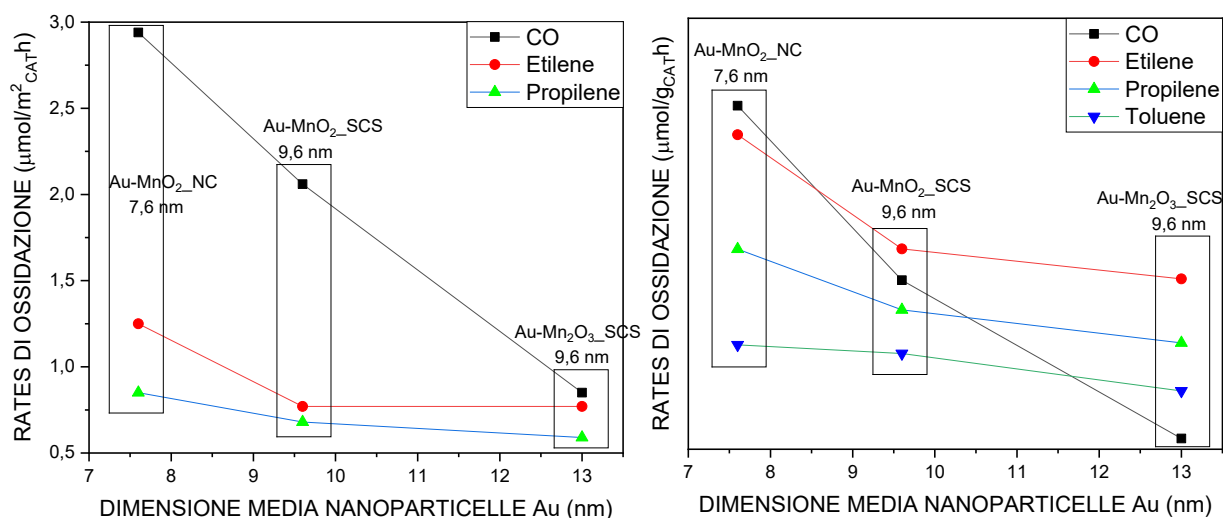


Figura 3.54 Grafici di relazione tra dimensione media delle nanoparticelle e rates di ossidazione superficiali e massiche

## 4. Conclusioni e prospettive future

Da questo studio di tesi è stato possibile determinare l'efficacia della dispersione della fase attiva, oro, su supporti di manganese sulle fasi  $\text{MnO}_2$  ed  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Si è giunti alla conclusione che il catalizzatore più performante nei confronti degli inquinanti da noi studiati è stato Au- $\text{MnO}_2$ \_NC, che ha avuto le velocità di reazione, normalizzate per  $\text{m}^2$  e grammo di catalizzatore, più alte per tutti gli inquinanti. Tale catalizzatore si è rivelato molto attivo nei confronti di tutti gli inquinanti testati. Raggiungendo conversione completa del CO a  $60^\circ\text{C}$ , del propilene a  $150^\circ\text{C}$ , dell'etilene a  $175^\circ\text{C}$  e del toluene a  $220^\circ\text{C}$ . Il catalizzatore si è, inoltre, dimostrato molto performante durante tutti i test di stabilità, mostrando un comportamento un comportamento più variabile solo con il CO, a temperature molto basse (circa  $20^\circ\text{C}$ ), dove l'adsorbimento di  $\text{CO}_2$  crea meccanismi di competizione con l'inquinante. Uno dei motivi principali di tale attività può sicuramente essere l'elevata area superficiale su cui è stato possibile raggiungere un elevato grado di dispersione della fase attiva. Questo ha fatto sì che le nanoparticelle di oro non aggregassero tra loro formando grandi cluster, poco attivi. Ma bensì piccolissime nanoparticelle, in grado di generare numerose imperfezioni e difetti alla struttura cristallina superficiale del materiale. Questo discorso risulta ancora più coerente se si pensa che, senza la funzionalizzazione con oro, il catalizzatore più attivo nei confronti di tutti e tre gli inquinanti è  $\text{MnO}_2$ \_SCS, nonostante la minor area superficiale rispetto a  $\text{MnO}_2$ \_NC. Senza l'aggiunta della fase attiva, infatti,  $\text{MnO}_2$ \_SCS è il catalizzatore che risulta avere le migliori proprietà redox, la maggiore quantità di ossigeno desorbito, ed alla più bassa T, durante la  $\text{O}_2$ -TPD e la maggiore quantità di  $\text{H}_2$  ossidato, ed alla T più bassa, durante la  $\text{H}_2$ -TPR. Il discorso si ribalta con la deposizione della fase attiva, che essendo stata più efficace in Au- $\text{MnO}_2$ \_NC, fa sì che sia avvenuto un aumento di attività, con un notevole miglioramento delle proprietà redox e fisico-chimiche, decisamente più marcato di quello avvenuto nei campioni SCS. Nella  $\text{O}_2$ -TPD (figura 32), infatti, il profilo di desorbimento di Au- $\text{MnO}_2$ \_NC è quello che più è migliorato in confronto al corrispettivo supporto (figura 31) e che anche in termini assoluti ha avuto la maggior quantità di ossigeni desorbiti, ed alle temperature più basse. Analogamente per la  $\text{H}_2$ -TPR. Anche dall'analisi XPS si nota come la deposizione di oro abbia avuto effetti positivi per Au- $\text{MnO}_2$ \_NC, con un aumento del rapporto  $\text{O}\alpha/\text{O}\beta$ , che è divenuto il più alto tra tutti i catalizzatori. Le immagini TEM (figure 28, 29), e la concordanza tra analisi XPS ed  $\text{H}_2$ -TPR, fanno dedurre che la miglior dispersione della fase attiva (Au) sia stata la chiave di questo comportamento.

Riguardo i materiali catalitici studiati in questo lavoro di tesi, è sicuramente necessario approfondire ulteriormente gli studi. Questi, infatti, nonostante abbiano già ampiamente dimostrato la loro spiccata attività nel catalizzare reazioni di ossidazione, vanno incontro a diversi fenomeni e meccanismi che non si sono ancora totalmente appresi. Ciò avviene poiché i meccanismi di interazione tra inquinante gassoso e superficie catalitica sono estremamente complessi, e non se ne conoscono esattamente tutti gli step. Inoltre, il comportamento di una determinata fase cristallina varia molto anche solo in base alla sua morfologia e a come essa è stata sintetizzata. Ulteriori ed approfonditi studi, quindi, di caratterizzazione fisico-chimica sui materiali freschi, in operando ed esausti, accompagnati da meticolosi test di attività catalitica di vario tipo permetteranno di comprendere a fondo questi materiali, e amplificarne le capacità, che in questo campo di applicazione hanno sicuramente alte prospettive.

In conclusione, ci tengo molto a ringraziare il mio relatore, prof. Marco Piumetti, e tutti il suo gruppo di ricerca, che mi ha dato la possibilità di svolgere questo lavoro di tesi con il massimo supporto e competenze, su di un argomento che mi ha affascinato e stimolato. Ringrazio anche Nadia, che mi ha seguito con premura fin dai primi giorni di tesi, facendomi sentire subito accolto nei laboratori del D.I.S.A.T., creando un ambiente di lavoro sempre molto sereno, stimolante e collaborativo, tenendo sempre in considerazione le mie idee e proposte, facendomi sentire totalmente parte del progetto.

# Bibliografia

1. Zhou, X., Zhou, X., Wang, C. & Zhou, H. Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review. *Chemosphere* **313**, 137489 (2023).
2. Huang, B., Lei, C., Wei, C. & Zeng, G. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environ Int* **71**, 118–138 (2014).
3. Yan, M. *et al.* Emission of volatile organic compounds from new furniture products and its impact on human health. *Human and Ecological Risk Assessment* **25**, 1886–1906 (2019).
4. González-Martín, J., Kraakman, N. J. R., Pérez, C., Lebrero, R. & Muñoz, R. A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. *Chemosphere* **262**, 128376 (2021).
5. Bai, L., Wang, J., Ma, X. & Lu, H. Air pollution forecasts: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health* vol. 15 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijerph15040780> (2018).
6. Hallquist, M. *et al.* *Perspective GEOSCIENCES Photochemical Smog in China: Scientific Challenges and Implications for Air Quality Policies*. <http://www.gov.cn>.
7. Kamal, M. S., Razzak, S. A. & Hossain, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmos Environ* **140**, 117–134 (2016).
8. Huang, H., Xu, Y., Feng, Q. & Leung, D. Y. C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review. *Catalysis Science and Technology* vol. 5 2649–2669 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c4cy01733a> (2015).
9. Guo, Y., Wen, M., Li, G. & An, T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. *Appl Catal B* **281**, 119447 (2021).
10. Zhao, R. *et al.* Review on Catalytic Oxidation of VOCs at Ambient Temperature. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 23 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijms232213739> (2022).
11. 10.
12. Abdel-Salam, M. M. M. Seasonal variation in indoor concentrations of air pollutants in residential buildings. *J Air Waste Manage Assoc* **71**, 761–777 (2021).
13. Whittaker, A., Bérubé, K., Jones, T., Maynard, R. & Richards, R. Killer smog of London, 50 years on: particle properties and oxidative capacity. *Science of The Total Environment* **334–335**, 435–445 (2004).
14. European Environment Agency, European Union emission inventory report 1990-2021 under the UNECE convention on long-range transboundary air pollution (air convention). *Office of the European Union*, <https://data.europa.eu/doi/10.2800/68478> (2023).
15. GU Serie Generale n.101 del 30-04-2008 - Suppl. Ordinario n. 108. <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2008/04/30/008G0104/sg>.
16. Gaetano Settimo. IL MONITORAGGIO DEI COV IN AMBIENTI INDOOR, Istituto Superiore Sanità. [https://www.salute.gov.it/portale/news/documenti/C\\_17\\_notizie\\_1422\\_listaFile\\_itemName\\_15\\_file.pdf](https://www.salute.gov.it/portale/news/documenti/C_17_notizie_1422_listaFile_itemName_15_file.pdf) (2013).

17. GU Serie Generale n.216 del 15-09-2010 - Suppl. Ordinario n. 217. <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2010/09/15/010G0177/sg>.
18. ispra. Inquinamento indoor: aspetti generali e casi studio in Italia. <https://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00010300/10392-rapporto-117-2010.pdf/> (2010).
19. World Health Organization. WHO global air quality guidelines. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and carbon monoxide. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228> (2021).
20. Chu, S. *et al.* A Review of Noble Metal Catalysts for Catalytic Removal of VOCs. *Catalysts* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/catal12121543> (2022).
21. Gao, W. *et al.* Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOC: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)* vol. 125 112–134 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.014> (2023).
22. González-Martín, J., Kraakman, N. J. R., Pérez, C., Lebrero, R. & Muñoz, R. A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. *Chemosphere* vol. 262 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128376> (2021).
23. Thevenet, F., Sivachandiran, L., Guaitella, O., Barakat, C. & Rousseau, A. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: A review. *J Phys D Appl Phys* **47**, (2014).
24. Nema, A., Kaul, D. S. & Mukherjee, K. Photoactive catalysts for treatment of air pollutants: a bibliometric analysis. *Environmental Science and Pollution Research* vol. 30 9311–9330 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24267-z> (2023).
25. Dey, S., Dhal, G. C., Mohan, D. & Prasad, R. Advances in transition metal oxide catalysts for carbon monoxide oxidation: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials* vol. 2 626–656 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s42114-019-00126-3> (2019).
26. He, C. *et al.* Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews* vol. 119 4471–4568 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408> (2019).
27. Li, C., Zhao, Y., Song, H. & Li, H. A review on recent advances in catalytic combustion of chlorinated volatile organic compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* vol. 95 2069–2082 Preprint at <https://doi.org/10.1002/jctb.6308> (2020).
28. Tomatis, M., Xu, H. H., He, J. & Zhang, X. D. Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review. *Journal of Chemistry* vol. 2016 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2016/8324826> (2016).
29. Bratan, V., Vasile, A., Chesler, P. & Hornoiu, C. Insights into the Redox and Structural Properties of CoOx and MnOx: Fundamental Factors Affecting the Catalytic Performance in the Oxidation Process of VOCs. *Catalysts* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.3390/catal12101134> (2022).
30. Santos, V. P., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M. & Figueiredo, J. L. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds. *Appl Catal B* **99**, 353–363 (2010).
31. Deng, X., Chen, K. & Tüysüz, H. Protocol for the Nanocasting Method: Preparation of Ordered Mesoporous Metal Oxides. *Chemistry of Materials* vol. 29 40–52 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02645> (2017).
32. Zhang, X. *et al.* Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnOx on the catalytic oxidation of toluene. *Appl Surf Sci* **493**, 9–17 (2019).

33. Cruz, A. R. M., Ramon, A. P., Gomes, J. F. & Assaf, J. M. CO oxidation and CO-PROX reactions over Au catalysts supported on different metal oxides: a comparative study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **37**, 667–677 (2020).
34. Ali, A. M. *et al.* Strong synergism between gold and manganese in an Au-Mn/triple-oxide-support (TOS) oxidation catalyst. *Appl Catal A Gen* **489**, 24–31 (2015).
35. Wang, L. C. *et al.* Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation. *Appl Catal B* **88**, 204–212 (2009).
36. Piumetti, M., Fino, D. & Russo, N. Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs. *Appl Catal B* **163**, 277–287 (2015).
37. B.M. Pradeep Kumara *et al.* Preparation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAEM)* **3**, (2014).
38. Sing, K. *The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterisation of Porous Materials. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* www.elsevier.nl/locate/colsurfa (2001).
39. Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A. & Thommes, M. *Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. Acc. Mater. Surf. Res* vol. 3 (2018).
40. Piumetti M. & Russo N. *NOTES ON CATALYSIS FOR ENVIRONMENT AND ENERGY.* (2017).
41. Prof. Russo N. Materiale didattico del corso di ‘Catalisi per l’ambiente e l’energia’. (2023).
42. Angela Dibenedetto & Michele Aresta. *Inorganic Micro- and Nanomaterials.* (De Gruyter, Inc., 2013).
43. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela & Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* vol. 45 289–299 Preprint at <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616> (2015).
44. Ali, A., Chiang, Y. W. & Santos, R. M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* **12**, (2022).
45. Seah, M. P. *The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS: A Review?*
46. Krishna, D. N. G. & Philip, J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances* vol. 12 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332> (2022).
47. Bagus, P. S., Ilton, E. S. & Nelin, C. J. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surface Science Reports* vol. 68 273–304 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001> (2013).
48. Gordon, R. E. Electron microscopy: A brief history and review of current clinical application. *Methods in Molecular Biology* vol. 1180 119–135 Preprint at [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1050-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1050-2_7) (2014).
49. Rauwel, P., Küünal, S., Ferdov, S. & Rauwel, E. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Advances in Materials Science and Engineering* vol. 2015 Preprint at <https://doi.org/10.1155/2015/682749> (2015).
50. Lee, M. R. Transmission electron microscopy (TEM) of Earth and planetary materials: A review. *Mineral Mag* **74**, 1–27 (2010).
51. Mohammed, A. & Abdullah, A. *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW.*

52. Cardell, C. & Guerra, I. An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* vol. 77 156–166 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.001> (2016).
53. Kwenda, E. *LOW TEMPERATURE OXIDATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS USING GOLD-BASED CATALYSTS*.
54. Trendafilova, I. *et al.* Low-Temperature Toluene Oxidation on Fe-Containing Modified SBA-15 Materials. *Molecules* **28**, (2023).
55. Kim, M. Y., Kamata, T., Masui, T. & Imanaka, N. Complete toluene oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ZnO catalysts. *Catalysts* **3**, 646–655 (2013).