

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

Ottimizzazione dell'abbattimento di VOC a bassa temperatura per applicazioni in ambito automotive



Relatori

Prof. Fabio Alessandro Deorsola
Dott. Nicola Blangetti

Candidato

Edoardo Mellano

Novembre 2025

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE GENERALE E OBIETTIVO DEL LAVORO	1
2. INQUINANTI.....	3
2.1. Monossido di carbonio	4
2.2. Idrocarburi incombusti	5
2.3. Ossidi di azoto	6
2.4. Anidride solforosa	8
2.5. Particolato solido	8
3. COMPOSTI ORGANICI VOLATILI	10
4. SISTEMI PER L'ABBATTIMENTO DEI VOC.....	14
4.1. Catalizzatore a tre vie	14
4.2. Catalizzatore di ossidazione diesel	15
4.3. EVAP.....	16
5. ADSORBIMENTO	18
5.1. Ricerca del miglior adsorbente	19
5.2. La zeolite	20
5.3. Caratteristiche dei VOC che influenzano l'adsorbimento	22
5.4. Caratteristiche della zeolite che influenzano l'adsorbimento.....	23
6. SEZIONE SPERIMENTALE.....	29
6.1. Sintesi dei sorbenti zeolitici.....	29
6.2. Caratterizzazione dei campioni	30
6.2.1. Adsorbimento multistrato di azoto a -196 °C.....	31
6.2.2. Diffrazione a raggi X su polveri	35
6.3. Configurazione dell'impianto sperimentale	37
6.4. Prova di adsorbimento	38
6.5. Prova di desorbimento e ossidazione.....	39
7. ANALISI DEI RISULTATI: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI	40
7.1. Adsorbimento multistrato di azoto a -196 °C.....	40
7.2. Diffrazione a raggi X su polveri	43
8. ANALISI DEI RISULTATI: PROVE DI ADSORBIMENTO.....	45
8.1. Prova 1: adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale.....	46
8.2. Prova 2: adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale	47
8.3. Prova 3: adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica.....	48

8.4.	Prova 4: adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica	50
8.5.	Prova 5: adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)	51
8.6.	Prova 6: adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica	53
8.7.	Prova 7: adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica	54
9.	ANALISI DEI RISULTATI: PROVE DI DESORBIMENTO E OSSIDAZIONE	57
9.1.	Prova 1: desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale	57
9.2.	Prova 2: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale	59
9.3.	Prova 3: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica	60
9.4.	Prova 4: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica.....	62
9.5.	Prova 5: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte).....	64
9.6.	Prova 6: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica.....	65
9.7.	Prova 7: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica	66
10.	CONCLUSIONE E SVILUPPI FUTURI.....	69
	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI.....	73

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: emissioni di CO ₂ equivalente per settore nell'Unione Europea [2]	3
Figura 2: distribuzione del particolato solido in massa e in numero [10]	9
Figura 3: sorgenti di emissioni di inquinanti negli autoveicoli [17]	12
Figura 4: strutture delle principali zeoliti [28]	21
Figura 5: risultati del CST con HY-5 [29].....	24
Figura 6: risultati del CST con HY-15 [29].....	24
Figura 7: risultati del CST con HY-100 [29].....	24
Figura 8: risultati del CST con Cu/Y [29]	25
Figura 9: risultati del CST con Pt/Y [29]	26
Figura 10: risultati del CST per i diversi campioni confrontati [30].....	26
Figura 11: struttura della zeolite a doppio strato [32]	27
Figura 12: propano adsorbito e temperatura di picco di desorbimento al variare del rapporto tra i due strati [32].....	28
Figura 13: classificazione delle isoterme di fisisorbimento [35].....	33
Figura 14: classificazione dei cicli di isteresi [35]	34
Figura 15: rappresentazione schematica di un processo di XRPD [37]	36
Figura 16: schema dell'impianto sperimentale.....	38
Figura 17: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 ammoniacale.....	40
Figura 18: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 protonica.....	41
Figura 19: isoterma di adsorbimento di azoto su Cu/ZSM-5 protonica	41
Figura 20: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 gerarchica	42
Figura 21: isoterma di adsorbimento di azoto su Cu/ZSM-5 gerarchica.....	42
Figura 22: diffrattogrammi dei diversi campioni analizzati	44
Figura 23: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 1 di adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale	46
Figura 24: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 2 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale	47
Figura 25: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 3 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica	49
Figura 26: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 4 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica	50
Figura 27: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 5 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte).....	52
Figura 28: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 6 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica.....	53
Figura 29: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 7 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica.....	55
Figura 30: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 1 di desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale.....	58
Figura 31: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 2 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale	59
Figura 32: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 3 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica.....	61
Figura 33: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 4 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica	62

Figura 34: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 5 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)	64
Figura 35: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 6 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica	65
Figura 36: concentrazione di propilene, toluene e CO ₂ nel tempo durante la prova 7 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica	67

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: classificazione dei VOC inquinanti secondo l'OMS [14]	11
Tabella 2: percentuali in peso dei 30 VOC più abbondanti ("±" rappresenta la deviazione standard) [18]	13
Tabella 3: caratteristiche dei principali VOC che possono influenzare l'adsorbimento [25].....	22
Tabella 4: numero di siti acidi, quantità di inquinanti adsorbiti ed eliminati per le zeoliti HY [29].....	23
Tabella 5: confronto tra le zeoliti Cu/Y e Pt/Y [29]	25
Tabella 6: risultati dell'analisi BET per i campioni analizzati	43
Tabella 7: riassunto delle prove effettuate.....	45
Tabella 8: risultati della prova 1 di adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale.....	47
Tabella 9: risultati della prova 2 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale.....	48
Tabella 10: risultati della prova 3 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica.....	50
Tabella 11: risultati della prova 4 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica	51
Tabella 12: risultati della prova 5 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte).....	52
Tabella 13: risultati della prova 6 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica	54
Tabella 14: risultati della prova 7 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica.....	55
Tabella 15: risultati della prova 1 di desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale	58
Tabella 16: risultati della prova 2 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale.....	60
Tabella 17: risultati della prova 3 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica	61
Tabella 18: risultati della prova 4 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica	63
Tabella 19: risultati della prova 5 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)	65
Tabella 20: risultati della prova 6 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica.....	66
Tabella 21: risultati della prova 7 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica.....	67

1. INTRODUZIONE GENERALE E OBIETTIVO DEL LAVORO

Durante la fase di cold-start, ovvero nei primi istanti dopo l'avviamento dei motori endotermici, i composti organici volatili possono sfuggire ai sistemi di post-trattamento, poiché non hanno ancora raggiunto la temperatura di esercizio ottimale. Lo scopo principale di questo lavoro è valutare e ottimizzare l'efficienza nella rimozione di tali composti, generati dalle reazioni di combustione. Per fare ciò è necessario lo studio e la sintesi di materiali in grado di trattenere tali composti, presenti nei gas di scarico delle autovetture caratterizzate anche da propulsione ibrida, e garantirne l'ossidazione e l'abbattimento.

La prima parte della tesi fornisce un'introduzione riguardo i principali inquinanti derivanti dal processo di combustione che avviene nel motore degli autoveicoli. Tra questi sono di particolare interesse il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti (UHC) tipici dei motori a benzina; gli ossidi di azoto (NO_x), l'anidride solforosa (SO_2) e il particolato solido (PM) prevalentemente associati ai motori diesel.

Questo lavoro si focalizza in particolare sulla categoria dei composti organici volatili (VOC). Questi possono essere associati a idrocarburi a catena corta, derivanti da processi di incompleta combustione, da emissioni evaporative provenienti dal serbatoio, o anche dal degrado di materiali utilizzati all'interno del veicolo. Per contenere le emissioni di tali composti sono state introdotte normative sempre più stringenti che hanno incentivato lo sviluppo di tecnologie in grado di catturare e abbattere efficacemente queste sostanze.

Attualmente, a bordo dei veicoli a benzina, il compito di ridurre le emissioni dei VOC è affidato al catalizzatore a tre vie (TWC), il quale, grazie ad una combinazione di platino e rodio, consente l'ossidazione degli UHC e, al contempo, la riduzione delle emissioni di CO e NO_x . Nei motori diesel è presente un sistema analogo, chiamato catalizzatore di ossidazione diesel (DOC), che promuove la rimozione dei VOC attraverso una combinazione di platino e palladio. Entrambi i sistemi risultano particolarmente efficaci quando operano all'interno di un intervallo di temperatura ottimale. Tuttavia, nelle fasi iniziali di funzionamento, quando il motore è ancora freddo, la loro efficienza cala sensibilmente, comportando un aumento delle emissioni. A completare questi sistemi, vi sono infine i dispositivi EVAP, non sempre presenti a bordo di tutti i veicoli, che hanno la funzione di recuperare i composti organici volatili emessi per evaporazione durante le operazioni di rifornimento.

Tra le tecniche più promettenti per il contenimento delle emissioni di composti organici volatili vi è l'adsorbimento, un processo nel quale un solido interagisce con le molecole inquinanti, creando legami di natura fisica o chimica. Il materiale

sorbente che presenta le migliori caratteristiche in questo ambito è la zeolite, grazie alla sua struttura microporosa in grado di contenere le molecole organiche e fungere da setaccio molecolare. L'efficacia del processo di adsorbimento è fortemente influenzata sia dalle proprietà chimico-fisiche dei VOC, quali dimensione molecolare, punto di ebollizione, momento di dipolo e polarizzabilità, sia dalle caratteristiche strutturali e chimiche della zeolite stessa, come il rapporto silice/allumina, la presenza di cationi metallici, la struttura gerarchica dei pori e il contenuto di umidità.

In seguito, è stata descritta la sezione sperimentale, in cui vengono descritti i processi di sintesi dei diversi campioni preparati a partire dalla zeolite madre ZSM-5 in forma ammoniacale. In particolare, sono stati ottenuti i seguenti materiali: Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale e protonica, Cu/ZSM-5 in forma protonica, e le rispettive versioni con struttura gerarchica.

A seguito della sintesi, i campioni sono stati sottoposti ad una serie di analisi di caratterizzazione al fine di ottenere informazioni dettagliate sulle loro caratteristiche elementari e strutturali. Successivamente, sono state condotte prove di adsorbimento per valutare la capacità dei materiali di trattenere specifici inquinanti gassosi. Tali test sono stati seguiti da prove di desorbimento e ossidazione, finalizzate a studiare l'interazione tra le molecole adsorbite e la zeolite, e a stimare l'efficienza complessiva di rimozione di tali composti. Le prove sperimentali sono state eseguite all'interno di un reattore tubolare, inserito in una fornace, attraversato da una corrente gassosa composta da propilene, toluene, vapore acqueo e ossigeno in azoto. Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti di reazione sono state monitorate in continuo mediante uno spettrometro di massa posizionato a valle dell'impianto.

In totale sono state condotte sette prove sperimentali, utilizzando i diversi catalizzatori sintetizzati, oltre alla zeolite madre ZSM-5, impiegata come riferimento per effettuare un confronto basato su un campione non modificato. I risultati ottenuti dalle prove di adsorbimento hanno permesso di quantificare la quantità di inquinante trattenuta dal letto catalitico, determinando così sia la frazione adsorbita sia la capacità specifica di adsorbimento per ciascun materiale. Le prove di desorbimento e ossidazione, invece, hanno consentito di calcolare la percentuale di inquinanti effettivamente eliminati durante il processo e la conversione totale dei reagenti ad anidride carbonica. Questi parametri sono risultati fondamentali per valutare l'efficacia dell'ossidazione catalitica promossa dai diversi campioni di zeolite.

2. INQUINANTI

A partire dalla Rivoluzione Industriale, l'incremento delle attività industriali e sociali ha determinato un progressivo aumento delle emissioni inquinanti nell'atmosfera. Tra gli effetti collaterali dello sviluppo tecnologico e del progresso economico, uno dei più rilevanti è l'espansione dell'uso dei veicoli a motore. Se da un lato questo ha favorito mobilità e crescita, dall'altro ha contribuito in maniera significativa al degrado ambientale, a causa dell'accumulo di composti tossici e nocivi nell'aria.

Il trasporto stradale è ormai una delle principali cause di inquinamento atmosferico, soprattutto nei centri urbani. Nel 1950, circolavano meno di 50 milioni di automobili nel mondo, e l'85% era concentrato negli Stati Uniti. Tra il 1950 e il 1990, il numero di automobili negli USA è triplicato, mentre a livello globale è aumentato di otto volte, confermando il ruolo crescente dei trasporti nella pressione ambientale globale [1].

A livello globale, automobili, camion, autobus e altri mezzi a motore continuano a essere una delle principali fonti di inquinamento atmosferico, soprattutto nelle aree urbane. Come mostrato in **Figura 1**, nonostante la riduzione complessiva delle emissioni in settori come l'industria, l'agricoltura e la produzione di energia, le emissioni legate al trasporto domestico nell'Unione Europea sono aumentate dal 1990 al 2019.

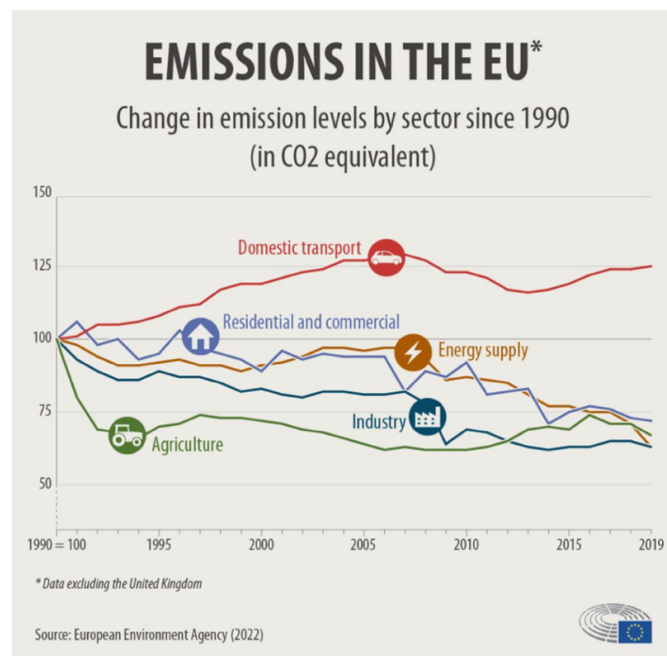


Figura 1: emissioni di CO₂ equivalente per settore nell'Unione Europea [2]

Secondo un rapporto dell'Agenzia Europea dell'Ambiente, nel 2019 il settore dei trasporti ha contribuito per circa il 25% alle emissioni totali di CO₂ nell'Unione

Europea, con il 71,7% di queste emissioni attribuite al trasporto su strada. Le sole autovetture hanno rappresentato il 61% delle emissioni del trasporto stradale [2].

Gli inquinanti atmosferici vengono classificati in due categorie principali:

- Inquinanti primari, emessi direttamente nell'atmosfera da fonti fisse (es. impianti industriali) o mobili (es. veicoli);
- Inquinanti secondari, che si formano in atmosfera in seguito a reazioni chimiche e fisiche, come ossidazioni, fotoreazioni e idrolisi.

Tra gli inquinanti primari prodotti dal traffico veicolare figurano:

- monossido di carbonio (CO)
- idrocarburi incombusti (UHC)
- ossidi di azoto (NO_x)
- anidride solforosa (SO₂)
- particolato solido (PM)

2.1. Monossido di carbonio

Il monossido di carbonio (CO) è un gas inodore, incolore e altamente tossico. La produzione di CO deriva principalmente dalla combustione incompleta del carburante nei motori a combustione interna. Ciò accade quando il rapporto aria/carburante risulta carente, per esempio durante l'avviamento del motore, in presenza di scarso mantenimento del veicolo, oppure in alte quote dove l'aria più rarefatta limita l'apporto di ossigeno necessario alla combustione.

La problematica legata al monossido di carbonio è particolarmente rilevante nei contesti urbani, dove si registra una forte concentrazione di veicoli, e, insieme ad altri inquinanti atmosferici, il CO partecipa alla formazione dello smog fotochimico e dell'ozono troposferico. Anche bassi livelli di ozono possono avere effetti dannosi per le vie respiratorie, peggiorare disturbi preesistenti e aumentare la sensibilità di chi vive in queste zone.

La tossicità del monossido di carbonio si basa soprattutto sul suo legame con l'emoglobina: il CO si lega ad essa con affinità molto superiore a quella dell'ossigeno, impedendo così il normale trasporto dell'ossigeno nel sangue.

Questo può tradursi in conseguenze gravi per la salute, tra cui rischio aumentato di mortalità e potenziali effetti negativi sulla fertilità.

Il monossido di carbonio è un inquinante fortemente associato all'uso di veicoli alimentati a benzina. Nei Paesi industrializzati, si stima che circa il 90% delle emissioni complessive di CO provenga dal settore dei trasporti, con le automobili che rappresentano da sole circa l'85% di tale quota. In ambito urbano, la percentuale attribuibile al traffico veicolare può superare il 90%, riflettendo l'alta densità di mezzi in circolazione e la frequente congestione del traffico [1].

Negli Stati Uniti, le concentrazioni atmosferiche di monossido di carbonio si sono ridotte di circa il 60% negli ultimi due decenni, rendendo questo inquinante meno critico rispetto al passato. Questo risultato è stato ottenuto grazie a un insieme di fattori, tra cui l'introduzione e il rafforzamento delle normative federali sulle emissioni, lo sviluppo di tecnologie motoristiche più efficienti e l'impiego di carburanti ossigenati, progettati per migliorare la combustione e limitare la produzione di CO.

2.2. Idrocarburi incombusti

Le emissioni di idrocarburi incombusti (UHC, *unburned hydrocarbons*) sono principalmente riconducibili alla combustione incompleta dei carburanti idrocarburici nei motori a combustione interna. Questi composti includono prevalentemente idrocarburi aromatici (quali benzene, toluene ed etilbenzene), olefine (come ad esempio etilene), acetilene e paraffine (tra cui metano). Si tratta generalmente di molecole a catena corta, classificate come composti organici volatili (VOC), noti per i loro effetti irritanti sulle mucose umane. Le concentrazioni di UHC risultano in genere inferiori nei motori diesel rispetto ai motori ad accensione comandata, a causa delle differenti modalità di combustione [3].

Nei motori ad accensione comandata, la formazione degli UHC avviene attraverso molteplici meccanismi. Tra i principali si menzionano [4]:

- l'intrappolamento e il successivo rilascio di gas incombusti all'interno delle fessure presenti nella camera di combustione;
- il fenomeno di *quenching* della fiamma, sia in massa sia a livello delle pareti;
- l'adsorbimento e il desorbimento di combustibile da parte dello strato d'olio e dei depositi carboniosi;
- eventuali perdite di miscela attraverso la valvola di scarico.

Una progettazione accurata della camera di combustione può contribuire significativamente alla mitigazione di tali fenomeni.

Le fessure rappresentano una delle fonti principali di emissioni di UHC. Si tratta di zone molto strette presenti nella camera di combustione, in cui il fronte di fiamma non riesce a propagarsi. Durante la fase di compressione, i gas incombusti penetrano in queste cavità, dove non subiscono combustione, per poi essere rilasciati nella fase di espansione e successivamente espulsi attraverso il sistema di scarico. Tali fessure possono trovarsi in corrispondenza della filettatura della candela, della guarnizione della testata, della sede delle valvole o dell'anello di tenuta del pistone. Quest'ultimo rappresenta l'area di maggiore impatto: sebbene occupi solo l'1-2% del volume della camera di combustione, può trattenere fino al 4-8% della massa di gas del cilindro, poiché i gas incombusti vengono raffreddati fino alla temperatura del pistone.

Un altro importante meccanismo è rappresentato dal quenching del fronte di fiamma a ridosso delle pareti della camera. Questo fenomeno si verifica quando la dispersione di calore attraverso le pareti supera l'energia prodotta dalla reazione di combustione, causando l'estinzione della fiamma in prossimità della superficie. Si forma così uno strato limite in cui i gas, sebbene combustibili, non raggiungono le condizioni necessarie per la combustione completa. Il *quenching* in massa, sebbene meno frequente, si verifica in condizioni in cui l'energia rilasciata non è sufficiente a sostenere la propagazione della fiamma.

Anche lo strato d'olio lubrificante e i depositi carboniosi sulla superficie interna del cilindro giocano un ruolo nella formazione degli UHC. Durante le fasi di compressione ed espansione, questi possono assorbire e successivamente rilasciare carburante, sottraendolo temporaneamente alla combustione.

Infine, in presenza di sistemi a iniezione diretta o durante l'avviamento a freddo, il carburante potrebbe non evaporare completamente. In tali condizioni, il combustibile liquido può depositarsi sul pistone o sul suo rivestimento senza partecipare alla combustione, venendo successivamente espulso attraverso lo scarico.

2.3. Ossidi di azoto

Gli ossidi di azoto (NO_x) costituiscono una famiglia di composti chimici formati da azoto e ossigeno, prodotti sia da processi naturali sia da attività antropiche. Tra le fonti naturali di NO_x , dette anche biogeniche, si annoverano i suoli, i fulmini e gli incendi boschivi, con l'ossido di azoto (NO) come principale rappresentante. Tuttavia, si stima che tali fonti naturali contribuiscano a meno del 10% delle emissioni globali complessive di NO_x .

Attualmente, la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) regola esclusivamente il biossido di azoto (NO_2), utilizzandolo come indicatore della presenza di NO_x in atmosfera, in quanto rappresenta la forma più stabile e abbondante di questa famiglia nei contesti urbani ed è prevalentemente generato da attività umane. Gli NO_x svolgono un ruolo cruciale nell'inquinamento atmosferico, sia come inquinanti diretti (nel caso di NO_2), sia come precursori di inquinanti secondari. In particolare, contribuiscono alla formazione fotochimica di ozono troposferico (O_3) e di particolato fine ($\text{PM}_{2.5}$), aggravando così l'impatto ambientale e sanitario dell'inquinamento urbano [5].

Le principali sorgenti antropiche di NO_x includono le centrali termoelettriche e il trasporto su strada. In Corea, ad esempio, il settore dei trasporti è responsabile di oltre il 30% delle emissioni nazionali di NO_x , con i veicoli diesel che rappresentano circa l'85% delle emissioni prodotte da fonti mobili [6]. I gas di scarico dei motori termici contengono prevalentemente NO (per una quota compresa tra il 90 e il 95%), che viene successivamente ossidato in atmosfera a NO_2 . La formazione di NO è fortemente influenzata da fattori termodinamici, quali la temperatura di combustione e il rapporto aria/carburante, risultando più marcata in condizioni di miscela magra [7].

In ambienti urbani, gli NO_x si generano principalmente a seguito della combustione ad alta temperatura attraverso il cosiddetto “meccanismo termico”, noto anche come meccanismo di Zeldovich. Questo processo implica l'ossidazione dell'azoto molecolare atmosferico secondo le seguenti reazioni [5]:

- $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$
- $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
- $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$

Secondo questo meccanismo, la produzione significativa di NO avviene a temperature superiori a 1.300 °C, mentre al di sotto dei 760 °C le concentrazioni generate risultano trascurabili.

Uno studio recente [8] ha evidenziato un cambiamento significativo nella principale fonte di NO_x nel centro di Londra: il riscaldamento residenziale ha superato il trasporto stradale come principale responsabile delle emissioni. Tale risultato è stato ottenuto mediante misurazioni a lungo termine effettuate tramite una torre per telecomunicazioni adibita al monitoraggio del flusso di inquinanti atmosferici. Questo cambiamento è attribuibile all'efficacia delle politiche ambientali adottate negli ultimi anni, tra cui l'introduzione di tecnologie di abbattimento come la riduzione catalitica selettiva, l'inasprimento progressivo degli standard sulle emissioni, la creazione di zone a traffico limitato o soggette a pedaggio per motivi ambientali e l'elettrificazione crescente del parco veicolare.

2.4. Anidride solforosa

L'anidride solforosa (SO_2) è un gas incolore, caratterizzato da un odore pungente, prodotto principalmente dalla combustione di materiali contenenti zolfo. In questo contesto, i combustibili fossili rappresentano una delle principali fonti emmissive, rendendoli responsabili di una quota rilevante di SO_2 presente in atmosfera.

Il settore dei trasporti contribuisce direttamente a circa il 5% delle emissioni globali di anidride solforosa, percentuale che può salire fino al 17% in determinati Paesi. La maggior parte di queste emissioni è legata all'utilizzo di motori diesel, poiché il gasolio, rispetto alla benzina, contiene una maggiore quantità di zolfo e produce quindi una quantità superiore di SO_2 per litro consumato. Oltre all'uso diretto del carburante, anche le attività collegate alla produzione e raffinazione del petrolio destinato ai trasporti incidono significativamente sulle emissioni complessive [1].

Dal punto di vista ambientale e sanitario, le emissioni di anidride solforosa rivestono una particolare criticità. L'inalazione di SO_2 è associata a diversi effetti negativi sulla salute umana, in particolare a carico dell'apparato respiratorio, con l'insorgenza di patologie come bronchiti e infiammazioni croniche. Sul piano ambientale, la SO_2 è uno dei principali precursori delle cosiddette "piogge acide": una volta immessa in atmosfera, può ossidarsi formando acido solforico (H_2SO_4), il quale si disperde attraverso le precipitazioni oppure si deposita sotto forma di particolato fine. Questo processo contribuisce in maniera significativa all'acidificazione dei suoli e delle acque superficiali, con impatti rilevanti sugli ecosistemi naturali.

2.5. Particolato solido

Il particolato solido (PM, *Particulate Matter*) rappresenta una miscela complessa di materiali solidi e condensati presenti in sospensione nell'atmosfera. Tra i principali costituenti della fase solida si evidenziano il carbonio inorganico e le ceneri metalliche. Tale particolato costituisce una delle emissioni più caratteristiche dei motori diesel, ed è responsabile del tipico fumo nero visibile allo scarico di questi veicoli. Una componente rilevante del particolato diesel è il carbonio nero (*black carbon*), il quale riveste un ruolo significativo nei processi di riscaldamento globale a causa del suo elevato potere di assorbimento della radiazione solare [9].

Il particolato può essere classificato in primario o secondario a seconda del meccanismo di formazione [10]:

- Il particolato primario è emesso direttamente in atmosfera attraverso i gas di scarico;

- Il particolato secondario, invece, si forma a seguito di reazioni chimiche tra inquinanti gassosi (come ossidi di azoto e di zolfo) e altre sostanze presenti nell'aria, che portano alla formazione di particelle fini.

Dal punto di vista dimensionale, il particolato è comunemente suddiviso in tre categorie principali, in base al diametro aerodinamico [11]:

- PM_{0.1} (particelle ultrafini): diametro < 100 nm (0,1 µm)
- PM_{2.5} (particelle fini): diametro < 2,5 µm
- PM₁₀ (particelle grossolane): diametro < 10 µm

La distribuzione per numero e massa, rappresentata in **Figura 2**, varia notevolmente: le particelle ultrafini, formatesi principalmente attraverso la modalità nucleare, sono le più numerose, ma contribuiscono poco alla massa totale. Al contrario, le particelle più grandi, prodotte in seguito alla modalità di accumulo, pur essendo meno numerose, rappresentano la maggior parte della massa.

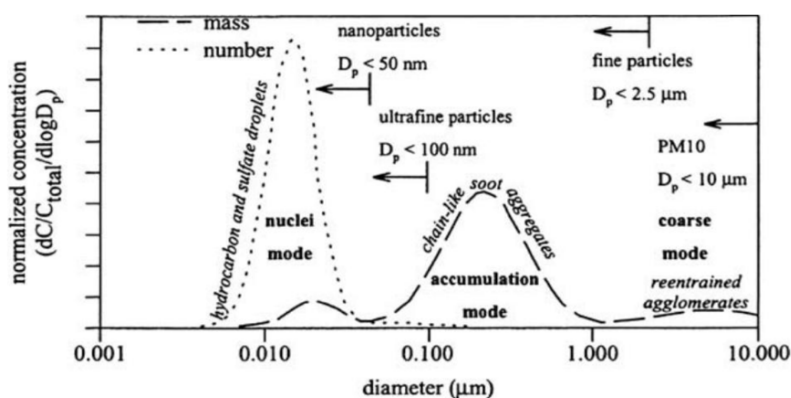


Figura 2: distribuzione del particolato solido in massa e in numero [10]

La dimensione delle particelle influisce anche sulla loro permanenza in atmosfera. Le particelle grossolane (PM₁₀) vengono generalmente rimosse nel giro di poche ore tramite processi di sedimentazione o precipitazione. Le particelle fini (PM_{2.5}), invece, possono persistere in atmosfera per periodi più prolungati, anche di diversi giorni o settimane, favorendone il trasporto su lunghe distanze.

Il particolato, derivante principalmente dalle emissioni dei motori diesel, è responsabile di molteplici impatti ambientali e sanitari. Le particelle ultrafini risultano essere le più pericolose per la salute umana, data la loro elevata efficienza di deposizione polmonare. A livello ambientale contribuisce al degrado della qualità dell'aria, alla contaminazione di suolo e acque, alla riduzione della produttività agricola e al cambiamento climatico.

3. COMPOSTI ORGANICI VOLATILI

Con l'acronimo VOC ci si riferisce a composti organici volatili (dall'inglese *volatile organic compounds*). Attualmente, esistono diverse definizioni che descrivono questa categoria di sostanze. Secondo la letteratura scientifica, i VOC sono composti chimici organici che, per la loro composizione, tendono a evaporare facilmente alle normali condizioni atmosferiche di temperatura e pressione.

La presenza dei VOC nell'atmosfera ha un impatto rilevante sulla salute umana e su diversi processi ambientali. L'esposizione a questi composti è motivo di crescente preoccupazione, in quanto è stata associata a effetti nocivi sulla salute, in particolare a livello cutaneo e respiratorio. L'introduzione di nuovi composti volatili sul mercato richiede un attento monitoraggio da parte delle autorità competenti e delle comunità scientifiche, al fine di valutarne l'esposizione e i potenziali effetti tossici. Essi, inoltre, giocano un ruolo cruciale nella formazione dell'ozono troposferico e dello smog fotochimico, oltre a contribuire alla formazione di aerosol organici e piogge acide. Tali fenomeni aggravano l'inquinamento atmosferico e possono influenzare negativamente il clima.

Tali sostanze si trovano nell'ambiente in due forme principali: naturali e antropogeniche. I VOC naturali, di origine biogenica, sono emessi principalmente dalle piante. Oggi le fonti antropogeniche, tuttavia, rappresentano una quota significativa, soprattutto nelle aree urbane, dove l'inquinamento atmosferico è aumentato notevolmente negli ultimi decenni. Le principali cause includono il traffico veicolare, la combustione dei motori, i processi industriali, le emissioni da rifiuti e l'uso diffuso di solventi [12].

Le attività industriali giocano un ruolo rilevante: impianti petrolchimici, centrali elettriche a carbone, lavaggi a secco, grandi cantieri e operazioni di verniciatura rilasciano grandi quantità di VOC nell'atmosfera urbana. I composti organici volatili includono una varietà di composti, tra cui idrocarburi alifatici (come alcani e alcheni), idrocarburi aromatici e altre sostanze derivate. Una volta rilasciati, questi composti possono reagire rapidamente con altri elementi presenti nell'atmosfera, contribuendo alla formazione di sottoprodotti tossici.

Il ministero della salute afferma che, in base al comma 11, art.268 del DLgs152/2006, rientra nella categoria di VOC qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K (20°C) una pressione di vapore di 0,01 KPa o superiore [13].

Poiché la volatilità di un composto è generalmente maggiore quanto più bassa è la sua temperatura di ebollizione, la volatilità dei composti organici viene talvolta definita e classificata in base al loro punto di ebollizione.

L'Unione Europea, ad esempio, definisce i VOC come composti organici con un punto di ebollizione iniziale pari o inferiore a 250 °C, misurato alla pressione

atmosferica standard di 101,3 kPa, utilizzando questo parametro anziché la volatilità [14].

L'Environmental Protection Agency (EPA) classifica i composti organici volatili come tutti i composti del carbonio, esclusi monossido di carbonio, anidride carbonica, acido carbonico, carburi o carbonati metallici e carbonato di ammonio, che partecipano alle reazioni fotochimiche atmosferiche, ad eccezione di quelli designati dall'EPA come aventi una reattività fotochimica trascurabile [14].

L'European Environment Agency (EEA), invece, definisce i VOC composti chimici organici che, in condizioni normali, sono gassosi o possono vaporizzare e immettersi nell'atmosfera. I VOC includono composti come metano, benzene, xilene, propano e butano. Il metano viene emesso principalmente dall'agricoltura (da ruminanti e coltivazioni), mentre i VOC non metanici vengono emessi principalmente dai trasporti, dai processi industriali e dall'uso di solventi organici [15].

A titolo di esempio, come riassunto in **Tabella 1**, l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) classifica questi inquinanti in tre categorie in base alla temperatura di ebollizione [14]:

- Composti organici molto volatili (VVOC)
- Composti organici volatili (VOC)
- Composti organici semivolatili (SVOC)

Tabella 1: classificazione dei VOC inquinanti secondo l'OMS [14]

Descrizione del composto	Abbreviazione	Intervallo temperatura di ebollizione [°C]	Esempi di composti
Composti organici molto volatili	VVOC	da <0 a 50-100	Propano, butano
Composti organici volatili	VOC	da 50-100 a 240-260	Formaldeide, acetone, toluene, etanolo
Composti organici semivolatili	SVOC	da 240-260 a 380-400	Pesticidi

Come mostrato in **Figura 3**, generalmente i VOC vengono emessi dai veicoli in tre modi [16]:

- emissioni allo scarico, che consistono in vapori di carburante incombusti e VOC generati dalla combustione del carburante durante il funzionamento del veicolo;

- emissioni evaporative, che derivano dalla fuoriuscita di vapori di carburante dai veicoli durante il funzionamento o meno;
- rilascio di VOC dovuto all'usura di determinati materiali presenti nei veicoli, inclusi pannelli in plastica, sedili in pelle, pneumatici in gomma, ecc.

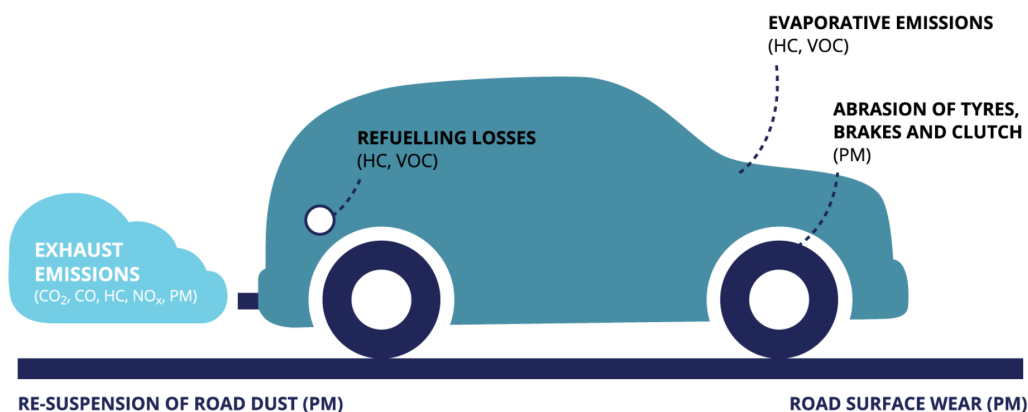


Figura 3: sorgenti di emissioni di inquinanti negli autoveicoli [17]

È stato condotto uno studio in Cina [18], che ha rivelato la composizione media dei VOC emessi dagli autoveicoli in determinate condizioni. Sono stati presi in esame 30 veicoli alimentati a benzina su un percorso di prova standard predefinito. I gas di scarico emessi sono stati analizzati mediante gascromatografia/spettrometria di massa. Nel complesso sono state rilevate 74 specie di VOC nei veicoli testati e i principali sono elencati nella **Tabella 2**. Alcani, aromatici e carbonili erano i VOC dominanti con percentuali in peso rispettivamente di circa il 36,4%, 33,1% e 17,4%.

Tabella 2: percentuali in peso dei 30 VOC più abbondanti ("±" rappresenta la deviazione standard) [18]

Composti	Percentuali in peso (%)	Composti	Percentuali in peso (%)
Toluene	11,2 ± 6,2	2-metilesano	2,0 ± 0,7
i-pentano	6,1 ± 2,7	Metilciclopentano	2,0 ± 0,8
Benzene	5,9 ± 1,2	Propilene	1,9 ± 1,5
Formaldeide	5,5 ± 2,7	Etano	1,8 ± 2,0
Cloruro di metilene	4,6 ± 5,1	Etilene	1,6 ± 0,8
m- e p-xilene	4,1 ± 1,3	Propionaldeide	1,6 ± 1,1
Pentano	3,7 ± 1,3	Acetone	1,5 ± 0,9
3-metilpentano	3,6 ± 1,7	Esaidrotoluene	1,4 ± 1,0
2-metilpentano	3,6 ± 1,2	etiltoluene	1,4 ± 1,4
Acetaldeide	3,2 ± 1,7	Dimetilmetano	1,2 ± 0,7
Etilbenzene	3,2 ± 1,6	3-metileptano	1,2 ± 0,9
Esano	2,9 ± 0,7	Butiraldeide	1,2 ± 1,2
Eptano	2,7 ± 1,4	Benzaldeide	1,1 ± 0,6
Acroleina	2,5 ± 1,7	2-metileptano	1,1 ± 2,6
1,2,3-trimetilbenzene	2,4 ± 1,5		
Metil-terz-butil-etere	2,4 ± 1,2	Totale	88,5

4. SISTEMI PER L'ABBATTIMENTO DEI VOC

4.1. Catalizzatore a tre vie

Con l'entrata in vigore, nel 1975, di una nuova legislazione ambientale negli Stati Uniti, si cominciò a sviluppare l'idea di sistemi da applicare alle automobili per ridurre le emissioni inquinanti. Fu in questo contesto che nacquero i primi catalizzatori ossidativi. Fin da subito si capì che solo i catalizzatori contenenti metalli del gruppo del platino erano abbastanza efficaci: questa combinazione garantiva buone prestazioni catalitiche, relativamente stabili nel tempo. Di conseguenza, i catalizzatori a base di platino e rodio (Pt/Rh) divennero lo standard per il controllo simultaneo di idrocarburi incombusti (UHC), monossido di carbonio (CO) e ossidi di azoto (NO_x) [19].

Nello specifico, UHC e CO venivano ossidati, mentre gli NO_x subivano una reazione di riduzione. Le principali reazioni chimiche coinvolte sono [19]:

- $4H_mC_n + (m + 4n)O_2 \rightarrow 2mH_2O + 4nCO_2$
- $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
- $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$

Quando il rapporto aria/carburante è troppo elevato (condizioni ossidanti o "magre"), il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti (UHC) vengono completamente ossidati, mentre l'ossido di azoto (NO) si converte in biossido di azoto (NO₂). Al contrario, in presenza di rapporti aria/carburante troppo bassi (condizioni riducenti o "ricche"), CO e UHC subiscono solo un'ossidazione parziale, con conseguente formazione di numerosi sottoprodotti. Per questo motivo, il funzionamento ottimale del convertitore catalitico a tre vie si ottiene in corrispondenza del rapporto aria/carburante stechiometrico [20].

Poiché un unico catalizzatore era in grado di trattare simultaneamente tutti e tre i principali inquinanti, il sistema venne denominato "catalizzatore a tre vie" (TWC, *Three-Way Catalyst*). Sebbene i primi TWC presentassero un intervallo operativo piuttosto ristretto entro cui riuscivano a convertire efficacemente tutti i composti nocivi, a partire dal 1980 divennero la soluzione adottata quasi universalmente sui veicoli americani.

In Europa, la normativa sulle emissioni non impose l'obbligo di installare catalizzatori fino al 1993. Tuttavia, alcune case automobilistiche europee, tra cui Volkswagen e Volvo, iniziarono a utilizzare catalizzatori ossidativi Pt/Rh anche prima di tale data. Quando operavano vicino al rapporto stechiometrico

aria/carburante, questi sistemi si dimostrarono capaci di ridurre in modo efficace gli NO_x e, allo stesso tempo, di ossidare UHC e CO [19].

Oggi i TWC sono composti da combinazioni di Pt e/o Pd (palladio) con Rh, supportati da materiali come allumina e ceria, arricchiti da vari stabilizzanti, promotori di attività e miglioratori di selettività. Tra gli elementi utilizzati figurano ferro, nichel, manganese, calcio, stronzio, bario, lantanio, neodimio, praseodimio e zirconio.

In origine, la scelta tra catalizzatori Pt/Rh o Pd/Rh dipendeva da diversi fattori, tra cui il bilancio degli inquinanti e la presenza di sostanze che potevano avvelenare il catalizzatore. Il palladio, ad esempio, è particolarmente sensibile all'avvelenamento da zolfo o piombo. Tuttavia, grazie alla progressiva eliminazione del piombo e alla riduzione del contenuto di zolfo nei carburanti, queste problematiche sono oggi molto meno rilevanti. Per questo motivo, le formulazioni Pd/Rh sono attualmente le più diffuse nei TWC moderni.

Il convertitore catalitico mostra buoni livelli di efficienza nella rimozione degli inquinanti una volta raggiunta la cosiddetta temperatura di light-off. Questo parametro rappresenta la temperatura alla quale il catalizzatore inizia a lavorare in modo efficace, e viene convenzionalmente identificato come il punto in cui l'efficienza di conversione dei composti inquinanti supera il 50%. Tale valore si raggiunge tipicamente in un intervallo compreso tra 250 e 300 °C [21].

Le prestazioni di questi catalizzatori sono monitorate costantemente attraverso il sistema di diagnostica di bordo (OBD), che utilizza due sensori di ossigeno, uno posizionato a monte e uno a valle del catalizzatore, per rilevare la capacità di accumulo dell'ossigeno. Algoritmi informatici analizzano questi dati e regolano periodicamente la composizione dello scarico, ottimizzando l'efficienza del sistema.

4.2. Catalizzatore di ossidazione diesel

Il catalizzatore di ossidazione diesel (DOC, *Diesel Oxidation Catalyst*) è un dispositivo monolitico a flusso continuo, privo di filtri, simile ai tradizionali convertitori catalitici utilizzati nei veicoli a benzina. L'impiego di questo sistema è diventato obbligatorio per i veicoli diesel negli Stati Uniti a partire dal 1996 e in Europa dal 1998.

Anche i DOC impiegano metalli del gruppo del platino come materiale catalitico. La maggior parte dei dispositivi presenti sul mercato internazionale utilizza una combinazione di platino (Pt) e palladio (Pd) in un rapporto tipico di circa 5:2. Questi metalli nobili vengono depositati tramite impregnazione su un rivestimento

altamente poroso di allumina, con uno spessore che varia generalmente tra i 20 e i 40 μm [10].

I catalizzatori di ossidazione diesel (DOC) svolgono un ruolo fondamentale nel controllo delle emissioni inquinanti, promuovendo l'ossidazione degli idrocarburi incombusti (UHC) e del monossido di carbonio (CO) in anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O). Favoriscono inoltre, la conversione del monossido di azoto (NO) in biossido di azoto (NO_2), passaggio fondamentale per l'efficacia dei successivi sistemi di post-trattamento.

Le principali reazioni chimiche che avvengono all'interno del DOC sono [9]:

- $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x + 1)/2]\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (x + 1)\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

In questo caso, la temperatura di attivazione del sistema catalitico si colloca intorno ai 200-250 $^\circ\text{C}$ per quanto riguarda la conversione di CO e UHC, risultando quindi leggermente inferiore rispetto a quella tipica del TWC. Il DOC può raggiungere un'efficienza di conversione compresa tra il 60% e il 90% nella riduzione delle emissioni di idrocarburi incombusti e monossido di carbonio.

4.3. EVAP

I sistemi EVAP, responsabili del controllo delle emissioni evaporative, sono stati sviluppati per prevenire il rilascio nell'atmosfera dei vapori di carburante generati durante il rifornimento, durante il normale funzionamento del veicolo o a causa della permeazione attraverso il serbatoio e le tubazioni.

Nei veicoli con motore a combustione interna (ICE) le emissioni evaporative vengono gestite da un sistema con filtro a carbone attivo. Questo sistema è progettato per assorbire i vapori di benzina provenienti dal serbatoio e convogliarli verso il motore, dove vengono bruciati durante la combustione, evitando così che vengano rilasciati nell'ambiente.

In Europa, gli standard sulle emissioni evaporative per i veicoli passeggeri con motore a combustione interna sono meno restrittivi rispetto a quelli statunitensi. Questo comporta, in media, emissioni evaporative per veicolo significativamente più elevate.

La maggior parte di queste emissioni si verifica durante le fasi di rifornimento. In Europa, il recupero dei vapori di carburante, oltre al sistema con filtro a carbone attivo presente a bordo, è affidato a sistemi installati nelle stazioni di servizio, che utilizzano erogatori passivi o attivi assistiti da vuoto. I vapori raccolti vengono infine convogliati attraverso appositi condotti e restituiti ai serbatoi di stoccaggio del carburante.

Negli Stati Uniti, invece, da oltre due decenni i veicoli sono dotati di sistemi ORVR (*Onboard Refueling Vapor Recovery*), progettati per catturare direttamente a bordo i vapori di carburante generati durante il rifornimento. In questi veicoli, una guarnizione sigilla il bocchettone di riempimento, impedendo la fuoriuscita dei vapori, che vengono invece aspirati in un filtro a carbone attivo di maggiore capacità. Durante la marcia, l'aria fresca attraversa periodicamente il filtro, rimuovendo i vapori di carburante assorbiti e immettendoli nel motore per la combustione, contribuendo anche a un migliore rendimento del carburante [22].

I dati raccolti negli Stati Uniti in oltre 20 anni di utilizzo dell'ORVR dimostrano che il sistema è in grado di catturare fino al 98% delle emissioni evaporative durante il rifornimento, mantenendo questa efficacia per l'intera vita utile del veicolo.

5. ADSORBIMENTO

La riduzione delle emissioni dei composti organici volatili, imposta dalle normative ambientali, risponde all'esigenza di garantire una maggiore sicurezza e tutela della salute umana e ambientale. Per perseguire questo obiettivo, si possono seguire due principali strategie [23]:

- Intervenire alla fonte, riducendo le emissioni attraverso l'adozione di risorse alternative o l'ottimizzazione dei processi produttivi. L'obiettivo è massimizzare l'efficienza energetica, limitare gli sprechi e contenere l'impatto ambientale.
- Applicare sistemi di trattamento a valle, selezionando le tecnologie più idonee, in termini di costi e prestazioni, per la captazione e l'abbattimento degli inquinanti presenti nel flusso gassoso in uscita.

I sistemi per la riduzione dei VOC presenti sulle autovetture precedentemente descritti rappresentano il frutto di un'evoluzione continua in termini di ricerca e progettazione. In particolare, tra le soluzioni più promettenti in questo ambito rientra l'adsorbimento, oggetto di crescente interesse per la sua efficacia e semplicità applicativa.

L'adsorbimento è una tecnologia altamente efficiente per la rimozione dei VOC, apprezzata per i suoi bassi costi operativi, la semplicità degli impianti e l'elevata capacità di purificazione. Il principio alla base di questo processo consiste nell'interazione tra le molecole inquinanti presenti nella fase gassosa e un materiale solido, in grado di trattenerle temporaneamente attraverso legami di natura fisica o chimica. Per massimizzare la resa del processo, si prediligono materiali ad elevata porosità e con ampia superficie specifica, che favoriscono una maggiore capacità di adsorbimento. L'efficienza nella separazione degli inquinanti è fortemente influenzata dall'intensità delle interazioni che si instaurano tra i VOC e il supporto adsorbente; questa caratteristica incide anche sulla possibilità di rigenerare il materiale e riutilizzarlo ciclicamente. In genere, l'efficacia del processo migliora con l'aumento della concentrazione degli inquinanti nella corrente gassosa in ingresso. Tuttavia, quando la portata o la concentrazione diventano elevate, il mezzo adsorbente può saturarsi rapidamente, causando un decadimento delle prestazioni se non viene adeguatamente rigenerato. Durante il passaggio del flusso contaminato attraverso il letto adsorbente, la zona di saturazione avanza progressivamente fino a raggiungere il cosiddetto punto di breakthrough. In questo stadio, la concentrazione dei VOC all'uscita dell'impianto inizia a crescere rapidamente [24]. Il miglior equilibrio tra efficienza di separazione e frequenza di rigenerazione del mezzo adsorbente si ottiene solitamente in presenza di correnti con portata contenuta e concentrazioni moderate di inquinanti.

5.1. Ricerca del miglior adsorbente

Il cuore tecnico del processo di adsorbimento risiede nella scelta dell'adsorbente, che rappresenta l'elemento chiave per garantire l'efficacia del trattamento. Attualmente, numerosi ricercatori sono impegnati nello sviluppo di materiali adsorbenti ad alte prestazioni, caratterizzati da elevata capacità di adsorbimento, desorbimento controllato e facile rigenerazione del letto adsorbente.

I principali materiali impiegati per la rimozione dei VOC dai gas di scarico sono materiali porosi, tra cui: carbone attivo, fibra di carbone attivo, terra di diatomee, silice mesoporosa, strutture metallo-organiche (MOF) e zeoliti [25].

Tra questi, il carbone attivo e la fibra di carbone attivo sono considerati tra i più promettenti grazie alla loro ampia superficie specifica e all'elevata capacità di adsorbimento. Tuttavia, la presenza di numerosi gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla loro superficie favorisce il fenomeno del chemisorbimento, ovvero la formazione di legami idrogeno stabili con le molecole di VOC. Questi legami risultano difficili da rompere, rendendo complessa la rigenerazione del materiale. Inoltre, i materiali a base di carbone sono infiammabili, e la temperatura di desorbimento deve essere mantenuta generalmente al di sotto dei 100 °C per motivi di sicurezza, con conseguente inefficienza nella rimozione completa delle sostanze adsorbite. Questi fattori limitano fortemente l'applicabilità dei materiali carboniosi in sistemi di adsorbimento rigenerabili.

La diatomite, conosciuta anche come terra di diatomee o kieselgur, è un deposito fossile costituito dai gusci silicei delle diatomee. Rappresenta la forma più abbondante di silice presente in natura ed è facilmente accessibile a costi contenuti. È composta da silice amorfa di origine biologica, classificata in mineralogia come opale-A non cristallino. I gusci di diatomea possiedono un'elevata porosità, una struttura marcatamente macroporosa, e una scarsa stabilità idrotermale, che ne riducono fortemente l'efficacia nell'adsorbimento di inquinanti gassosi a bassa concentrazione [26].

In modo analogo, la silice mesoporosa, pur essendo altamente porosa, mostra una capacità limitata di adsorbimento per VOC a basse concentrazioni. Inoltre, è un materiale costoso e non adatto all'impiego su larga scala, il che ne riduce l'attrattiva industriale.

Le strutture metallo-organiche (MOF) rappresentano una categoria di materiali porosi emergenti, caratterizzati da superfici specifiche molto elevate e dalla presenza di gruppi funzionali attivi sulla superficie. Dimostrano ottime prestazioni in termini di adsorbimento dei VOC, ma presentano ancora numerose limitazioni: la sintesi è complessa e costosa, richiede grandi quantità di solventi organici, e i materiali ottenuti hanno spesso scarsa stabilità termica. Per questi motivi, le MOF

si trovano ancora in una fase di sviluppo sperimentale e non sono pronte per applicazioni su scala industriale [27].

In questo contesto, le zeoliti rappresentano una delle soluzioni più mature ed efficaci. Si tratta di alluminosilicati cristallini microporosi, dotati di canali porosi altamente ordinati, pori di dimensioni controllabili, elevata idrofobicità, buona stabilità termica e facile modificazione superficiale. Queste caratteristiche rendono le zeoliti particolarmente adatte all'adsorbimento selettivo dei VOC e alla loro rigenerazione efficiente, rendendole tra i materiali adsorbenti più promettenti per applicazioni ambientali.

5.2. La zeolite

Le zeoliti sono materiali inorganici caratterizzati da una struttura cristallina microporosa costituita da silice e alluminio. Questa struttura è formata da micropori uniformi composti principalmente da silicio, alluminio, ossigeno e cationi metallici (come sodio, potassio o calcio). La formula chimica generale può essere espressa come [25]:



La dimensione omogenea dei pori impedisce l'ingresso nel reticolo cristallino a molecole con dimensioni superiori a una certa soglia, motivo per cui le zeoliti vengono spesso definite setacci molecolari.

Grazie alla loro elevata capacità di adsorbimento, alla buona idrofobicità, alla rapidità nel trasferimento di massa, alla facilità di rigenerazione e alla stabilità termica e idrotermale, le zeoliti rappresentano una soluzione ideale per l'adsorbimento e la purificazione di correnti gassose contenenti VOC.

Dal punto di vista strutturale, le zeoliti sono costituite da unità tetraedriche di ossigeno del tipo TO_4 , dove "T" può rappresentare atomi come silicio, alluminio, titanio o stagno. Questi tetraedri si connettono in configurazioni spaziali specifiche, dando origine a una varietà di topologie cristalline. Le differenti combinazioni di questi scheletri determinano la forma, la dimensione e la connettività dei pori.

Le zeoliti presentano una superficie specifica media di circa $800 \text{ m}^2/\text{g}$, con valori che possono raggiungere un massimo di $1769 \text{ m}^2/\text{g}$. Il volume medio dei pori si aggira intorno a $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$, ma in alcuni casi può arrivare fino a $1,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ [27].

A partire dal 2016, l'International Zeolite Association - Structure Commission (IZA-SC) ha riconosciuto ufficialmente 231 diverse topologie di strutture zeolitiche. I pori presenti all'interno delle zeoliti, costituiti da anelli a più membri, presentano

diametri compresi generalmente tra 0,35 e 0,9 nanometri, valori ottimali per la cattura di molte molecole organiche volatili.

Tra le tipologie di zeoliti più utilizzate per il trattamento dei VOC si annoverano MFI, FAU, MOR, BEA, LTA e altre raffigurate in **Figura 4**. La selezione della zeolite più adatta dipende principalmente dalla struttura del setaccio molecolare e dalla dimensione dei pori, parametri fondamentali per garantire un adsorbimento efficiente delle molecole inquinanti.

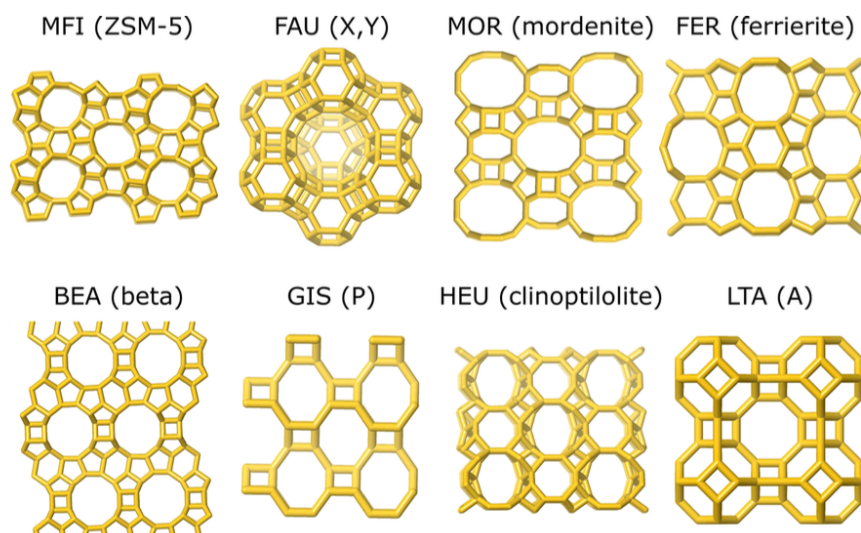


Figura 4: strutture delle principali zeoliti [28]

Il processo di trasferimento dei VOC all'interno di una zeolite può essere suddiviso in tre fasi principali [25]:

1. Trasferimento della molecola dalla fase gassosa alla superficie esterna dell'adsorbente
2. Diffusione all'interno dei pori, a partire dalla superficie esterna verso i canali più interni e i micropori del letto adsorbente
3. Adsorbimento finale della molecola sulla superficie interna dei pori

Tra queste, la fase di diffusione nel mezzo solido rappresenta spesso la fase limitante del processo, ovvero quella che ne determina la velocità complessiva.

Pertanto, le caratteristiche chimico-fisiche sia della molecola da rimuovere sia della zeolite utilizzata risultano determinanti nell'influenzare l'efficacia e l'efficienza del processo di adsorbimento.

5.3. Caratteristiche dei VOC che influenzano l'adsorbimento

In quanto setacci molecolari, le zeoliti sono particolarmente sensibili al diametro delle molecole da adsorbire. Di conseguenza, come già detto in precedenza, alcuni composti organici volatili potrebbero risultare troppo grandi per penetrare nei micropori della struttura cristallina, impedendo così l'adsorbimento.

I parametri che influenzano maggiormente le prestazioni di adsorbimento dei VOC sono mostrati in **Tabella 3**; uno dei più rilevanti è il punto di ebollizione. Le molecole organiche presentano strutture e dimensioni diverse, e di conseguenza anche valori di punto di ebollizione variabili. In generale, a un punto di ebollizione più elevato corrisponde una maggiore tendenza delle molecole a essere trattenute dal letto adsorbente, e quindi una maggiore capacità di adsorbimento. Tuttavia, molecole con punto di ebollizione più alto risultano anche più difficili da desorbire, richiedendo temperature più elevate e quindi un maggiore consumo energetico nel processo di rigenerazione [25].

Un altro fattore importante è il momento di dipolo della molecola. Un valore elevato di momento di dipolo favorisce interazioni più forti tra il VOC e la superficie della zeolite, incrementando l'efficienza di adsorbimento. Discorso analogo può essere fatto per il grado di polarizzabilità: molecole più polarizzabili tendono a interagire più intensamente con il mezzo adsorbente, migliorando ulteriormente la ritenzione nei pori.

Tabella 3: caratteristiche dei principali VOC che possono influenzare l'adsorbimento [25]

Inquinante	Formula chimica	Peso molecolare	Punto di ebollizione [°C]	Polarizzabilità [Å ³]	Diametro dinamico [Å]	Pressione di vapore saturo [kPa]	Momento di dipolo
Benzene	C ₆ H ₆	78,11	80,1	10,4	6,5	9,95 (20 °C)	0
Toluene	C ₇ H ₈	92,14	110,4	12,32	5,25	3,8 (25 °C)	1,23
Stirene	C ₈ H ₈	104,15	146	14,73	0,67	0,7 (20 °C)	0,123
o-Xilene	C ₈ H ₁₀	106,16	144,4	14,23	6,8	1,3 (32 °C)	0,64
Clorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	112,56	131,7	12,34	7,28	1,2 (20 °C)	1,69
Fenolo	C ₆ H ₆ O	94,11	181,9	11,15	0,57	0,03 (20 °C)	1,224
Butanolo	C ₄ H ₁₀ O	74,12	117,7	8,75	5	0,73 (20 °C)	1,66
Metanolo	CH ₄ O	32,04	64,7	3,25	3,626	12,3 (20 °C)	1,7
Etanolo	C ₂ H ₆ O	46,07	78,3	5,09	4,53	5,8 (20 °C)	1,68
Alcol isopropilico	C ₃ H ₈ O	60,1	82,5	6,91	4,8	4,4 (20 °C)	1,58
Acetone	C ₃ H ₆ O	58,08	56,5	6,33	4,6	24 (20 °C)	2,87
Cicloesانونe	C ₆ H ₁₀ O	98,14	136,9	11,02	6,9	0,5 (20 °C)	3,246
2-Eptانونe	C ₇ H ₁₄ O	114,19	151	13,68	5,3	0,2 (25 °C)	2,61
Acetato di etile	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	77,2	8,86	7	9,73 (20 °C)	1,78
NMP	C ₅ H ₉ NO	99,1311	203	10,64	7,6	0,53 (60 °C)	4,1

5.4. Caratteristiche della zeolite che influenzano l'adsorbimento

Come già discusso in precedenza, la dimensione dei pori delle zeoliti rappresenta una caratteristica chiave per l'efficacia del processo di adsorbimento. In particolare, pori troppo piccoli risultano inaccessibili per molecole di dimensioni maggiori, compromettendo la capacità adsorbente del materiale.

Un altro fattore determinante per l'efficienza dell'adsorbimento è il rapporto silice/allumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Questo parametro incide direttamente sulla concentrazione di siti acidi presenti all'interno dei pori, ossia i punti in cui si instaurano legami tra la zeolite e le molecole adsorbite. Poiché tali siti acidi sono proporzionali al contenuto di alluminio, una diminuzione del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comporta un aumento della densità di siti attivi e, di conseguenza, una maggiore capacità adsorbente. A supporto di questa tesi è stato svolto uno studio [29], il quale ha confrontato diverse zeoliti protoniche HY con rapporti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pari a 5, 15 e 100. Sono stati eseguiti test di avviamento a freddo (CST, *cold-start test*), durante i quali una corrente idrocarbureca formata da propilene, toluene e decano veniva fatta fluire attraverso un letto di zeoliti in un reattore, mentre la temperatura veniva gradualmente aumentata da 35 a 530 °C. I risultati, riportati in **Tabella 4**, mostrano che al diminuire del rapporto, aumentano sia il numero di siti acidi sia la percentuale di inquinanti adsorbiti ed eliminati.

Tabella 4: numero di siti acidi, quantità di inquinanti adsorbiti ed eliminati per le zeoliti HY [29]

Zeolite	Siti acidi	VOC adsorbiti	VOC eliminati
		[%]	[%]
HY-5	309	44	53
HY-15	114	32	43
HY-100	24	18	29

L'analisi dei grafici relativi ai test di avviamento a freddo condotti sui campioni HY-5, HY-15 e HY-100, riportati rispettivamente nelle **Figure 5, 6 e 7**, evidenzia che, con l'aumento del rapporto silice/allumina, si osserva un calo del picco di anidride carbonica generata durante il riscaldamento. Questo indica un'ossidazione meno efficiente dei VOC, a causa di un adsorbimento preliminare più debole.

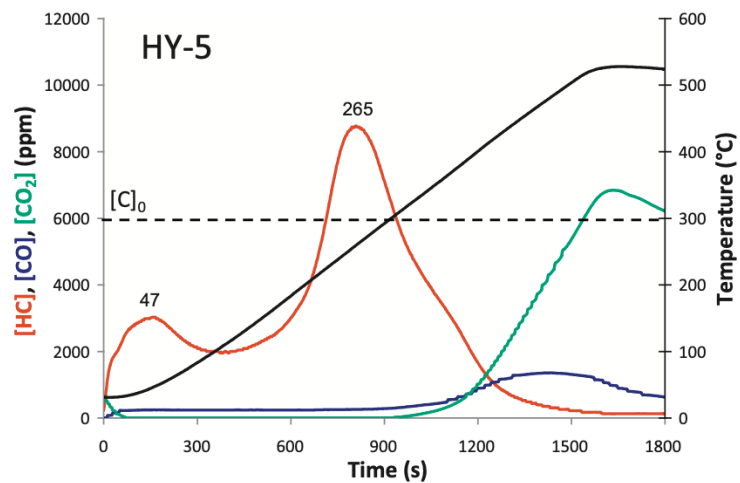


Figura 5: risultati del CST con HY-5 [29]

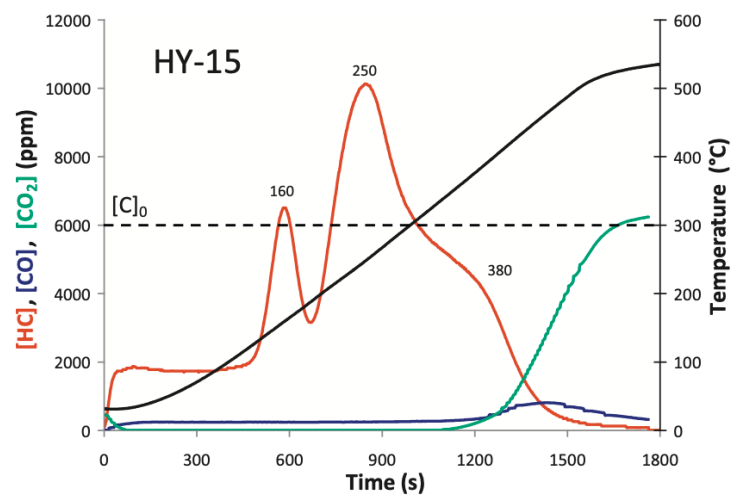


Figura 6: risultati del CST con HY-15 [29]

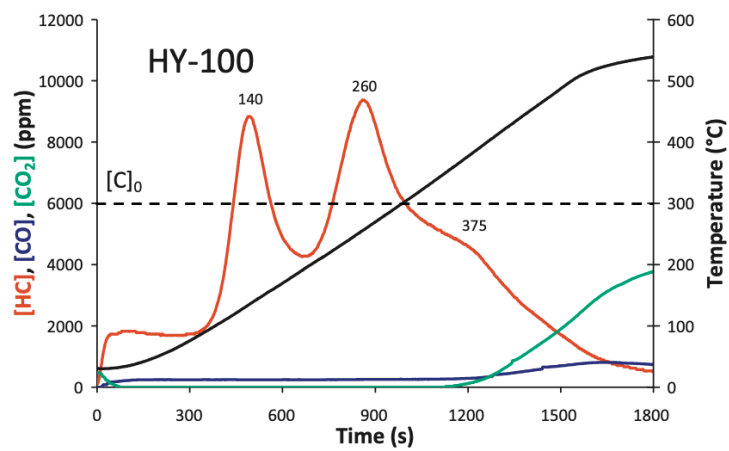


Figura 7: risultati del CST con HY-100 [29]

Un ulteriore aspetto rilevante è la necessità di bilanciare la carica negativa del reticolo zeolitico mediante l'aggiunta di cationi. Durante la sintesi, questi possono essere introdotti tramite scambio ionico per mantenere la neutralità elettrica e modificare i centri cationici attivi della struttura. Tuttavia, i cationi influenzano anche l'energia di adsorbimento elettrostatico e, in certi casi, possono ostacolare fisicamente l'accesso ai pori, riducendo la porosità e l'efficacia di adsorbimento. In zeoliti con pori più ampi, i cationi possono fungere da siti di adsorbimento aggiuntivi; al contrario, in zeoliti con pori più stretti, possono bloccare l'accesso, penalizzando la prestazione complessiva.

Nel succitato lavoro [29], dopo aver identificato HY-5 come la zeolite con la miglior capacità adsorbente, si è proceduto a modificare il letto mediante scambio ionico con rame (Cu/Y) e impregnazione con platino (Pt/Y), per poi ripetere i test di avviamento a freddo. I risultati, riportati in **Tabella 5**, mostrano un significativo incremento dei siti acidi e della capacità di adsorbimento nel campione Cu/Y, mentre il campione Pt/Y presenta valori più stabili, con un netto miglioramento riguardo l'efficienza di rimozione dei VOC.

Tabella 5: confronto tra le zeoliti Cu/Y e Pt/Y [29]

Zeolite	Siti acidi	VOC adsorbiti [%]	VOC eliminati [%]
Cu/Y	625	69	75
Pt/Y	269	43	71

Come mostrato in **Figura 8**, il campione Cu/Y presenta un picco di CO₂ più elevato e un desorbimento di idrocarburi più contenuto rispetto ai campioni precedenti. Le medesime considerazioni possono essere fatte per il campione contenete platino, i cui risultati sono mostrati in **Figura 9**. Ciò suggerisce che l'introduzione di cationi metallici migliori l'efficienza dell'ossidazione dei VOC.

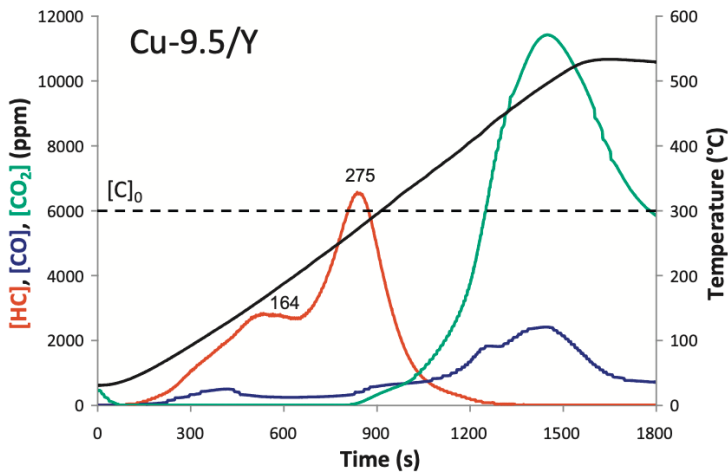


Figura 8: risultati del CST con Cu/Y [29]

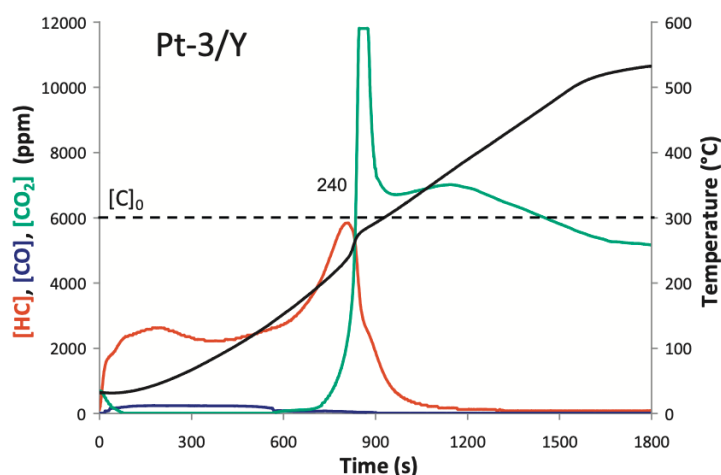


Figura 9: risultati del CST con Pt/Y [29]

I limiti strutturali delle zeoliti convenzionali, caratterizzate da una porosità uniforme, hanno spinto la ricerca verso materiali con strutture porose gerarchiche, capaci di offrire micro, meso e macropori. Tali strutture migliorano la diffusione e il trasporto di massa, potenziando l'efficacia dell'adsorbimento.

In letteratura è presente uno studio [30], basato su zeoliti H-ZSM-5 e Cu/H-ZSM-5 (ottenuta tramite scambio ionico), per ottenere versioni gerarchiche delle stesse, seguendo la procedura descritta in un precedente lavoro [31]. Sono stati in seguito effettuati dei test di avviamento a freddo utilizzando una miscela di propilene, toluene, ossigeno e acqua in argon in un reattore, con riscaldamento progressivo da 30 a 600 °C. I risultati dei test CST, in **Figura 10**, dimostrano un miglioramento nell'adsorbimento del propilene nei campioni contenenti rame, con risultati ancora migliori nel campione gerarchico (Cu/mesoH-ZSM-5). Al contrario, la struttura gerarchica non modificata (senza rame) ha mostrato le prestazioni peggiori.

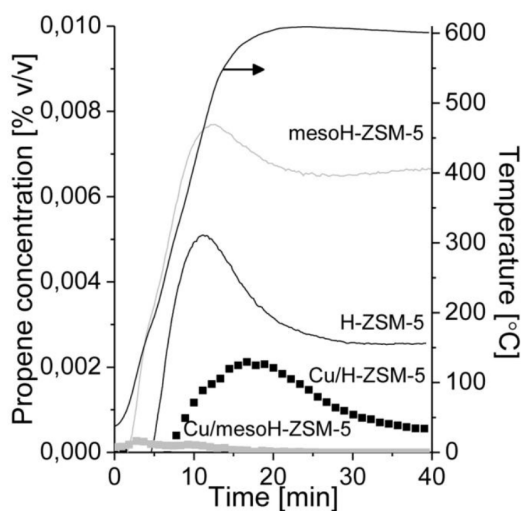


Figura 10: risultati del CST per i diversi campioni confrontati [30]

Infine, un elemento spesso sottovalutato ma cruciale è la presenza di vapore acqueo, che compete attivamente con i VOC per i siti di adsorbimento della zeolite. In ambienti umidi, le molecole d'acqua tendono ad adsorbirsi preferenzialmente, riducendo la disponibilità di siti attivi per gli inquinanti organici da rimuovere e compromettendo l'efficienza globale del sistema. È stato osservato che un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ più elevato può migliorare la resistenza della zeolite all'umidità.

Per ovviare all'adsorbimento competitivo dell'acqua in passato è stato proposto un catalizzatore a doppio strato [32], costituito da zeolite A idrofila, per l'assorbimento dell'umidità, e zeolite beta, per la rimozione degli idrocarburi (**Figura 11**). Il nuovo letto sorbente è stato quindi sottoposto ad un test di avviamento a freddo, con riscaldamento da 50 a 600 °C, in un microreattore contenente una miscela di propano, propilene e acqua in azoto.

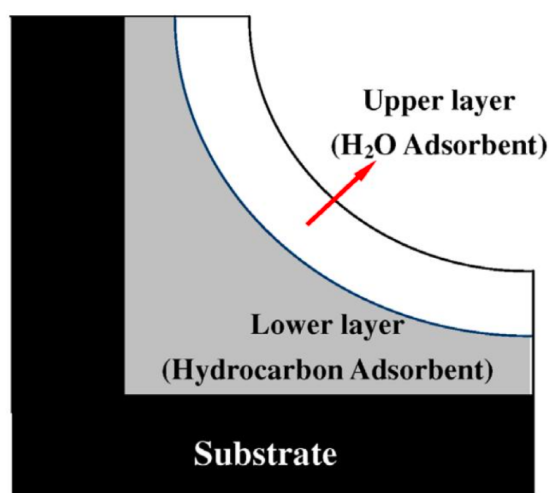


Figura 11: struttura della zeolite a doppio strato [32]

I risultati del test CST indicano che un bilanciamento ottimale tra i due strati migliora l'adsorbimento del propano. Dall'analisi dei risultati, mostrati in **Figura 12**, si osserva inoltre che, all'aumentare della frazione di zeolite idrofila, aumenta anche la temperatura a cui si registra il picco di desorbimento dell'inquinante. Ciò significa che la quantità di acqua adsorbita dal materiale sorbente può influenzare i fenomeni di desorbimento, poiché il calore latente necessario per il desorbimento dell'acqua può rallentare il rilascio degli idrocarburi, adsorbiti sullo strato idrofobico.

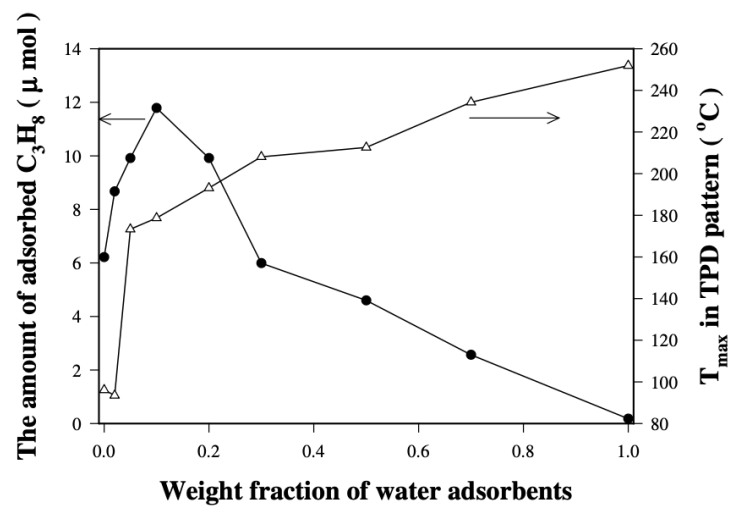


Figura 12: propano adsorbito e temperatura di picco di desorbimento al variare del rapporto tra i due strati [32]

6. SEZIONE SPERIMENTALE

6.1. Sintesi dei sorbenti zeolitici

Come evidenziato in precedenza, la zeolite rappresenta il materiale più efficace per la cattura e la rimozione degli inquinanti organici volatili presenti nei gas di scarico delle automobili. Per questo motivo, il materiale sorbente di base scelto per questo studio è la zeolite commerciale ZSM-5 (Alfa Aesar), con un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pari a 23:1.

A partire da questa zeolite sono stati preparati i seguenti campioni:

- Fe/ZSM-5 ammoniacale

Il campione è stato ottenuto partendo da una soluzione acquosa 50 mM di nitrato di ferro (III) nonaidrato (Sigma-Aldrich). Successivamente, è stata aggiunta la zeolite ZSM-5 in forma ammoniacale, con un rapporto di 3,6 g di zeolite per litro di soluzione. La miscela è stata agitata a temperatura ambiente con un'ancoretta metallica per 24 ore per favorire lo scambio ionico. Dopo l'agitazione, il campione è stato sottoposto a quattro cicli di centrifugazione consecutive a 25 °C: i primi due a 8000 rpm per 600 secondi, i successivi due a 10000 rpm per 600 secondi. Infine, si è proceduto con l'essiccazione in stufa a 80 °C per 24 ore e la calcinazione in forno, portando la temperatura da ambiente a 700 °C con una rampa termica di 5 °C/min, mantenendo la temperatura finale per 5 ore.

- Fe/ZSM-5 protonica

Il campione commerciale è stato sottoposto a trattamento termico in forno, portando la temperatura da ambiente a 500 °C con una rampa di 3 °C/min, mantenendo la temperatura per 4 ore per convertire la zeolite in forma protonica. Successivamente, è stato eseguito lo scambio ionico con nitrato di ferro (III) nonaidrato (Sigma-Aldrich), seguito dai processi di centrifugazione, essiccazione e calcinazione descritti per il campione ammoniacale.

- Cu/ZSM-5 protonica

Dopo il trattamento termico per la conversione in forma protonica descritto sopra, si è preparata una soluzione 50 mM di acetato di rame (II) monoidrato (Sigma-Aldrich) in acqua distillata. È stata aggiunta la zeolite protonica in rapporto di 3,6 g per litro di soluzione, lasciando agire la miscela in agitatore

magnetico per 24 ore. Si sono quindi eseguiti i processi di centrifugazione, essiccazione e calcinazione come descritto in precedenza.

- Fe/ZSM-5 gerarchica

Un campione di zeolite ZSM-5 commerciale è stato sottoposto a calcinazione in forno da temperatura ambiente fino a 550 °C, con incremento di 5 °C/min e mantenimento per 5 ore, convertendo la zeolite in forma protonica. Si è poi effettuato un processo di desilicazione per creare la struttura gerarchica: la zeolite è stata immersa in una soluzione acquosa di NaOH 0,2 M, rispettando una proporzione di 33 g di zeolite per litro di soluzione, e mescolata su piastra a 65 °C per 3 ore. Dopo raffreddamento in acqua e ghiaccio, si sono eseguiti quattro cicli di centrifugazione a 5000 rpm per 600 secondi a 25 °C, seguiti da essiccazione a 60 °C. Successivamente, è stato effettuato lo scambio ionico con una soluzione 50 mM di nitrato di ferro (III) nonaidrato (Sigma-Aldrich), aggiungendo 4,9 g di zeolite per litro di soluzione e miscelando per 24 ore. Sono stati ripetuti i cicli di centrifugazione ed essiccazione e, infine un trattamento termico in forno, portando la temperatura da ambiente a 700 °C con una rampa termica di 5 °C/min, mantenendo la temperatura finale per 5 ore. L'intero ciclo di scambio ionico è stato ripetuto una seconda volta per garantire un'elevata concentrazione di cationi metallici nel campione finale.

- Cu/ZSM-5 gerarchica

La sintesi segue lo stesso procedimento descritto per la zeolite gerarchica, con l'unica differenza che lo scambio ionico è stato effettuato utilizzando una soluzione di nitrato di rame (II) triidrato (Sigma-Aldrich), mantenendo la stessa concentrazione e rapporto massa/volume.

Tutte le polveri ottenute sono state pressate a 200 bar in forma di pastiglie, frantumate e setacciate per ottenere dei pellet di dimensioni comprese tra i 250 e i 500 µm, utilizzati durante le prove di adsorbimento/desorbimento.

6.2. Caratterizzazione dei campioni

Per ottimizzare l'adsorbimento e la rimozione dei composti organici volatili, è fondamentale disporre di informazioni dettagliate sulle caratteristiche strutturali dei campioni ottenuti. A tal fine, sono state impiegate due tecniche di caratterizzazione: l'adsorbimento multistrato di azoto a -196 °C e la diffrazione a raggi X su polveri (XRPD). Questi metodi analitici permettono di ottenere dati accurati relativi all'area superficiale, alla struttura cristallina e alla composizione elementare dei materiali analizzati.

6.2.1. Adsorbimento multistrato di azoto a -196 °C

L'area superficiale di un materiale poroso rappresenta una proprietà fondamentale, da cui dipendono molte delle sue caratteristiche funzionali, come la capacità di adsorbimento, la reattività chimica e l'efficienza nei processi catalitici. Per determinarla, sono disponibili diversi metodi sperimentali.

Tra questi, uno dei più diffusi è basato sull'adsorbimento fisico (fisisorbimento) di un gas. Questo metodo consente di stimare l'area superficiale attraverso la quantità di gas necessaria a formare un monostrato compatto di molecole sulla superficie del materiale. Il processo sfrutta le deboli interazioni di tipo van der Waals tra il gas e la superficie solida ed è reversibile. Inoltre, la quantità di gas adsorbita a una determinata pressione tende ad aumentare con il diminuire della temperatura, rendendo il controllo termico un parametro cruciale nell'analisi.

Per una corretta valutazione dell'area superficiale, è necessario innanzitutto definire l'isoterma di adsorbimento, che descrive la quantità di gas adsorbita da un solido in funzione della pressione di equilibrio, mantenendo la temperatura costante. Il passo successivo consiste nell'individuazione della capacità del monostrato, ovvero la quantità di adsorbato necessaria a ricoprire completamente la superficie del solido con un singolo strato molecolare, noto come punto B dell'isoterma. La determinazione di questo valore dipende dal modello teorico utilizzato per descrivere l'adsorbimento [33].

Il modello più comunemente adottato è la teoria di Brunauer, Emmett e Teller (BET), che rappresenta un'estensione della teoria di Langmuir al caso dell'adsorbimento multistrato. La formulazione matematica dell'isoterma secondo la teoria BET è la seguente [34]:

$$\frac{p/p_0}{N(1 - p/p_0)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C - 1}{N_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Dove:

- p_0 è la pressione di saturazione
- p è la pressione parziale del gas
- N è la quantità di gas adsorbita
- N_m è la quantità di gas necessaria alla formazione del monostrato
- C è una costante correlata all'energia di adsorbimento

Una volta determinato N_m è possibile calcolare l'area superficiale del campione attraverso la seguente equazione:

$$A = N_m \cdot \sigma_0 \cdot N_{av}$$

Dove:

- σ_0 è la sezione trasversale occupata da una singola molecola di adsorbato
- N_{av} è la costante di Avogadro

Dal punto di vista sperimentale, ciascun campione, in quantità comprese tra 50 e 100 mg, è stato inserito in una buretta di vetro. In una prima fase, è stato effettuato un pretrattamento termico riscaldando le burette a 200 °C, al fine di rimuovere eventuali specie residue adsorbite sulla superficie della zeolite. Terminato il pretrattamento, i campioni sono stati gradualmente immersi in un Dewar contenente azoto liquido. Durante l'intero esperimento, la temperatura è stata mantenuta costante a 77 K (pari a -196 °C), corrispondente alla temperatura di ebollizione dell'azoto.

L'isoterma di adsorbimento è stata ottenuta attraverso il metodo volumetrico, che rimane quello più comunemente impiegato, e misura il volume di gas adsorbito, assumendo che il comportamento del gas sia assimilabile a quello di un gas perfetto. Questa scelta è motivata sia dalla facile disponibilità dell'azoto liquido, sia dalla possibilità di ottenere isoterme ben definite per un'ampia gamma di materiali, facilitando così l'individuazione del punto di formazione del monostrato. Nel calcolo dell'area superficiale, la sezione trasversale occupata da una molecola di azoto viene comunemente assunta pari a 0,162 nm², sulla base dell'ipotesi di formazione di un monostrato compatto e chiuso [35].

In merito alla classificazione delle isoterme di fisisorbimento, le raccomandazioni IUPAC del 1985 hanno suddiviso le isoterme in sei tipologie principali, basandosi sulla loro forma caratteristica e sulla natura dei materiali adsorbenti. Tuttavia, a partire dagli anni successivi, lo sviluppo di nuovi materiali porosi ha portato all'identificazione di ulteriori forme di isoterme, strettamente correlate a strutture porose più complesse. Una classificazione aggiornata, che include queste nuove tipologie, è riportata in **Figura 13**.

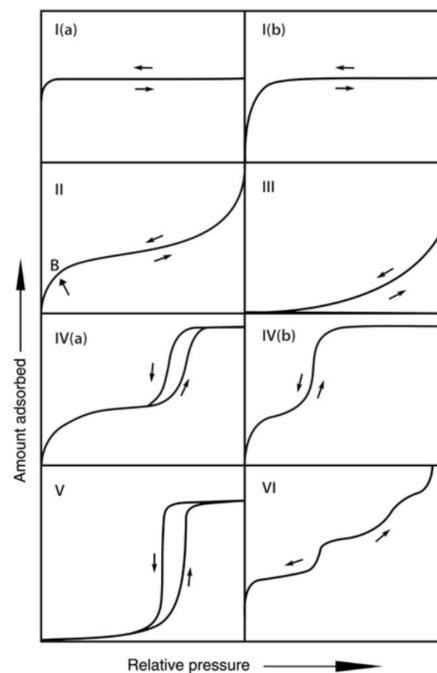


Figura 13: classificazione delle isoterme di fisisorbimento [35]

- Le isoterme di tipo I sono tipiche di materiali microporosi con superficie esterna relativamente ridotta, come zeoliti, carboni attivi e alcuni ossidi porosi. Queste isoterme mostrano una quantità di gas adsorbita che tende rapidamente a un valore limite.
 - Le isoterme di tipo I(a) si osservano in materiali con micropori molto stretti (< 1 nm).
 - Le isoterme di tipo I(b) si riferiscono a materiali che includono anche micropori più grandi e mesopori stretti ($< 2,5$ nm).
- Le isoterme di tipo II vengono solitamente associate all'adsorbimento fisico di gas su superfici non porose o macroporose. La forma dell'isoterma riflette un processo monostrato-multistrato continuo, senza limite definito.
- Le isoterme di tipo III sono caratterizzate da una debole interazione adsorbente-adsorbato, tanto che non si osserva la formazione di un monostrato ben definito (assenza del cosiddetto punto B). Questo tipo si osserva tipicamente in materiali non porosi o macroporosi.
- Le isoterme di tipo IV risultano tipiche di materiali mesoporosi. L'isoterma presenta inizialmente un comportamento simile a quello di tipo II, seguito da un fenomeno di condensazione capillare nei pori, spesso associato a isteresi.

- Le isoterme di tipo IV(a) mostrano isteresi quando la larghezza dei pori supera una soglia critica (circa 4 nm per l'azoto a 77 K e l'argon a 87 K), legata al processo di condensazione capillare.
- Le isoterme di tipo IV(b) si osservano in materiali con mesopori molto stretti, e risultano completamente reversibili, senza isteresi apprezzabile.
- Le isoterme di tipo V riflettono interazioni deboli tra adsorbente e adsorbato. Sono tipiche dell'adsorbimento di acqua su materiali idrofobici a struttura microporosa o mesoporosa.
- Le isoterme di tipo VI sono caratterizzate da un andamento a gradini, indicativo dell'adsorbimento a strati su superfici altamente uniformi e non porose. Ogni salto nell'isoterma rappresenta la formazione di un nuovo strato.

Nei materiali mesoporosi, durante il fisisorbimento di gas, si possono osservare cicli di isteresi all'interno dell'intervallo relativo all'adsorbimento multistrato. Questi cicli sono generalmente attribuiti alla condensazione capillare e riconducibili a effetti di rete tra i pori della struttura [35].

La IUPAC ha identificato diversi tipi di cicli di isteresi, ciascuno dei quali fornisce informazioni utili sulla morfologia e connettività dei pori del materiale. Una rappresentazione grafica dei principali tipi di isteresi è riportata in **Figura 14**.

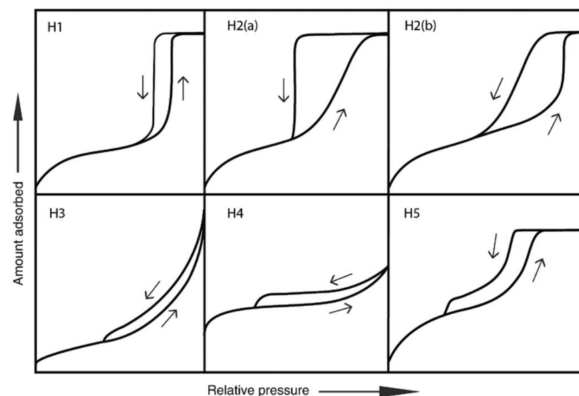


Figura 14: classificazione dei cicli di isteresi [35]

- Il ciclo di isteresi di tipo H1 si manifesta in materiali con una distribuzione molto ristretta di mesopori di forma uniforme. In questi casi, gli effetti di rete sono trascurabili.
- Il ciclo di isteresi di tipo H2 è tipico di materiali con strutture porose più complesse, dove gli effetti di rete hanno un ruolo rilevante.

- Il sottotipo H2(a) presenta un ramo di desorbimento molto ripido, spesso attribuito a fenomeni di blocco dei pori o cavitazione indotta.
- Il sottotipo H2(b) mostra un comportamento simile, ma in presenza di una maggiore eterogeneità nella distribuzione delle interconnessioni dei pori, suggerendo una struttura porosa ancora più articolata.
- Il ciclo di isteresi di tipo H3 è tipico di materiali formati da aggregati non rigidi di particelle a forma lamellare, o di reti porose contenenti macropori non completamente riempiti dal condensato.
- Il ciclo di isteresi di tipo H4 presenta una forma dell'isoterma intermedia tra i tipi I e II. L'adsorbimento a bassi valori di pressione relativa è più pronunciato ed è generalmente associato al riempimento di micropori, oltre alla presenza di mesopori.
- Il ciclo di isteresi di tipo H5 rimane relativamente raro, associato a materiali con una struttura porosa composita, contenente sia mesopori aperti sia mesopori parzialmente bloccati.

6.2.2. Diffrazione a raggi X su polveri

La diffrazione dei raggi X (XRD, *X-ray diffraction*), scoperta all'inizio del XX secolo, rappresenta ancora oggi una delle tecniche analitiche più potenti, versatili e ampiamente utilizzate per lo studio di materiali cristallini. Essa consente di determinare la composizione di fase, la struttura cristallina e diverse proprietà microstrutturali dei materiali analizzati.

La scoperta iniziale si deve a Max von Laue, che dimostrò come i cristalli siano in grado di diffrangere i raggi X, rivelando così la presenza di una struttura ordinata a livello atomico. Il principio fisico alla base della diffrazione a raggi X è descritto dalla legge di Bragg, formulata da Sir William Henry Bragg e da suo figlio Sir William Lawrence Bragg. Questa legge stabilisce le condizioni necessarie affinché si verifichi un'interferenza costruttiva dei raggi X riflessi dai piani reticolari del cristallo, ed è espressa dalla seguente equazione [36]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

dove:

- n è l'ordine di diffrazione
- λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti
- d è la distanza tra i piani cristallini
- θ è l'angolo di incidenza

Dal punto di vista sperimentale, l'analisi è stata condotta mediante diffrazione a raggi X su polveri (XRPD, *X-ray powder diffraction*). Questa tecnica prevede l'utilizzo di una sorgente di raggi X, come un tubo sigillato sottovuoto, in grado di emettere radiazione X con una lunghezza d'onda ben definita. Il fascio generato viene diretto sul campione in polvere e la radiazione diffratta viene raccolta da un rivelatore. I dati così ottenuti vengono successivamente elaborati per ricostruire il pattern di diffrazione. In **Figura 15** viene mostrata una rappresentazione schematica dell'apparecchiatura utilizzata durante un'analisi XRPD, da cui si evince che l'essenza dell'analisi consiste nella variazione dell'angolo tra la sorgente, il campione e il rivelatore, in modo da registrare un diagramma di diffrazione caratteristico del materiale analizzato [37].

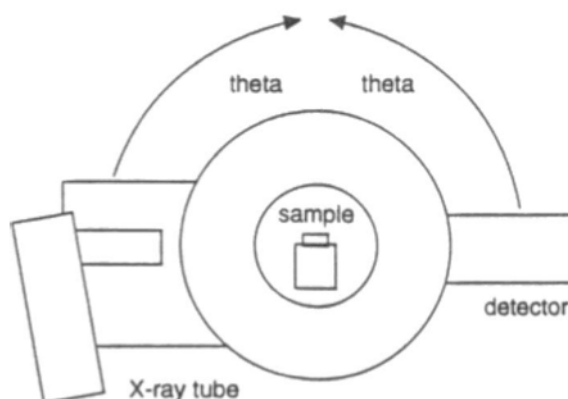


Figura 15: rappresentazione schematica di un processo di XRPD [37]

La tecnica XRD non è adatta per materiali amorfi, in quanto privi di un ordine cristallino, e risulta limitata anche per campioni costituiti da particelle molto piccole, aventi dimensioni inferiori a 3 nm. La composizione di un campione può essere determinata confrontando la posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione ottenuti sperimentalmente con quelli presenti nei database di riferimento, come quelli forniti dall'International Centre for Diffraction Data (ICDD), precedentemente noto come JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [38].

Oltre all'identificazione di fase, la diffrazione a raggi X è anche uno strumento efficace per valutare le modifiche strutturali indotte da trattamenti fisici o chimici, in particolare per quanto riguarda il grado di cristallinità di un materiale. L'intensità dei picchi di diffrazione è direttamente correlata alla disposizione e al numero degli atomi nella cella unitaria, mentre la posizione dei picchi fornisce informazioni sulla dimensione e sulla simmetria della cella stessa [39].

6.3. Configurazione dell'impianto sperimentale

Prima di avviare le prove sperimentali, è stata eseguita la taratura dei controllori di flusso massico mediante un flussimetro a bolle a temperatura ambiente, al fine di verificare la corretta corrispondenza tra l'apertura delle valvole e le portate effettive dei gas in ingresso all'impianto.

Le portate ottimali per ciascun gas sono state regolate tramite controllori di mass flow digitali (Brooks Instrument), i quali hanno garantito una portata volumica costante nel tempo, assicurando stabilità e ripetibilità nelle condizioni operative.

I flussi di gas, una volta regolati, venivano convogliati in un'unica linea dove si mischiavano. La miscela gassosa passava successivamente attraverso una beuta sigillata, riempita per metà con acqua distillata. Questo passaggio serviva a saturare il flusso in acqua a temperatura ambiente, simulando condizioni operative più realistiche, considerando la presenza di umidità nei gas di scarico reali.

A valle della beuta, era presente una valvola a tre vie che permetteva l'attivazione di un bypass. Quest'ultimo veniva utilizzato nella fase preliminare, prima dell'adsorbimento, per consentire il raggiungimento e la stabilizzazione delle portate target dopo il transitorio iniziale. Una volta raggiunte condizioni stazionarie, si procedeva all'avvio della prova di adsorbimento, seguita da quella di desorbimento e ossidazione.

Le prove venivano condotte in un reattore tubolare in vetro, con diametro interno di 10 mm e altezza di 0,7 m. Il letto catalitico era posizionato a circa metà altezza del reattore, sostenuto da un setto poroso in quarzo. Il reattore era inserito all'interno di un forno elettrico cilindrico di altezza 0,6 m, a temperatura programmabile. La temperatura interna era monitorata tramite una termocoppia di tipo K, inserita dall'alto nel reattore fino a pochi millimetri dal letto catalitico, per assicurare una misura accurata della temperatura locale.

Infine, la concentrazione delle specie gassose in uscita veniva monitorata tramite uno spettrometro di massa, configurato per la rilevazione di propilene, toluene, ossigeno, azoto, anidride carbonica e acqua.

Lo schema completo dell'impianto è riportato in **Figura 16**.

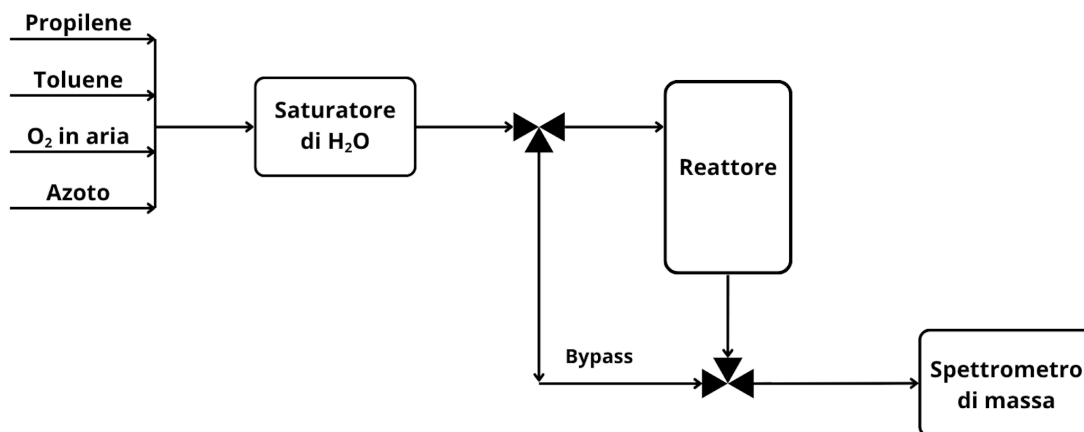


Figura 16: schema dell'impianto sperimentale

6.4. Prova di adsorbimento

Per ciascuna prova, la portata volumica totale in ingresso all'impianto è stata fissata a 500 ml/min e mantenuta costante durante le fasi di adsorbimento e desorbimento. La miscela gassosa in ingresso era costituita da 100 ppm di propilene e 100 ppm di toluene. È stato adottato un leggero eccesso di ossigeno, con una concentrazione pari a 1500 ppm, mentre la restante parte della miscela era composta da azoto.

Una volta superato il transitorio iniziale e garantita la stabilità delle condizioni operative, in particolare delle concentrazioni degli inquinanti e della portata, è stato possibile avviare la prova di adsorbimento. L'attivazione del passaggio attraverso il letto catalitico è avvenuta mediante l'azionamento di una valvola a tre vie, in modo che la corrente gassosa attraversasse il reattore e interagisse con il catalizzatore. Tutte le prove sono state condotte a temperatura costante di 80 °C. L'altezza del letto catalitico è stata mantenuta pari a circa 0,65 cm in tutte le prove, al fine di garantire un volume di catalizzatore costante e consentire il confronto diretto tra i risultati ottenuti.

Prima di ciascuna prova, il catalizzatore è stato pesato e sono stati calcolati i principali parametri fluidodinamici: w/f e GHSV. Il primo, espresso in $\text{g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, rappresenta il rapporto tra la massa di catalizzatore e la portata volumica del gas attraverso il letto, fornendo una stima del tempo di contatto tra i reagenti e il catalizzatore. Il secondo parametro, GHSV (Gas Hourly Space Velocity), espresso in h^{-1} , rappresenta il rapporto tra il volume di gas trattato in un'ora e il volume del letto catalitico.

Prima di effettuare le prove con il catalizzatore, è stato condotto un test in bianco utilizzando il reattore vuoto, privo cioè del letto catalitico. Questo passaggio ha

permesso di determinare il tempo necessario affinché i gas in ingresso riempissero il volume interno del reattore e delle tubazioni a valle dell'attivazione della valvola a tre vie. L'analisi della risposta ottenuta ha fornito una curva di riferimento, utilizzata per correggere le successive curve di adsorbimento. In particolare, l'area sottesa a questa curva è servita per applicare un fattore correttivo alle aree delle curve di adsorbimento delle prove con catalizzatore, al fine di tenere conto del volume morto dell'impianto e migliorare l'accuratezza dei risultati.

6.5. Prova di desorbimento e ossidazione

Ogni prova di desorbimento e ossidazione è stata eseguita immediatamente dopo la corrispondente prova di adsorbimento, utilizzando lo stesso campione catalitico. Una volta raggiunta la saturazione del letto, le portate delle correnti gassose in ingresso sono ritornate stabilmente ai valori stazionari precedenti l'inizio dell'adsorbimento. A questo punto, ha avuto inizio la fase di desorbimento e ossidazione dei composti organici volatili adsorbiti sulla zeolite.

In ciascuna prova, al tempo iniziale definito, è stata modificata la composizione della miscela gassosa mantenendo costante la portata complessiva a 500 ml/min. In particolare, le concentrazioni di propilene e toluene sono state azzerate, la portata di ossigeno è rimasta invariata, e la quantità di azoto è stata aumentata per compensare l'assenza dei VOC. Contestualmente, il letto catalitico è stato sottoposto a un incremento controllato della temperatura, tramite una rampa termica di 5 °C/min, partendo da 80 °C fino a raggiungere i 600 °C, temperatura che è stata poi mantenuta costante per la restante durata della prova.

7. ANALISI DEI RISULTATI: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

7.1. Adsorbimento multistrato di azoto a -196 °C

L'analisi dell'adsorbimento multistrato di azoto, condotta tramite il modello BET, ha permesso di ottenere le curve riportate nelle figure seguenti. Questi dati hanno reso possibile la valutazione quantitativa di importanti caratteristiche superficiali che rendono la zeolite un materiale altamente sorbente, in particolare la superficie specifica e il volume totale dei mesopori. Tali parametri sono stati determinati per tutti i campioni sintetizzati e confrontati con i valori corrispondenti della zeolite ZSM-5 in forma ammoniacale, forniti dal produttore.

L'analisi delle isoterme relative ai campioni Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale e protonica e Cu/ZSM-5 in forma protonica, mostrate rispettivamente nelle **Figure 17, 18 e 19**, evidenzia una notevole somiglianza sia nelle curve di adsorbimento, sia in quelle di desorbimento.

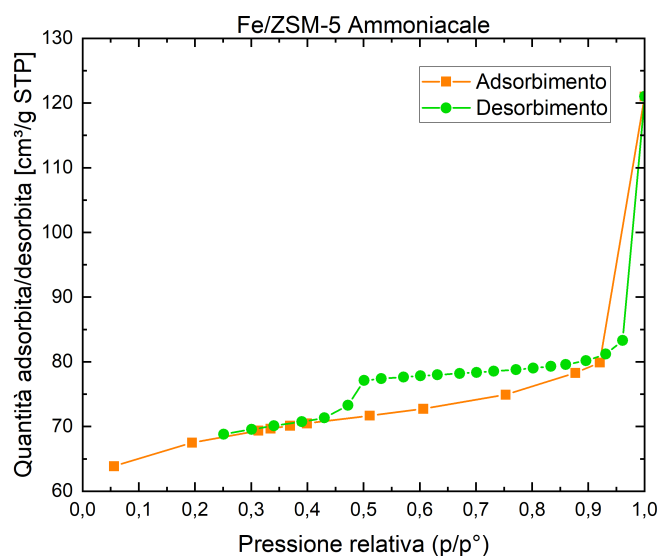


Figura 17: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 ammoniacale

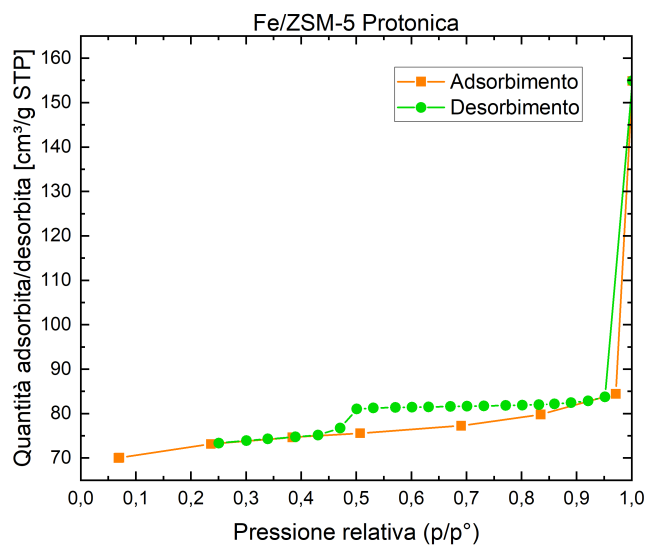


Figura 18: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 protonica

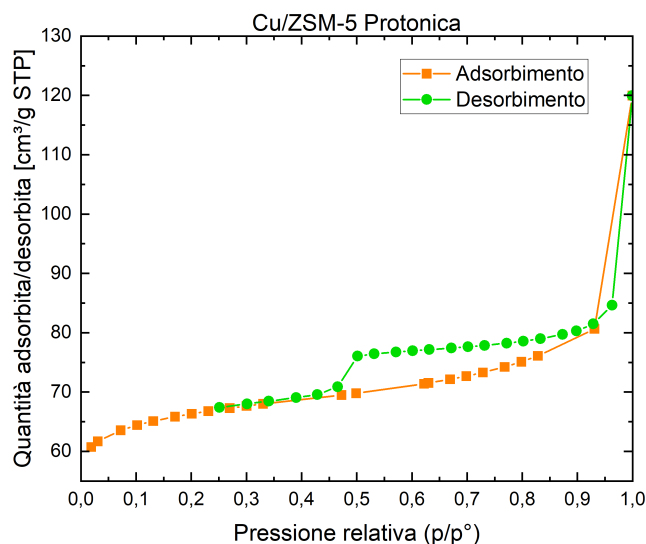


Figura 19: isoterma di adsorbimento di azoto su Cu/ZSM-5 protonica

A basse pressioni relative si osserva un incremento graduale della quantità di azoto adsorbita, che tende a stabilizzarsi, descrivendo un'isoterma di tipo I(a), tipica dei materiali microporosi. A pressioni relative più elevate, l'adsorbimento riprende ad aumentare e si manifesta un ciclo di isteresi di tipo H4, associato al fenomeno della condensazione capillare nei pori. Nel complesso questi campioni presentano una struttura prevalentemente microporosa. Tuttavia, il confronto con i modelli proposti dalla IUPAC, mostra anche una certa somiglianza con le isoterme di tipo IV(a), indicativa della presenza di una parziale mesoporosità, probabilmente introdotta dai trattamenti chimici e termici effettuati durante la sintesi dei campioni.

Le stesse considerazioni si applicano anche ai campioni aventi struttura gerarchica, le cui isoterme di adsorbimento e desorbimento, rappresentate in **Figura 20** per il campione Fe/ZSM-5 con struttura gerarchica e in **Figura 21** per il campione Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica, risultano simili a quelle dei campioni precedenti.

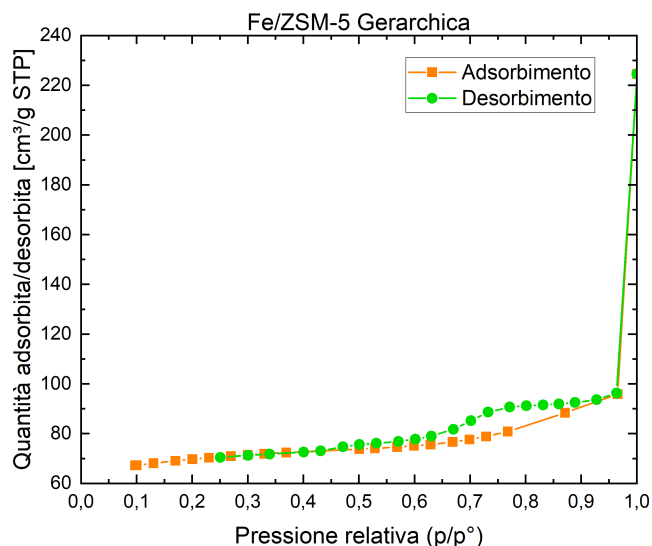


Figura 20: isoterma di adsorbimento di azoto su Fe/ZSM-5 gerarchica

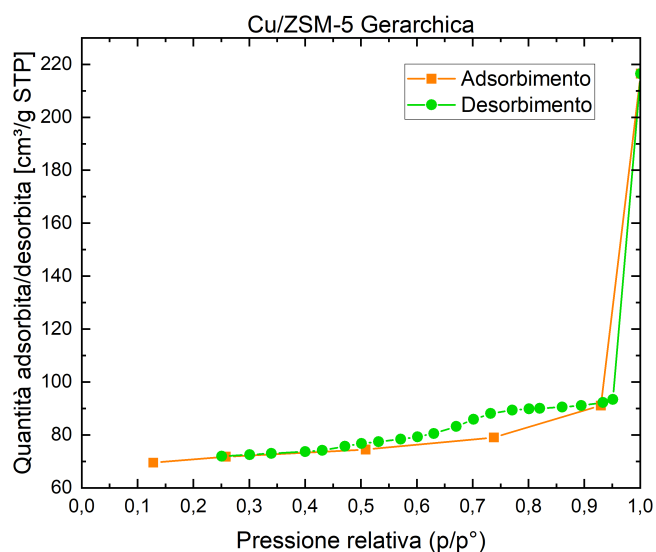


Figura 21: isoterma di adsorbimento di azoto su Cu/ZSM-5 gerarchica

A pressioni relative molto elevate, a differenza dei campioni che non possedevano una struttura gerarchica, si osserva un incremento più marcato dell'adsorbimento di azoto, accompagnato da uno spostamento verso destra della curva di desorbimento, che mostra un calo più graduale. Questo comportamento indica un aumento della frazione mesoporosa e una migliore accessibilità ai pori, come confermato dai valori più elevati del volume totale dei mesopori.

I valori di superficie specifica e di volume mesoporoso totale sono sintetizzati in **Tabella 6**.

Tabella 6: risultati dell'analisi BET per i campioni analizzati

Campione	Superficie specifica [m ² /g]	Volume totale mesoporoso [cm ³ /g]
ZSM-5 ammoniacale	420	-
Fe/ZSM-5 ammoniacale	207,49	0,032
Fe/ZSM-5 protonica	243,28	0,025
Cu/ZSM-5 protonica	223,59	0,038
Fe/ZSM-5 gerarchica	235,53	0,052
Cu/ZSM-5 gerarchica	231,88	0,045

I valori delle aree superficiali risultano piuttosto simili tra i campioni in forma protonica e quelli con struttura gerarchica, con il campione Fe/ZSM-5 in forma protonica che mostra il valore più elevato. Al contrario, il campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale presenta la superficie specifica minore tra quelli analizzati, con una diminuzione significativa rispetto alla zeolite ZSM-5 “madre” in forma ammoniacale. Questo calo può essere attribuito alle elevate temperature impiegate durante il processo di calcinazione e alla presenza di ioni metallici, che si legano alla superficie del materiale causando una parziale ostruzione dei pori e, di conseguenza, una diminuzione della superficie disponibile. Infine, l'aumento del volume totale dei mesopori nei campioni aventi struttura gerarchica conferma il buon esito del processo di desilicazione, che ha modificato parzialmente la struttura interna della zeolite, migliorandone l'accessibilità e la porosità.

7.2. Diffrazione a raggi X su polveri

L'analisi mediante diffrazione a raggi X ha permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura cristallina del letto sorbente. La caratterizzazione è stata inizialmente condotta sul campione puro di ZSM-5 in forma ammoniacale e, successivamente, su tutti i campioni sintetizzati mediante scambio ionico. Questo approccio ha reso possibile un confronto diretto tra i diversi materiali, al fine di individuare eventuali modifiche nella struttura cristallina indotte dai trattamenti chimici e termici.

Le misure sono state effettuate utilizzando un diffrattometro X'Pert PRO (PANalytical), operando in un intervallo di 2θ compreso tra 5° e 60°, con una tensione di 40 kV e una corrente di 40 mA. I risultati ottenuti sono riportati in **Figura 22**.

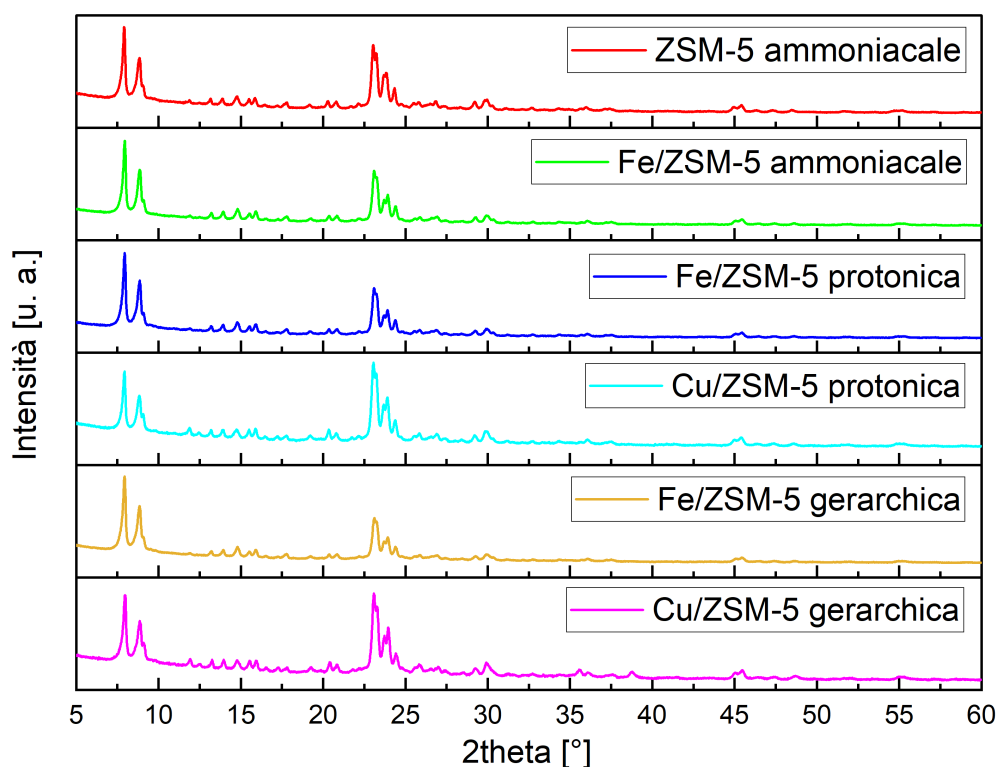


Figura 22: *diffattogrammi dei diversi campioni analizzati*

Il diffattogramma del campione di zeolite pura evidenzia chiaramente i picchi di diffrazione caratteristici della ZSM-5, localizzati in corrispondenza di valori di 2θ pari a $7,9^\circ$, $8,8^\circ$, $23,2^\circ$ e $23,9^\circ$. Picchi secondari, di intensità inferiore, si riscontrano anche negli intervalli $13-17^\circ$, $29-30^\circ$ e $45-46^\circ$. Il confronto con i diffattogrammi dei campioni modificati mostra una sovrapponibilità pressoché totale delle curve, senza variazioni significative nei pattern di diffrazione. Questo indica che la struttura cristallina della ZSM-5 è rimasta invariata a seguito dei trattamenti di scambio ionico. L'assenza di differenze evidenti suggerisce che l'introduzione dei cationi metallici non ha alterato in modo apprezzabile il reticolo cristallino, probabilmente a causa della bassa concentrazione di ioni scambiati oppure della limitata sensibilità dello strumento nel rilevare cambiamenti strutturali di entità molto ridotta. Inoltre, la mancata comparsa di segnali riconducibili a fasi cristalline secondarie indica l'assenza di formazione di ossidi metallici, confermando che i cationi introdotti risultano dispersi in modo omogeneo nella matrice zeolitica, senza generare composti cristallini, come nanoclusters di ossidi, rilevabili tramite diffrazione a raggi X.

8. ANALISI DEI RISULTATI: PROVE DI ADSORBIMENTO

L'analisi dei risultati è stata effettuata attraverso l'elaborazione dei grafici derivanti dalle prove di adsorbimento e la determinazione delle aree sottese alle curve degli inquinanti. Al fine di valutare con maggiore accuratezza la capacità di adsorbimento di ciascun campione, è stato sottratto delle aree ottenute, espresse in $\text{ppm} \cdot \text{min}$, il valore corrispondente alla prova in bianco, effettuata senza catalizzatore. Questo ha permesso di determinare il volume di propilene e toluene adsorbiti sul letto catalitico, da cui sono state ricavate le corrispondenti quantità in millimoli e in milligrammi, oltre alla frazione adsorbita nel tempo necessario a raggiungere la saturazione. Infine, è stata calcolata la capacità specifica di adsorbimento, definita come il rapporto tra le moli di inquinante adsorbite durante la prova e la massa, in grammi, di catalizzatore utilizzato. Questo parametro risulta fondamentale per confrontare in modo quantitativo l'efficienza dei siti attivi coinvolti nel processo di adsorbimento.

Dall'analisi dei grafici sono stati individuati infine due punti chiave: il punto di saturazione del letto catalitico e il punto di breakthrough. Il punto di saturazione corrisponde al tempo in cui tutti i siti attivi del catalizzatore risultano occupati, e la concentrazione dell'inquinante in uscita dal reattore eguaglia quella in ingresso. Il punto di breakthrough, invece, rappresenta l'intervallo temporale in cui il processo di adsorbimento è particolarmente efficiente, ovvero finché la concentrazione dell'inquinante in uscita rimane inferiore al 10% di quella in ingresso.

Sono state effettuate in totale sette prove, utilizzando diversi campioni presentati in **Tabella 7**:

Tabella 7: riassunto delle prove effettuate

	Campione
Prova 1	ZSM-5 ammoniacale
Prova 2	Fe/ZSM-5 ammoniacale
Prova 3	Fe/ZSM-5 protonica
Prova 4	Cu/ZSM-5 protonica
Prova 5	Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)
Prova 6	Fe/ZSM-5 gerarchica
Prova 7	Cu/ZSM-5 gerarchica

8.1. Prova 1: adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale

La prima prova è stata condotta utilizzando la zeolite ZSM-5 commerciale in forma ammoniacale. Le curve di adsorbimento del propilene e del toluene sono riportate in **Figura 23**.

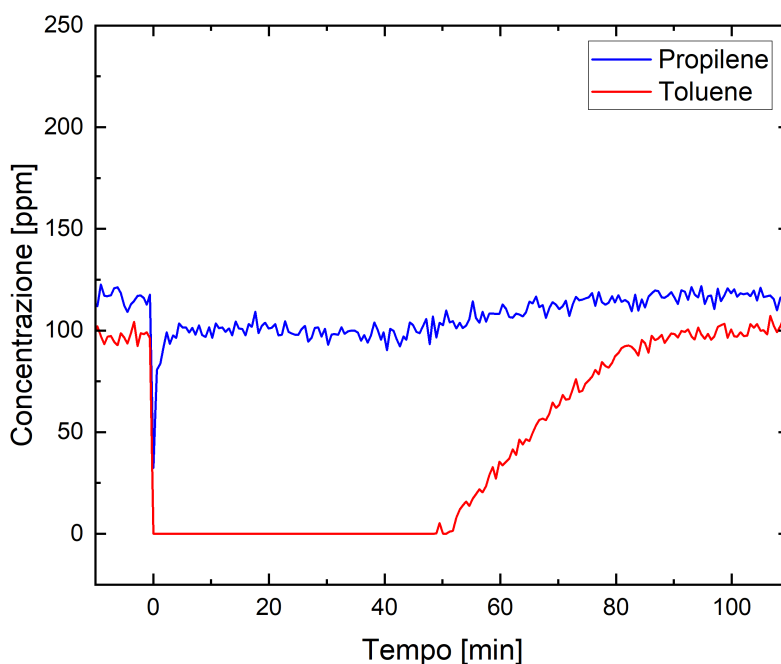


Figura 23: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 1 di adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale

Il campione ZSM-5 in forma ammoniacale è stato scelto come materiale di riferimento per stabilire una base comparativa con le prove successive, effettuate su zeoliti modificate. Questo confronto è finalizzato all'ottimizzazione delle proprietà del materiale adsorbente, per verificare se i risultati ottenuti siano coerenti con quanto riportato in letteratura e, di conseguenza sviluppare un letto catalitico con le migliori prestazioni in termini di capacità di adsorbimento. La massa del letto, determinata prima della prova, è pari a 0,39 g. sulla base di questo valore sono stati calcolati i principali parametri fluidodinamici, come w/f , pari a $0,0468 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$, e GHSV, pari a 58794 h^{-1} . Come mostrato nel grafico in **Figura 23**, la zeolite ZSM-5 evidenzia una spiccata selettività nei confronti del toluene. Il punto di breakthrough per questo composto viene infatti raggiunto dopo 52 minuti, mentre per il propilene si osserva una risalita della concentrazione dopo appena 1 minuto dall'inizio della prova. La saturazione completa del letto per il toluene avviene dopo 92 minuti, mentre per il propilene è raggiunto dopo 73 minuti. I dati relativi alla prima prova, effettuata sul campione ZSM-5 in forma ammoniacale, sono riportati in **Tabella 8**.

Tabella 8: risultati della prova 1 di adsorbimento su ZSM-5 ammoniacale

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,011	0,44	6,43	0,03
Toluene	0,113	10,43	67,72	0,29
Totale	0,124	10,87	37,43	0,32

La maggiore affinità del campione commerciale nei confronti del composto aromatico è confermata dai valori numerici ottenuti, in quanto presenta una frazione adsorbita pari al 67,72%, contro appena il 6,43% del propilene. Inoltre, la capacità specifica di adsorbimento risulta quasi dieci volte superiore per il toluene, con un valore di 0,29 millimoli di inquinante adsorbito per grammo di letto.

8.2. Prova 2: adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale

Il campione oggetto della prova 2 è stato Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale. Le curve di adsorbimento di propilene e toluene sono riportate in **Figura 24**.

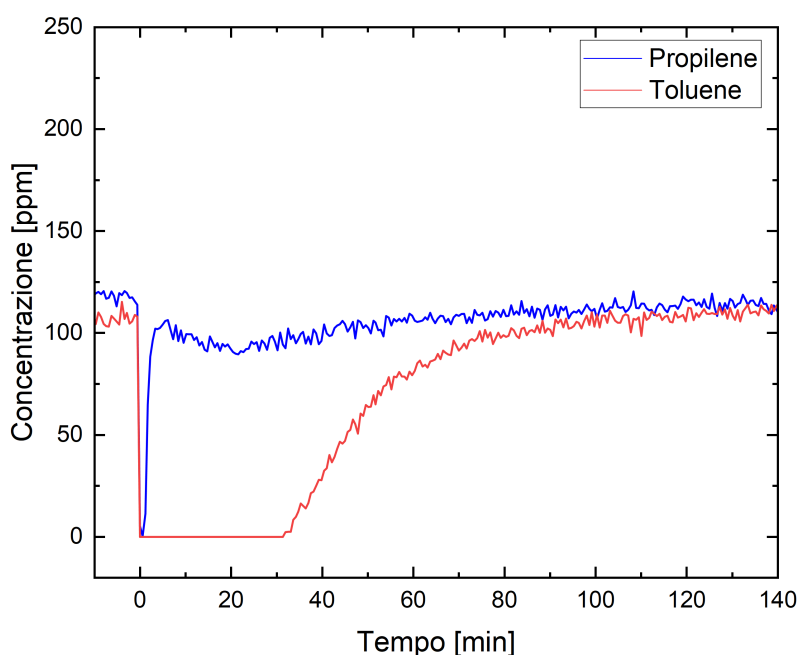


Figura 24: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 2 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale

Una volta ottenuti i dati relativi alla zeolite “madre” commerciale l’analisi è proseguita con i campioni derivanti dalla modificazione della ZSM-5 in forma ammoniacale. La seconda prova ha riguardato il campione modificato mediante l’introduzione di cationi metallici, in particolare Fe^{3+} , dispersi sulla superficie interna dei pori della zeolite. La massa del letto catalitico impiegato nella prova è risultata pari a 0,375 g. I valori dei parametri fluidodinamici sono stati pari a $0,045 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ per w/f, e 58794 h^{-1} per il GHSV. I profili dei due inquinanti, riportati in **Figura 24**, mostrano un comportamento simile a quello riscontrato nella prova effettuata con il campione commerciale. I tempi di breakthrough registrati sono di un 1 minuto per il propilene e 34 minuti per il toluene, mentre la saturazione è stata raggiunta dopo 122 minuti per il propilene e 127 per il toluene. I dati ottenuti da questa prova, in cui è stato testato il campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale, sono riportati in **Tabella 9**.

Tabella 9: risultati della prova 2 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 ammoniacale

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,020	0,86	7,31	0,05
Toluene	0,100	9,18	37,23	0,27
Totale	0,120	10,04	21,93	0,32

Dal confronto con i risultati ottenuti per la zeolite commerciale, si osserva che la selettività nei confronti del toluene è rimasta pressoché invariata. Tuttavia, sia la frazione adsorbita sia la capacità specifica di adsorbimento del toluene risultano inferiori rispetto alla prova precedente (ZSM-5 in forma ammoniacale), con valori rispettivamente pari al 37,23% e a 0,27 mmol/g. Al contrario, il propilene sembra trarre beneficio dalla presenza dei cationi di ferro, come evidenziato dall’aumento della sua capacità specifica di adsorbimento, attestandosi sul valore di 0,05 mmol/g. Nel complesso l’aggiunta di Fe^{3+} alla ZSM-5 ammoniacale non comporta un miglioramento significativo delle prestazioni adsorbenti, dato che la capacità specifica totale di adsorbimento rimane invariata, attestandosi su un valore di 0,32 mmol/g.

8.3. Prova 3: adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica

La terza prova si è concentrata sul campione denominato Fe/ZSM-5 in forma protonica. Le curve di adsorbimento relative ai due inquinanti testati simultaneamente sono riportate in **Figura 25**.

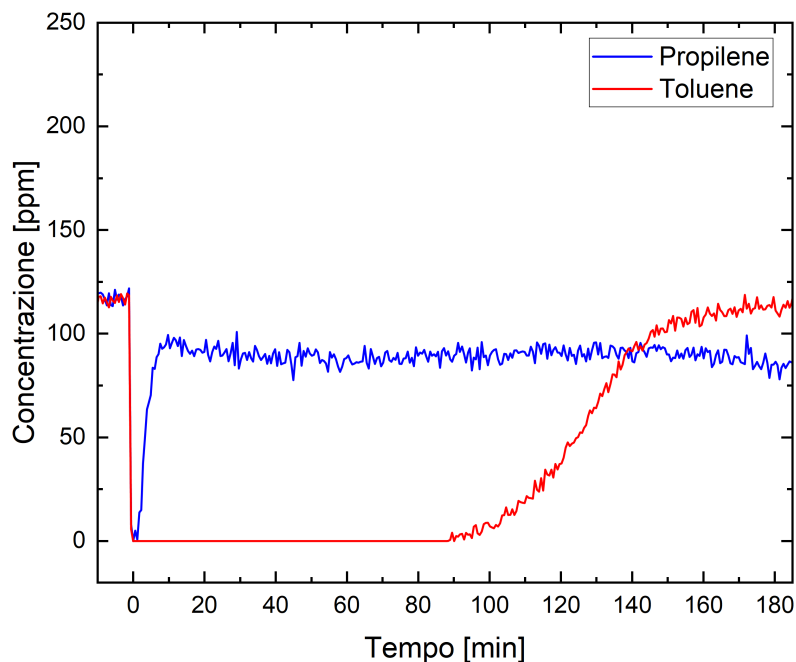


Figura 25: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 3 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica

L'obiettivo di questa prova era valutare le differenze rispetto al corrispondente campione in forma ammoniacale. In entrambi i casi i cationi metallici di ferro sono presenti sulla superficie interna dei pori, ma lo scambio ionico è avvenuto sulla zeolite in forma protonica. La massa del letto catalitico impiegato nella prova è stata pari a 0,329 g, con i parametri fluidodinamici pari a $0,0395 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ per il w/f e 58794 h^{-1} per il GHSV. Come nelle precedenti prove, anche in questa viene confermata una maggiore affinità del campione zeolitico nei confronti del toluene. Tuttavia, dal grafico in **Figura 25** si nota che il comportamento del propilene risulta atipico, poiché se da un lato il tempo di breakthrough è aumentato fino a circa 2 minuti, dall'altro la sua concentrazione finale, pur stabilizzandosi, non ritorna al valore che presentava prima dell'inizio del test, suggerendo un comportamento non ideale o un'interazione più complessa con la superficie. Il toluene, al contrario, mostra un profilo di adsorbimento regolare con il punto di breakthrough che viene raggiunto dopo 104 minuti e la saturazione completa dopo 194 minuti, indicando un netto miglioramento delle prestazioni rispetto al campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale della prova 2. I dati ottenuti dalla prova con catalizzatore Fe/ZSM-5 in forma protonica sono riportati in **Tabella 10**.

Tabella 10: risultati della prova 3 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 protonica

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,114	4,77	24,71	0,35
Toluene	0,286	26,31	65,09	0,87
Totale	0,400	31,08	44,44	1,21

Un incremento significativo delle quantità adsorbite di entrambi gli inquinanti appare evidente. Di conseguenza, anche i valori di capacità specifica di adsorbimento risultano migliorati, nello specifico di oltre tre volte per il toluene e circa sette per il propilene rispetto alla prova precedente (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). Nel complesso, i dati di questa prova appaiono più promettenti. La capacità specifica totale di adsorbimento ha raggiunto il valore di 1,21 mmol/g, indice del fatto che lo scambio ionico effettuato su una zeolite in forma protonica migliori l'efficienza del materiale, oppure che la struttura della zeolite stessa in configurazione protonica favorisca maggiormente l'adsorbimento di composti organici volatili in fase gassosa.

8.4. Prova 4: adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica

Il campione oggetto della quarta prova è Cu/ZSM-5 in forma protonica. Le curve di adsorbimento relative a propilene e toluene vengono riportate in **Figura 26**.

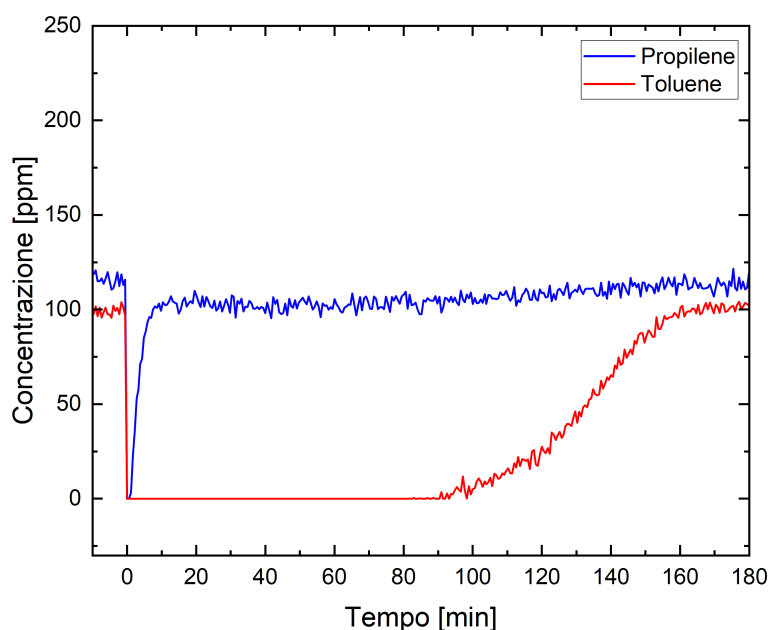


Figura 26: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 4 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica

Dopo aver testato il campione di zeolite modificata con ferro, si è deciso di sostituire i cationi metallici al fine di valutare un confronto tra diversi metalli di transizione. A tal proposito, è stato selezionato il rame (Cu^{2+}) come nuovo catione da introdurre nella struttura della zeolite. Considerando i risultati promettenti ottenuti con il campione in forma protonica nella prova 3, si è scelto di mantenere la stessa forma di base anche per questo test. Il letto zeolitico impiegato ha una massa di 0,299 g. I parametri fluidodinamici calcolati sono risultati pari a $0,0359 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ per w/f e 58794 h^{-1} per il GHSV. Il grafico in **Figura 26** evidenzia che, anche in presenza di cationi rame, persiste una netta preferenza del materiale verso il toluene. Il comportamento del propilene è tornato ad assumere un andamento più convenzionale, rispetto alla prova 3 (Fe/ZSM-5 in forma protonica), registrando il punto di breakthrough dopo 2 minuti e raggiungendo la saturazione completa dopo 147 minuti. Per il toluene, invece, il tempo di breakthrough rimane pressoché invariato rispetto alla prova precedente, nonostante la massa del letto catalitico sia inferiore. I dati ottenuti attraverso lo studio delle aree sottese le curve ottenute dalla prova sul campione Cu/ZSM-5 in forma protonica sono riportati in **Tabella 11**.

Tabella 11: risultati della prova 4 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,024	1,01	7,28	0,08
Toluene	0,249	22,89	76,73	0,83
Totale	0,273	23,90	41,69	0,91

Rispetto alla prova effettuata sul campione Fe/ZSM-5 in forma protonica, la capacità specifica di adsorbimento nei confronti del propilene è diminuita, risultando pari a $0,08 \text{ mmol/g}$, valore comunque superiore a quello ottenuto nella prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). Nei confronti del toluene, invece, la capacità specifica è rimasta sostanzialmente invariata, ma si registra un aumento significativo della frazione adsorbita, che raggiunge il 76,73%. Questo incremento potrebbe essere attribuibile alla minore competizione da parte del propilene, la cui frazione adsorbita è diminuita.

8.5. Prova 5: adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

Il campione scelto per questa prova è stato lo stesso impiegato nella prova 4, ovvero Cu/ZSM-5 in forma protonica. Le curve di adsorbimento relative alla prova in questione sono riportate in **Figura 27**.

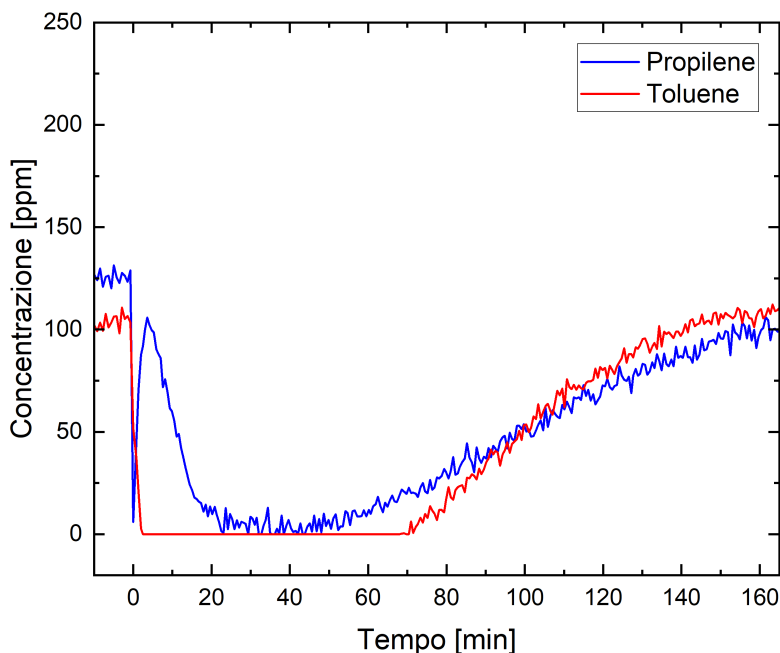


Figura 27: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 5 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

Pervalutare l'influenza del vapore acqueo sull'adsorbimento dei VOC da parte della zeolite, è stata condotta una prova in condizioni asciutte, ovvero in assenza di acqua nella corrente in ingresso al reattore. A tal fine, è stato sufficiente rimuovere la sezione dell'impianto contenente il saturatore di acqua. La massa del letto adsorbente utilizzato è pari a 0,312 g, con i parametri fluidodinamici pari a $0,0374 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ per w/f e 58794 h^{-1} per il GHSV. I profili di adsorbimento dei due inquinanti, rappresentati in **Figura 27**, mostrano che l'affinità del campione nei confronti del toluene è rimasta pressoché invariata rispetto alla prova precedente, in cui è stato utilizzato lo stesso letto sorbente, ma con una quantità di umidità maggiore, con una lieve anticipazione del punto di breakthrough, che si verifica dopo 75 minuti. Il comportamento del propilene, invece, risulta completamente modificato rispetto alla prova in presenza di vapore acqueo, poiché, dopo un iniziale aumento della concentrazione, si osserva un rapido crollo con valori prossimi allo zero per diversi minuti, seguito da un andamento crescente simile a quello del toluene. I dati relativi alla prova svolta in condizioni asciutte sul catalizzatore Cu/ZSM-5 in forma protonica sono riassunti in **Tabella 12**.

Tabella 12: risultati della prova 5 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,254	10,69	61,66	0,82
Toluene	0,201	18,45	67,87	0,64
Totale	0,455	29,14	64,25	1,46

Rispetto alla prova condotta in presenza di acqua, sebbene l'adsorbimento del toluene sia leggermente peggiorato, i valori rimangono comunque soddisfacenti; al contrario, l'adsorbimento del propilene risulta notevolmente migliorato. Questi risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura, secondo cui la presenza di vapore acqueo interferisce con l'adsorbimento dei VOC, in particolare del propilene, a causa della competizione per i siti attivi. Le molecole di acqua, infatti, tendono ad adsorbirsi in maniera preferenziale, bloccando l'accesso agli stessi siti che verrebbero altrimenti occupati dai composti organici. In assenza di vapore, la selettività del materiale verso il toluene si riduce, mentre l'affinità nei confronti del propilene aumenta sensibilmente. Questo si riflette sui valori di capacità specifica di adsorbimento, pari a 0,64 mmol/g per il toluene e 0,83 mmol/g per il propilene. Di conseguenza, anche la capacità specifica totale risulta superiore rispetto a quanto osservato nelle prove 3 (Fe/ZSM-5 in forma protonica) e 4 (Cu/ZSM-5 in forma protonica), confermando che la presenza di acqua compromette significativamente le prestazioni adsorbenti della zeolite nei confronti dei VOC.

8.6. Prova 6: adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica

Le ultime due prove sono state dedicate all'analisi dei campioni con struttura gerarchica. Il primo campione testato è stato Fe/ZSM-5 gerarchico e in **Figura 28** sono mostrate le curve di adsorbimento di propilene e toluene.

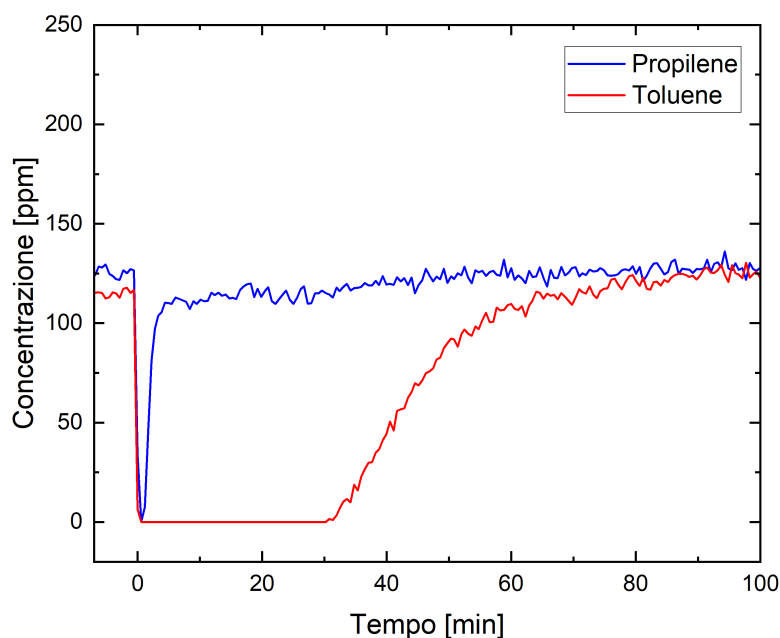


Figura 28: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 6 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica

L'obiettivo di queste prove era valutare se la modifica della struttura porosa interna possa favorire i processi di adsorbimento e ossidazione. La massa di catalizzatore sperimentato era di 0,315 g, mentre i parametri fluidodinamici calcolati sono risultati pari a $0,0378 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ per w/f e 58794 h^{-1} per GHSV. Osservando le curve di adsorbimento in **Figura 28** non si evidenziano miglioramenti significativi nelle prestazioni rispetto ai campioni precedenti, che non possedevano struttura gerarchica. Il comportamento rimane selettivo nei confronti del toluene, con un tempo di breakthrough di 34 minuti, mentre per il propilene tale valore è di appena 1 minuto, identico a quanto osservato nella prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). I tempi necessari a raggiungere la condizione di saturazione del letto catalitico sono risultati pari a 76 minuti per il toluene e 94 minuti per il propilene. I dati riportati in **Tabella 13**, relativi al test sul campione Fe/ZSM-5 con struttura gerarchica, confermano la tendenza appena descritta.

Tabella 13: risultati della prova 6 di adsorbimento su Fe/ZSM-5 gerarchica

	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,012	0,51	5,01	0,04
Toluene	0,092	8,50	54,86	0,29
Totale	0,104	9,00	25,54	0,33

La zeolite con struttura gerarchica, sottoposta alla prova di adsorbimento, mostra una chiara preferenza per il toluene, mentre la presenza di vapore acqueo continua ad ostacolare l'adsorbimento del propilene, verosimilmente a causa di una competizione per i siti attivi disponibili all'interno della struttura porosa. La frazione adsorbita di propilene risulta infatti sensibilmente ridotta. Nel complesso, i risultati ottenuti per il campione Fe/ZSM-5 gerarchico si sovrappongono a quelli della prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale), senza evidenziare alcun miglioramento in termini di capacità adsorbente o selettività.

8.7. Prova 7: adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica

L'ultima prova è stata condotta per valutare il comportamento del campione Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica. I profili di adsorbimento di propilene e toluene sono riportati in **Figura 29**.

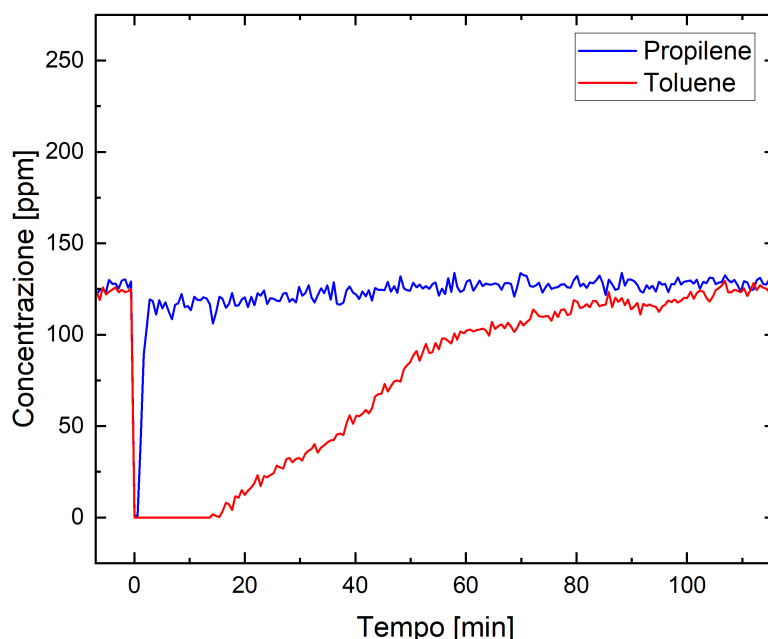


Figura 29: concentrazione di propilene e toluene nel tempo durante la prova 7 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica

L'obiettivo di quest'ultima prova era verificare se la presenza degli ioni rame (Cu^{2+}), combinata alla rinnovata struttura interna dei pori, potesse migliorare le proprietà di adsorbimento della zeolite. Prima della prova sono stati misurati il peso del campione, pari a 0,311 g, il rapporto w/f, uguale a $0,0373 \text{ g} \cdot \text{s} / \text{cm}^3$ e il GHSV, di 58794 h^{-1} . L'andamento delle concentrazioni, rappresentato in **Figura 29**, mostra un comportamento deludente rispetto alle aspettative e, in particolare, prestazioni inferiori rispetto a quelle osservate nella prova precedente con struttura gerarchica e ioni Fe^{3+} . La concentrazione di propilene in uscita dal reattore diventa significativa già dopo 1 minuto, mentre per il toluene il punto di breakthrough si verifica precocemente, dopo appena 20 minuti. I dati sperimentali relativi alla prova svolta sul catalizzatore Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica, riassunti in **Tabella 14**, confermano che il comportamento del campione testato è sostanzialmente analogo a quello osservato nel campione Fe/ZSM-5 gerarchico.

Tabella 14: risultati della prova 7 di adsorbimento su Cu/ZSM-5 gerarchica

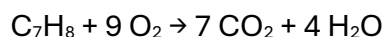
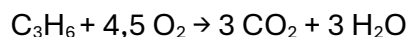
	Moli adsorbite [mmol]	Massa adsorbita [mg]	Frazione adsorbita [%]	Capacità specifica [mmol/g]
Propilene	0,007	0,28	4,10	0,02
Toluene	0,098	8,98	37,83	0,31
Totale	0,105	9,26	24,91	0,34

Le frazioni adsorbite risultano leggermente inferiori, ma la capacità specifica totale di adsorbimento è comparabile e si colloca su valori simili a quelli osservati nella prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). Pertanto, anche in questo caso,

l'introduzione di una struttura gerarchica nella zeolite, sebbene teoricamente vantaggiosa per l'accessibilità ai siti attivi, non ha prodotto un miglioramento significativo delle prestazioni adsorbenti, né in termini di selettività, né di capacità totale, nelle condizioni sperimentali adottate.

9. ANALISI DEI RISULTATI: PROVE DI DESORBIMENTO E OSSIDAZIONE

Dopo ogni prova di adsorbimento, si procede con la corrispondente prova di desorbimento e ossidazione. L'obiettivo di questa fase è valutare il desorbimento di propilene e toluene con il graduale aumento della temperatura, e la loro successiva ossidazione secondo le seguenti reazioni:



L'analisi dei risultati sperimentali, analogamente alle prove di adsorbimento, è stata condotta mediante l'elaborazione dei grafici e la determinazione delle aree sottese alle curve dei VOC e dell'anidride carbonica. Tali aree sono state successivamente moltiplicate per il numero di atomi di carbonio presenti in ciascuna molecola e impiegate per verificare il bilancio degli atomi di carbonio, al fine di valutare la formazione di eventuali sottoprodotti durante il processo.

Esperimenti analoghi in letteratura hanno evidenziato la possibile formazione di tracce di sottoprodotti di ossidazione, come acido acetico e acetaldeide che rimangono adsorbiti sulla superficie della zeolite [40]. Tuttavia, in questo studio, i sottoprodotti di reazione non sono stati oggetto di indagine.

In modo analogo a quanto fatto per l'analisi delle prove di adsorbimento, sono state calcolate le quantità, in massa e in moli, di propilene e toluene desorbite. Da questi dati è stato quindi possibile determinare l'efficienza di conversione dei reagenti in CO_2 e l'efficienza di rimozione degli inquinanti, espressa come la percentuale di VOC eliminati durante la prova.

9.1. Prova 1: desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale

In **Figura 30** sono riportate le curve relative al desorbimento di propilene e toluene, nonché alla formazione di anidride carbonica durante la prova effettuata sul campione di ZSM-5 in forma ammoniacale.

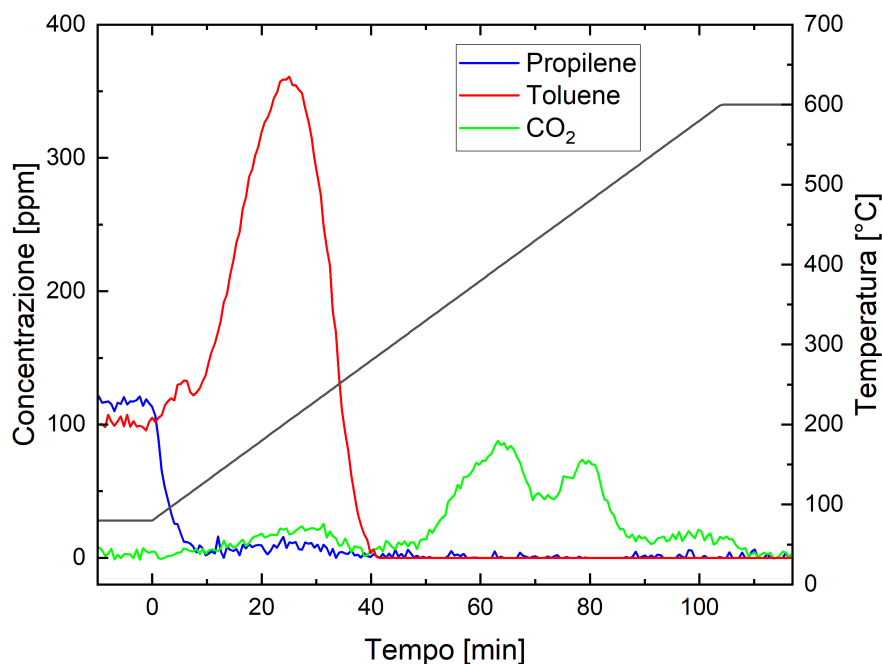


Figura 30: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 1 di desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale

All'avvio del riscaldamento, la concentrazione di propilene diminuisce rapidamente e diventa prossima allo zero in tempi brevi. Al contrario, la concentrazione di toluene aumenta progressivamente, raggiungendo un picco dopo 24 minuti, in corrispondenza di una temperatura di circa 200 °C. questo comportamento indica un processo di fisisorbimento, attribuibile al rilascio di molecole debolmente legate alla superficie esterna del letto catalitico. A questa stessa temperatura si registra il primo picco nella formazione di CO₂, seguito da un secondo picco a circa 400 °C, dopo 64 minuti, e un terzo a circa 474 °C, dopo 80 minuti, evidenziando un'intensificazione del processo ossidativo alle temperature più elevate. I dati quantitativi, relativi alla prova effettuata sul campione ZSM-5 in forma ammoniacale, ottenuti dall'integrazione delle aree sottese alle curve sono riportati in **Tabella 15**.

Tabella 15: risultati della prova 1 di desorbimento e ossidazione su ZSM-5 ammoniacale

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,009	0,39	12,66	-
Toluene	0,106	9,73	6,77	-
Totale	0,115	10,11	7,27	7,21

La conversione complessiva a CO₂, mostrata in **Tabella 15**, risulta piuttosto limitata, così come le efficienze di rimozione dei singoli composti. Questo risultato suggerisce che la zeolite ZSM-5 in forma ammoniacale non è in grado di garantire un'ossidazione efficace dei composti organici adsorbiti, ma una parte consistente

degli inquinanti viene semplicemente desorbita, senza subire combustione. Infine, il bilancio del carbonio effettuato a partire dalle aree integrate non ha evidenziato la formazione significativa di sottoprodotti da reazioni parallele.

9.2. Prova 2: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale

Le curve ottenute dalla prova svolta sul campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale sono riportate in **Figura 31**.

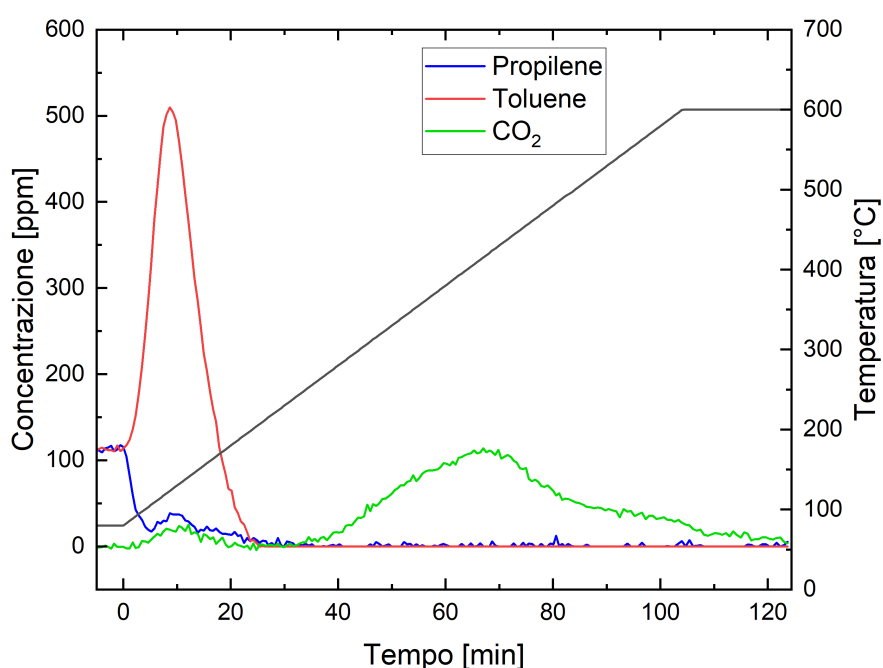


Figura 31: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 2 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale

Il comportamento delle specie inquinanti è rimasto simile a quello rilevato nella prova precedente, effettuata sul campione ZSM-5 in forma ammoniacale, con alcune differenze significative. All'aumentare della temperatura, la concentrazione di toluene in uscita dal reattore cresce rapidamente, raggiungendo un picco, mentre quella di propilene inizialmente diminuisce in modo repentino per poi risalire e formare anch'essa un picco. Entrambi i picchi si manifestano dopo circa 9 minuti, in corrispondenza di una temperatura di circa 124 °C. In questo intervallo si registra una leggera formazione di anidride carbonica, indicativo di una lieve reazione ossidativa. A temperature più elevate, il processo ossidativo diventa più evidente, con un picco marcato nella produzione di CO₂ osservato dopo 68 minuti, a circa 420 °C. Si nota inoltre che il picco di fisisorbimento di toluene è più pronunciato rispetto alla prova 1 (ZSM-5 in forma ammoniacale), nonostante la quantità di toluene adsorbita nelle due prove sia risultata comparabile. I dati relativi

al desorbimento e all'ossidazione sul campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale testato sono riassunti in **Tabella 16**.

Tabella 16: risultati della prova 2 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 ammoniacale

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,016	0,69	20,19	-
Toluene	0,088	8,06	12,16	-
Totale	0,104	8,75	13,53	12,63

Nel complesso, le prestazioni risultano leggermente superiori rispetto alla prova precedente (ZSM-5 in forma ammoniacale), a conferma del fatto che l'impregnazione con ioni di ferro, pur non migliorando il processo di adsorbimento, incide positivamente sull'efficienza di abbattimento degli inquinanti. In particolare, la conversione complessiva ad anidride carbonica è stata del 12,63% e l'efficienza di rimozione totale del 13,53%, con un'efficienza specifica per il propilene superiore al 20%. Anche in questo caso, il bilancio del carbonio ha escluso la presenza di reazioni parallele significative, evidenziando una formazione di sottoprodotti prossima allo zero.

9.3. Prova 3: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica

Il processo di desorbimento degli inquinanti e la conseguente formazione di anidride carbonica per effetto dell'ossidazione è illustrato in **Figura 32**.

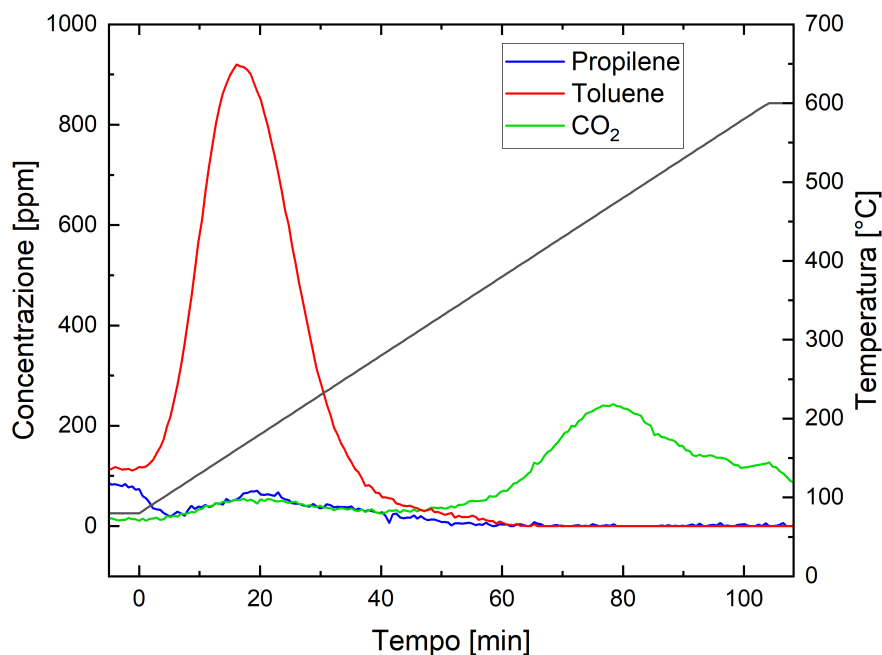


Figura 32: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 3 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica

I profili delle concentrazioni sono in gran parte analoghi a quelli della prova svolta sul campione Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale, con un picco di desorbimento del toluene che si verifica dopo 19 minuti, a circa 176 °C, seguito da un picco corrispondente del propilene. In concomitanza con il rilascio di questi VOC, si registra una prima formazione di CO₂, anche se contenuta. Un'ossidazione più marcata si osserva successivamente, con un secondo picco di anidride carbonica dopo 77 minuti, in corrispondenza di una temperatura di circa 468 °C. I picchi di desorbimento di propilene e toluene risultano più accentuati rispetto alla prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale), evidenziando un miglioramento della capacità di adsorbimento del campione di Fe/ZSM-5 in forma protonica. Ciò suggerisce che il materiale ha trattenuto una maggiore quantità di inquinanti sul letto sorbente. I risultati relativi alla prova di desorbimento e ossidazione sul catalizzatore Fe/ZSM-5 in forma protonica sono riassunti in **Tabella 17**.

Tabella 17: risultati della prova 3 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 protonica

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,042	1,76	63,22	-
Toluene	0,278	25,57	2,80	-
Totale	0,320	27,33	19,98	8,64

Nonostante l'incremento nella quantità di toluene adsorbito, l'efficienza di rimozione di questo composto rimane molto bassa, in quanto una porzione significativa viene desorbita nelle fasi iniziali del riscaldamento, senza subire

ossidazione. Al contrario, il catalizzatore in forma protonica, mostra una buona attività verso l'ossidazione del propilene, che presenta un'efficienza di rimozione pari al 63,22%. I risultati, infatti, indicano un'efficienza di rimozione totale leggermente superiore rispetto alla prova precedente (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale), a fronte di una conversione a CO₂ un po' più bassa. Nel complesso, la conversione totale dei reagenti a CO₂ rimane modesta, anche a causa dalle reazioni secondarie. In questa prova, infatti, si stima la formazione di circa il 3% di sottoprodotti, attribuibili a reazioni di cracking. Poiché non è stato possibile monitorare questi composti, la valutazione si basa sul bilancio del carbonio.

9.4. Prova 4: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica

La prova numero 4 è stata effettuata sul campione Cu/ZSM-5 in forma protonica. I profili di desorbimento degli inquinanti e della formazione dei prodotti sono rappresentati in **Figura 33**.

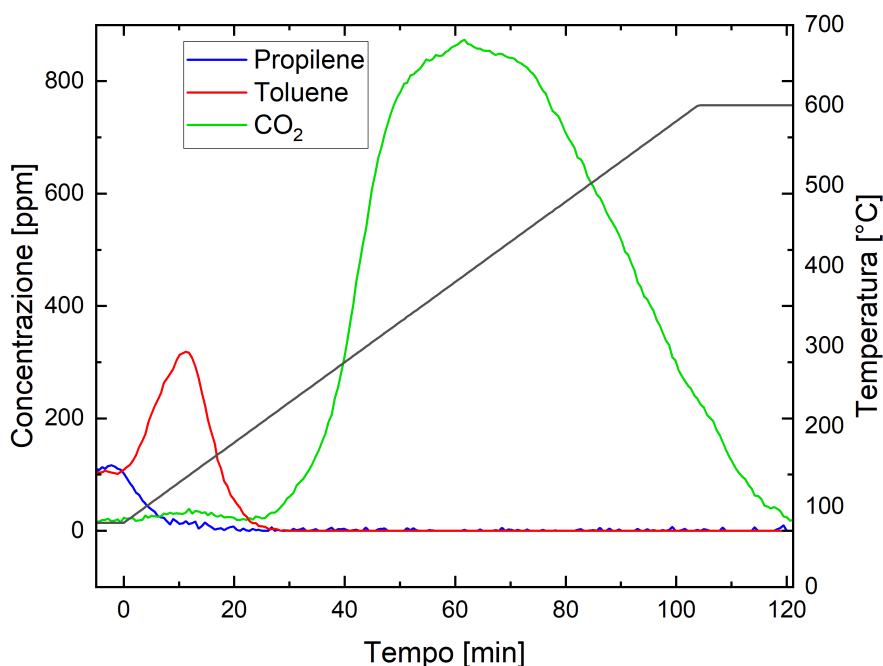


Figura 33: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 4 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica

Dalla prova in esame emerge che il processo di desorbimento e ossidazione è caratterizzato da un picco iniziale di fisisorbimento del toluene, rilevato dopo 11 minuti a circa 140 °C, analogamente a quanto osservato nelle prove precedenti. Contestualmente, la concentrazione di propilene diminuisce rapidamente fin dall'inizio della prova, fino a raggiungere valori prossimi allo zero dopo pochi minuti.

Questo comportamento suggerisce che il propilene subisca un'ossidazione precoce all'interno dei pori del catalizzatore, prima di poter essere completamente desorbito. In corrispondenza del picco di toluene si osserva un leggero aumento nella produzione di CO₂, indicativo di un iniziale processo ossidativo su una quantità limitata di VOC. L'ossidazione diventa significativa solo successivamente, con un picco marcato nella produzione di anidride carbonica registrato dopo 62 minuti, a circa 393 °C. L'area sottesa alla curva appena descritta è sensibilmente più ampia rispetto alle prove precedenti, a indicare un'efficace ossidazione del carico inquinante. Dall'osservazione qualitativa dei profili è evidente come il campione Cu/ZSM-5 in forma protonica mostri prestazioni nettamente superiori rispetto ai materiali contenenti ioni ferro: il picco di desorbimento del toluene è più contenuto, quello della CO₂ significativamente più elevato, mentre il segnale associato al propilene risulta assente, a conferma della sua ossidazione precoce. L'analisi quantitativa, condotta tramite l'integrazione delle aree sottese alle curve, ha confermato le considerazioni qualitative, i risultati della prova svolta sul campione Cu/ZSM-5 in forma protonica sono riportati in **Tabella 18**.

Tabella 18: risultati della prova 4 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,015	0,62	38,08	-
Toluene	0,088	8,06	64,77	-
Totale	0,103	8,69	62,42	51,88

L'efficienza di rimozione totale ha raggiunto il 62,42%, più che triplicando il valore osservato nella prova 3 (Fe/ZSM-5 in forma protonica). Anche la conversione totale dei reagenti a CO₂ ha mostrato un netto miglioramento, raggiungendo il 51,88%. Questi risultati indicano che l'impregnazione con rame migliora sensibilmente l'attività ossidativa del catalizzatore rispetto ai campioni contenenti ferro. Analizzando le efficienze di rimozione dei singoli composti, si osserva una leggera riduzione per il propilene rispetto alla prova precedente, pur rimanendo superiore a quanto ottenuto nella prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). Il toluene, invece, mostra una marcata preferenza per il catalizzatore a base di rame, con un'efficienza di rimozione decisamente aumentata. Dal bilancio del carbonio è emerso che la frazione dei sottoprodotti derivanti da reazioni parallele ha raggiunto l'11%. Questo valore influisce sull'efficienze di rimozione apparente, in quanto una parte del carbonio presente nei reagenti viene convertita in composti che non vengono rilevati in uscita, mascherano parzialmente l'effettiva rimozione degli inquinanti. Le prove condotte con catalizzatori in forma protonica mostrano una maggiore propensione allo sviluppo di reazioni parallele rispetto a quelle con zeoliti in forma ammoniacale, comportando una più elevata formazione di sottoprodotti carboniosi.

9.5. Prova 5: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

La prova 5 è stata effettuata utilizzando lo stesso catalizzatore della prova precedente, ovvero Cu/ZSM-5 in forma protonica, ma senza saturare la corrente di alimentazione con umidità. L'obiettivo era quello di allontanarsi dalle condizioni reali, al fine di valutare il grado di competitività tra le molecole di acqua e i composti organici volatili nell'adsorbimento sul catalizzatore. Le curve di desorbimento sono riportate in **Figura 34**.

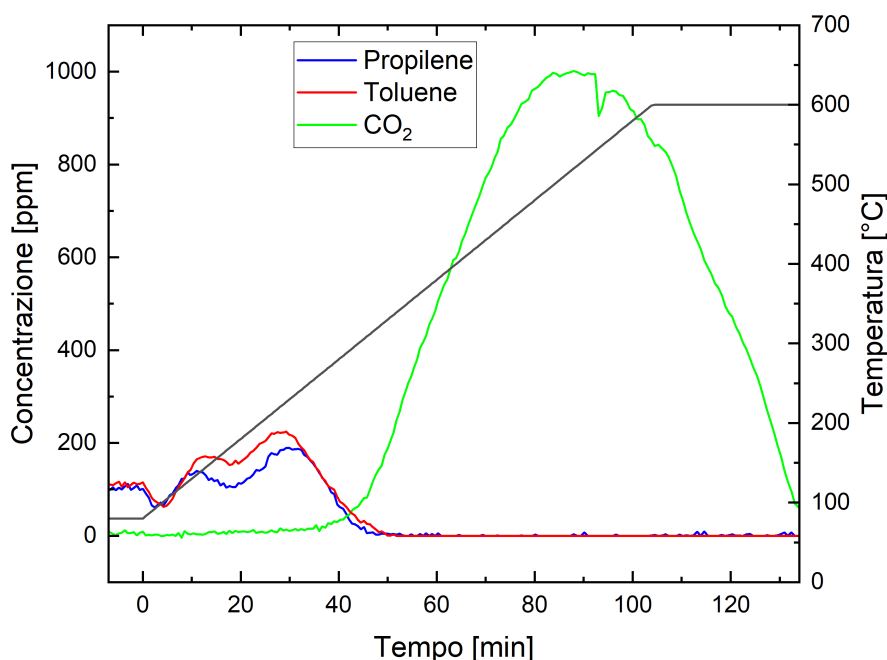


Figura 34: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 5 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

Il comportamento dei composti inquinanti rilevato durante il test risulta differente rispetto alle prove precedenti poiché, in questo caso, le curve relative al toluene e al propilene risultano molto simili tra loro. La concentrazione dei due composti inizialmente diminuisce con l'aumentare della temperatura, per poi crescere nuovamente, presentando due picchi successivi: il primo dopo 12 minuti, a circa 145 °C e il secondo dopo 30 minuti, a circa 230 °C. Lo spettrometro di massa inizia a rilevare la presenza di CO₂ dopo 34 minuti, corrispondenti ad una temperatura di circa 250 °C, con un picco massimo registrato dopo 88 minuti, attorno a 520 °C. I dati riportati in **Tabella 19** indicano chiaramente che l'assenza di umidità sul catalizzatore Cu/ZSM-5 in forma protonica incide sul processo di desorbimento e sulla successiva ossidazione catalitica.

Tabella 19: risultati della prova 5 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 protonica (condizioni asciutte)

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,075	3,13	70,67	-
Toluene	0,091	8,39	54,51	-
Totale	0,166	11,53	63,55	54,24

L'effetto dovuto all'assenza di umidità è particolarmente evidente per il propilene, la cui efficienza di rimozione risulta quasi raddoppiata rispetto alla prova 4 (Cu/ZSM-5 in forma protonica), raggiungendo il 70,67%. Nel complesso, anche l'efficienza di rimozione totale e la conversione a CO₂ mostrano un leggero miglioramento, attestandosi rispettivamente al 63,55% e al 54,24%. Inoltre, la formazione di sottoprodotti risulta ridotta, con una percentuale che scende intorno al 6%.

9.6. Prova 6: desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica

La seguente prova di desorbimento e ossidazione è stata condotta utilizzando il campione gerarchico contenente ioni ferro. Le curve di desorbimento dei due inquinanti, insieme al profilo di produzione di anidride carbonica, sono riportate in **Figura 35**.

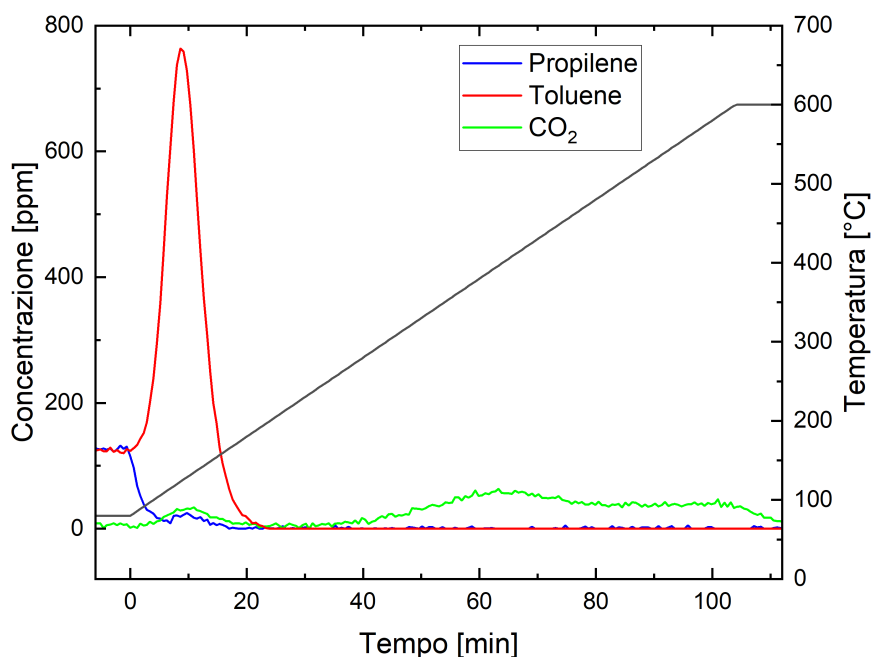


Figura 35: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 6 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica

Fin dai primi minuti dalla prova si nota un marcato fisisorbimento del toluene, che viene in gran parte desorbito senza subire ossidazione. Il propilene, invece, mostra un comportamento simile a quello già osservato nelle prove precedenti: la sua concentrazione inizialmente cala drasticamente, per poi risalire leggermente e formare un debole picco dopo circa 10 minuti, corrispondente ad una temperatura di circa 128 °C. È a questa temperatura che si rileva anche una prima produzione di CO₂, sebbene il massimo rilascio si verifichi più tardi, dopo 64 minuti, intorno ai 400 °C. L'analisi delle aree sottese alle curve di desorbimento e ossidazione della prova effettuata su Fe/ZSM-5 con struttura gerarchica, riportata in **Tabella 20**, ha permesso di calcolare i parametri di efficienza.

Tabella 20: risultati della prova 6 di desorbimento e ossidazione su Fe/ZSM-5 gerarchica

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,008	0,36	29,45	-
Toluene	0,085	7,85	7,63	-
Totale	0,093	8,20	10,15	9,69

L'efficienza di rimozione del propilene risulta discreta, mentre il toluene viene in gran parte desorbito senza ossidarsi, evidenziando una scarsa attività ossidativa nei suoi confronti. La conversione a CO₂ ottenuta è pari a 9,69%, un valore coerente con quanto osservato nelle precedenti prove effettuate su campioni contenenti ioni ferro. Questi risultati confermano che la zeolite ZSM-5 scambiata con questo metallo non presenta buone prestazioni ossidative nei confronti dei VOC.

9.7. Prova 7: desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica

L'ultima prova di desorbimento e ossidazione è stata condotta sul campione di zeolite a struttura gerarchica contenente ioni rame. Le concentrazioni di propilene, toluene e anidride carbonica rilevate nel corso della prova sono riportate in **Figura 36** e il loro andamento è simile a quello osservato nella prova 4 (Cu/ZSM-5 in forma protonica), in cui era stato impiegato un altro catalizzatore con ioni rame distribuiti sulla superficie interna dei pori.

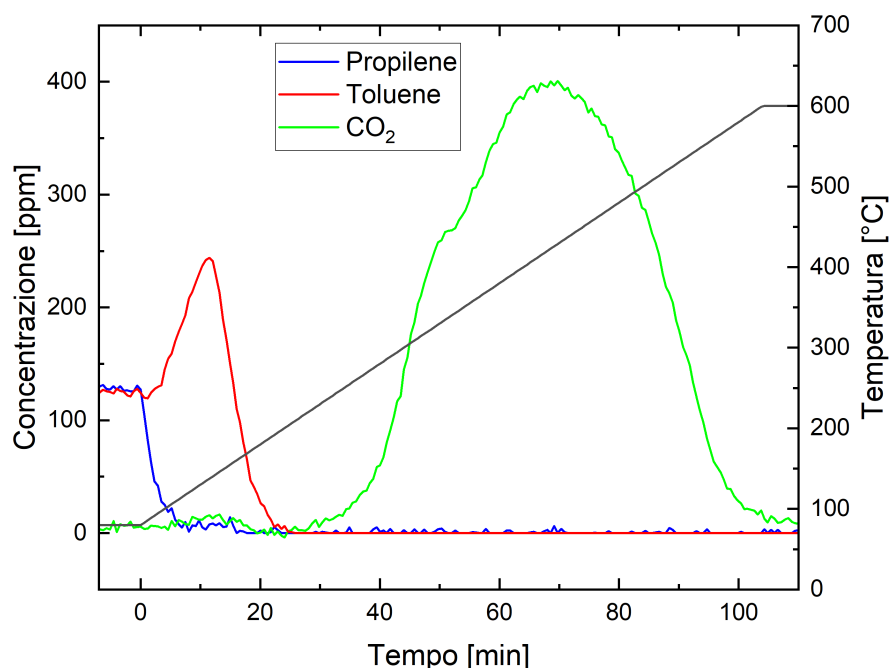


Figura 36: concentrazione di propilene, toluene e CO₂ nel tempo durante la prova 7 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica

Il propilene non mostra picchi evidenti di desorbimento, probabilmente a causa della scarsa quantità adsorbita. Al contrario, il toluene presenta un marcato fisisorbimento iniziale, con un picco rilevato dopo 9 minuti, a una temperatura di circa 124 °C. Dopo 11 minuti, a circa 135 °C, si registra un primo debole picco di produzione di CO₂, mentre la maggior parte della conversione avviene a partire dal minuto 64, attorno ai 400 °C. I dati quantitativi ottenuti dalle aree sottese alle curve nel grafico di desorbimento relativo al test sul campione Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica sono riportati in **Tabella 21**.

Tabella 21: risultati della prova 7 di desorbimento e ossidazione su Cu/ZSM-5 gerarchica

	Moli desorbite [mmol]	Massa desorbita [mg]	Efficienza di rimozione [%]	Conversione a CO ₂ [%]
Propilene	0,005	0,22	21,57	-
Toluene	0,033	3,00	66,60	-
Totale	0,038	3,22	63,76	47,80

Il campione Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica è in grado di promuovere in modo efficace l'ossidazione e la rimozione dei composti inquinanti rispetto al campione contenente ioni ferro. In particolare, si registra un significativo miglioramento dell'efficienza di rimozione totale, che raggiunge il valore massimo tra tutte le prove effettuate, pari a 63,76%. Nonostante la conversione a CO₂ sia leggermente inferiore rispetto a quella osservata nella prova 4 (Cu/ZSM-5 in forma protonica), complice forse una maggior formazione di sottoprodotti, circa il 17%, il comportamento complessivo del catalizzatore è comparabile a quello della prova

effettuata su Cu/ZSM-5 in forma protonica. Questi risultati confermano che gli ioni rame sono più efficaci rispetto a quelli ferro nell'attivare il processo ossidativo dei VOC su zeolite ZSM-5.

10. CONCLUSIONE E SVILUPPI FUTURI

L'analisi dei dati sperimentali conferma che l'efficacia del processo di adsorbimento e l'efficienza della successiva ossidazione dipendono strettamente dalle caratteristiche chimico-fisiche del materiale sorbente.

Per quanto riguarda l'adsorbimento delle molecole inquinanti, la presenza di cationi metallici nella struttura della zeolite sembra influire positivamente, seppur in modo limitato. Il confronto tra i risultati delle prove 1 (ZSM-5 in forma ammoniacale) e 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale) mostra infatti valori comparabili, suggerendo che l'introduzione di ioni metallici non porti ad un miglioramento significativo del processo. Una possibile spiegazione risiede nel fatto che tali ioni, accumulandosi prevalentemente sulla superficie esterna della zeolite, possano parzialmente ostruire l'accesso ai siti attivi interni. In questo modo i cationi svolgerebbero un doppio ruolo: da un lato favoriscono l'interazione con le molecole inquinanti dall'altro ne limitano l'accesso ai canali microporosi, riducendo l'efficienza complessiva del processo di adsorbimento.

Un ruolo decisamente più rilevante sembra essere svolto dalla forma della zeolite utilizzata come base per lo scambio ionico. analizzando i valori relativi alla capacità specifica di adsorbimento totale, si osserva infatti un netto incremento nei campioni in cui i metalli di transizioni sono stati scambiati sulla ZSM-5 in forma protonica. In particolare, le molecole di propilene mostrano una marcata affinità per il campione Fe/ZSM-5 in forma protonica, che risulta il più efficace tra quelli testati per l'adsorbimento dell'alchene.

Un altro fattore determinante è rappresentato dalla presenza di vapore acqueo nella miscela gassosa. Come ampiamente riportato in letteratura, le molecole di acqua competono attivamente con i composti organici volatili per l'occupazione dei siti attivi della zeolite, riducendo l'efficienza complessiva del processo di adsorbimento. I risultati sperimentali confermano questo comportamento, evidenziando una competizione particolarmente significativa tra acqua e propilene. Il confronto tra le prove 4 e 5, condotte utilizzando lo stesso letto sorbente Cu/ZSM-5 in forma protonica, ma con diverse concentrazioni di vapore acqueo, mostra un miglioramento sostanziale della capacità specifica nei confronti del propilene in condizioni di minore umidità.

Le ultime due prove hanno avuto l'obiettivo di valutare il comportamento dei campioni con struttura gerarchica, ottenuta mediante trattamento di desilicazione. Tuttavia, i risultati ottenuti si sono discostati in modo significativo da quanto riportato in letteratura: le capacità specifiche di adsorbimento misurate sono risultate piuttosto basse, al punto da allineare le prove 6 (Fe/ZSM-5 con struttura gerarchica) e 7 (Cu/ZSM-5 con struttura gerarchica) ai risultati ottenuti nella prova 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale). Inoltre, non si sono evidenziate differenze sostanziali tra il campione contenente ioni ferro e quello con ioni rame.

Per quanto riguarda le prove di desorbimento e ossidazione, i dati suggeriscono che la forma della zeolite utilizzata per lo scambio ionico influenzi in maniera limitata la capacità di rimozione complessiva dei composti inquinanti. Il confronto tra le prove 2 (Fe/ZSM-5 in forma ammoniacale) e 3 (Fe/ZSM-5 in forma protonica) mostra un leggero incremento nell'efficienza di rimozione totale nel campione in forma protonica, accompagnato tuttavia da una lieve diminuzione della conversione a CO₂. Questo comportamento potrebbe indicare una maggiore affinità iniziale per l'interazione con i VOC, ma una minore efficacia nella completa ossidazione dei prodotti intermedi.

La variazione di concentrazione di vapore acqueo nella corrente gassosa sembra non avere un impatto significativo sul processo di ossidazione, a differenza di quanto osservato per l'adsorbimento. I risultati delle prove 4 (Cu/ZSM-5 in forma protonica) e 5 (Cu/ZSM-5 in forma protonica, condizioni asciutte) mostrano infatti valori di conversione molto simili. Tuttavia, si osserva un notevole incremento nell'efficienza di rimozione del propilene, attribuibile alla maggior capacità di adsorbimento riscontrata in condizioni di minore umidità.

L'aspetto che incide in maniera più marcata sull'efficienza del processo di desorbimento e ossidazione è la natura dei cationi metallici introdotti nella zeolite. In particolare, la presenza di cationi rameici (Cu²⁺) risulta significativamente più efficace rispetto a quella dei cationi ferrici (Fe³⁺). Il confronto tra i risultati delle prove 3 e 4, eseguite rispettivamente su Fe/ZSM-5 e Cu/ZSM-5 in forma protonica, evidenzia chiaramente una maggiore produzione di anidride carbonica nel caso del campione contenente Cu²⁺. Questa differenza, osservabile anche a livello qualitativo nei grafici, trova conferma nei risultati: la conversione a CO₂ nella prova 4 risulta circa sei volte superiore rispetto a quella ottenuta nella prova 3, mentre l'efficienza di rimozione totale risulta triplicata.

Un confronto analogo a quello precedentemente descritto può essere effettuato tra le prove 6 e 7, in cui è stato analizzato il comportamento dei campioni con struttura gerarchica contenenti rispettivamente ioni ferro e rame. Anche in questo caso si osserva un miglioramento passando dal campione contenente Fe³⁺ a quello contenente Cu²⁺. Sembra quindi che il merito sia da attribuire alla natura del metallo di transizione impiegato, piuttosto che alla modifica strutturale introdotta tramite desilicazione.

L'analisi dei bilanci del carbonio eseguiti per ciascuna prova ha inoltre evidenziato una maggiore produzione di sottoprodotti nei test condotti con zeoliti contenenti rame. Questo comportamento può essere attribuito alla maggior attività catalitica della ZSM-5 modificata con ioni Cu²⁺, che, pur promuovendo in maniera più efficiente l'ossidazione dei composti organici volatili, potrebbe anche favorire l'attivazione di reazioni secondarie indesiderate. In particolare, potrebbe indurre fenomeni di cracking e la formazione di sottoprodotti intermedi che non vengono completamente ossidati a CO₂.

L'obiettivo di questo lavoro è stato l'ottimizzazione della cattura e dell'eliminazione di composti organici volatili (VOC), attraverso lo studio e la sintesi di materiali sorbenti. Come molecole rappresentative sono stati scelti il propilene per la classe degli alcheni e il toluene per i composti aromatici. Il materiale adsorbente selezionato è stato la zeolite ZSM-5, della quale sono state approfondite le caratteristiche strutturali e chimiche per individuare i fattori che promuovono l'adsorbimento e migliorano la capacità catalitica. Per valutare la configurazione strutturale più efficace, sono stati sintetizzati tre campioni contenenti ioni ferro e due contenenti ioni rame, sottoposti a sette prove sperimentali, utilizzando lo stesso volume di letto sorbente all'interno del reattore.

In conclusione, il campione che nel complesso ha mostrato le prestazioni migliori è stato Cu/ZSM-5, con lo scambio ionico avvenuto sulla zeolite in forma protonica. Questo risultato è attribuibile, in primo luogo, alla scelta della forma protonica della zeolite di partenza che ha favorito uno scambio ionico più efficace e garantito elevati valori di frazione adsorbita e capacità specifica, in particolare per il toluene. In secondo luogo, la presenza di cationi rameici ha evidenziato una superiorità netta rispetto ai cationi ferrici: i valori ottenuti nelle prove sperimentali hanno mostrato, infatti, le più alte efficienze di rimozione dei VOC e la conversione a CO₂ più elevata tra tutti i campioni analizzati. L'unico aspetto potenzialmente critico è rappresentato dalla maggiore formazione di sottoprodotti, fenomeno che potrebbe essere riconducibile all'elevata attività catalitica del rame. Nel complesso, Cu/ZSM-5 in forma protonica si conferma come il materiale più promettente tra quelli studiati per applicazioni mirate alla rimozione e ossidazione di composti organici volatili nei gas di scarico delle automobili.

Questi sistemi andrebbero integrati a monte dei tradizionali sistemi di post-trattamento, con l'obiettivo di intervenire efficacemente già nelle fasi iniziali della marcia, quando la temperatura dei gas di scarico delle automobili è ancora inferiore alla soglia di attivazione (light-off) dei catalizzatori presenti nei sistemi TWC e DOC. In prospettiva futura, sarà utile approfondire il comportamento di questi materiali in condizioni più vicine a quelle reali. In particolare, si suggerisce di testare i campioni in presenza di un'atmosfera con maggiore umidità e considerando una varietà più ampia di VOC nella corrente gassosa in ingresso al reattore. Sarebbe inoltre interessante includere composti rappresentativi di altre classi, come alcani, oltre ad alcheni e aromatici, per valutare eventuali interazioni molecolari tra specie diverse.

Sebbene la zeolite si confermi attualmente come una delle soluzioni più efficaci per la rimozione di VOC da correnti inquinate, la ricerca in questo ambito è in continua evoluzione. In particolare, le strutture metallo-organiche (MOF), già menzionate in questo lavoro, stanno emergendo come materiali promettenti. I risultati ottenuti in laboratorio indicano prestazioni potenzialmente superiori alle zeoliti; tuttavia, la loro diffusione su larga scala è ancora limitata dagli elevati costi di sintesi e produzione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI

- [1] He Kebin, Zhang Qiang, and Huo Hong, "Types and amount of vehicular emissions," in *Point sources of pollution: local effects and its control*, vol. I, 2009.
- [2] "CO₂ emissions from cars: facts and figures," Parlamento Europeo. Accessed: Aug. 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20190313STO31218/co2-emissions-from-cars-facts-and-figures-infographics>
- [3] A. A. Abdel-Rahman, "On the emissions from internal-combustion engines: a review," *Int J Energy Res*, vol. 22, no. 6, pp. 483–513, May 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-114X(199805)22:6<483::AID-ER377>3.0.CO;2-Z.
- [4] E. Malfi, V. De Bellis, F. Bozza, A. Cafari, G. Caputo, and J. Hyvönen, "A phenomenological model for the description of unburned hydrocarbons emission in ultra-lean engines," *International Journal of Engine Research*, vol. 23, no. 6, pp. 995–1011, Jun. 2022, doi: 10.1177/14680874211005063.
- [5] "Nitrogen oxides (NO_x): Why and how they are controlled," U.S. Environmental Protection Agency. Accessed: May 20, 2025. [Online]. Available: <https://www3.epa.gov/ttn/catc/cica/files/fnoxdoc.pdf>
- [6] S. Kwon, Y. Park, J. Park, J. Kim, K.-H. Choi, and J.-S. Cha, "Characteristics of on-road NO_x emissions from Euro 6 light-duty diesel vehicles using a portable emissions measurement system," *Science of The Total Environment*, vol. 576, pp. 70–77, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.101.
- [7] V. Vestreng, L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen, and L. Tarrasón, "Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures," *Atmos Chem Phys*, vol. 9, no. 4, pp. 1503–1520, Feb. 2009, doi: 10.5194/acp-9-1503-2009.
- [8] S. J. Cliff *et al.*, "Evidence of Heating-Dominated Urban NO_x Emissions," *Environ Sci Technol*, vol. 59, no. 9, pp. 4399–4408, Mar. 2025, doi: 10.1021/acs.est.4c13276.
- [9] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, and Z. Huang, "Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines," *J Environ Manage*, vol. 154, pp. 225–258, May 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.02.027.
- [10] R. Prasad and V. R. Bella, "A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 5, no. 2, pp. 69–86, Dec. 2010, doi: 10.9767/bcrec.5.2.794.69-86.
- [11] T. Li, X. Chen, and Z. Yan, "Comparison of fine particles emissions of light-duty gasoline vehicles from chassis dynamometer tests and on-road measurements," *Atmos Environ*, vol. 68, pp. 82–91, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.11.031.
- [12] X. Zhou, X. Zhou, C. Wang, and H. Zhou, "Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review," *Chemosphere*, vol. 313, p. 137489, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137489.
- [13] Italia. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, "Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 – Norme in materia ambientale," 2006. Accessed: Aug. 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.isprambiente.gov.it/files/dl152-2006.pdf>

- [14] “Technical overview of volatile organic compounds,” U.S. Environmental Protection Agency. Accessed: Jul. 30, 2025. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>
- [15] European Environment Agency, “Term: VOC.” Accessed: Aug. 14, 2025. [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/help/glossary/other-eea-terms/voc?utm_source=chatgpt.com
- [16] T. Yue *et al.*, “Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars,” *Atmos Environ*, vol. 151, pp. 62–69, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.12.008.
- [17] “Different types of emissions from vehicles,” European Environment Agency. Accessed: Apr. 10, 2025. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/maps-and-charts/different-types-of-emissions-from-vehicles>
- [18] X. Cao, Z. Yao, X. Shen, Y. Ye, and X. Jiang, “On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China,” *Atmos Environ*, vol. 124, pp. 146–155, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.06.019.
- [19] M. V. Twigg, “Catalytic control of emissions from cars,” *Catal Today*, vol. 163, no. 1, pp. 33–41, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.12.044.
- [20] E. Louarn, A. Boreave, G. Raffin, C. George, and P. Vernoux, “Analysis of Unregulated VOCs Downstream a Three-Way Catalyst in a Simulated Gasoline Engine Exhaust under Non-Optimum Conditions,” *Catalysts*, vol. 13, no. 3, p. 563, Mar. 2023, doi: 10.3390/catal13030563.
- [21] G. Mahadevan and S. Subramanian, “Experimental Investigation of Cold Start Emission using Dynamic Catalytic Converter with Pre-Catalyst and Hot Air Injector on a Multi Cylinder Spark Ignition Engine,” Oct. 2017. doi: 10.4271/2017-01-2367.
- [22] M. J. Tipton, T. L. Lathem, J. S. Fu, and M. F. Tschantz, “Effectiveness of emissions standards on automotive evaporative emissions in Europe under normal and extreme temperature conditions,” *Environ Res Commun*, vol. 4, no. 8, p. 081003, Aug. 2022, doi: 10.1088/2515-7620/ac8b69.
- [23] Marina Campolo, Silvia Rivilli, and Alfredo Soldati, “Analisi costo-efficienza di impianti per l’abbattimento di COV (composti organici volatili),” *IA - Ingegneria Ambientale*, vol. XXXIII, pp. 229–239, May 2004.
- [24] F. I. Khan and A. Kr. Ghoshal, “Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air,” *J Loss Prev Process Ind*, vol. 13, no. 6, pp. 527–545, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
- [25] X. Yang *et al.*, “Progress in Adsorptive Removal of Volatile Organic Compounds by Zeolites,” *Aerosol Air Qual Res*, vol. 23, no. 5, p. 220442, 2023, doi: 10.4209/aaqr.220442.
- [26] D. Liu *et al.*, “Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 388, no. 1, pp. 176–184, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.023.
- [27] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, and J. Ran, “Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review,” *Sep Purif Technol*, vol. 235, p. 116213, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116213.

- [28] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, “Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects,” *Chem Rev*, vol. 122, no. 24, pp. 17647–17695, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [29] A. Westermann, B. Azambre, G. Finqueneisel, P. Da Costa, and F. Can, “Evolution of unburnt hydrocarbons under ‘cold-start’ conditions from adsorption/desorption to conversion: On the screening of zeolitic materials,” *Appl Catal B*, vol. 158–159, pp. 48–59, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.005.
- [30] B. Puértolas, L. García-Andújar, T. García, M. V. Navarro, S. Mitchell, and J. Pérez-Ramírez, “Bifunctional Cu/H-ZSM-5 zeolite with hierarchical porosity for hydrocarbon abatement under cold-start conditions,” *Appl Catal B*, vol. 154–155, pp. 161–170, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.02.013.
- [31] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. C. Groen, and J. Pérez-Ramírez, “Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 29, pp. 14193–14203, Jul. 2011, doi: 10.1021/jp201671s.
- [32] T. H. Yeon, H. S. Han, E. D. Park, and J. E. Yie, “Adsorption and desorption characteristics of hydrocarbons in multi-layered hydrocarbon traps,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 119, no. 1–3, pp. 349–355, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.10.036.
- [33] D. Dollimore, P. Spooner, and A. Turner, “The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas,” *Surface Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 121–160, Mar. 1976, doi: 10.1016/0376-4583(76)90024-8.
- [34] J. Zou *et al.*, “A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 327, p. 111411, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111411.
- [35] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [36] V.-A. Surdu and R. György, “X-ray Diffraction Data Analysis by Machine Learning Methods—A Review,” *Applied Sciences*, vol. 13, no. 17, p. 9992, Sep. 2023, doi: 10.3390/app13179992.
- [37] F. T. Dulong and J. C. Jackson, “X-ray powder diffraction,” 1997. doi: 10.3133/70220360.
- [38] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, and N. T. K. Thanh, “Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 27, pp. 12871–12934, 2018, doi: 10.1039/C8NR02278J.
- [39] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, p. 205, Feb. 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [40] H. Zaitan, M. H. Manero, and H. Valdés, “Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 41, pp. 59–68, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jes.2015.05.021.

