

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

**Catalizzatori sostenibili e innovativi per la
rimozione di inquinanti gassosi: Decomposizione
catalitica di N₂O con zeoliti naturali**



**Politecnico
di Torino**

**Relatore
Marco Piumetti**

**Candidato
Matteo Brizzolara**

Marzo 2026

INDICE

1	INTRODUZIONE	3
1.1	Chimica verde	3
1.2	Catalisi per l'abbattimento di inquinanti gassosi	4
1.3	Principali inquinanti gassosi	5
1.4	Protossido di azoto (N₂O)	5
1.5	Tecniche di abbattimento per N₂O	7
1.5.1	Riduzione Selettiva Catalitica (SCR).....	8
1.5.2	Decomposizione catalitica dell'N ₂ O.....	8
1.6	Limiti dei catalizzatori convenzionali	9
1.7	Zeoliti naturali	10
2	MATERIALI E METODI	13
2.1	Metodo di sintesi SCS	13
2.2	Tecniche di caratterizzazione	15
2.2.1	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier	15
2.2.2	Fisisorbimento di azoto a -196°C	16
2.2.3	Diffrazione dei raggi X (XRD).....	18
2.2.4	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	19
2.2.5	Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	20
2.2.6	Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX).....	20
2.3	Test catalitici	21
3	RISULTATI SPERIMENTALI	23
3.1	Caratterizzazione clinoptilolite naturale	23
3.1.1	Fisisorbimento di azoto a -196°C	23
3.1.2	Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	24
3.1.3	Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX).....	26
3.1.4	Diffrazione dei raggi X (XRD).....	28
3.1.5	FT-IR – Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier.....	30
3.2	Scelta del campione di clinoptilolite naturale	45
3.3	Caratterizzazione dei catalizzatori	45
3.3.1	Fisisorbimento di azoto a -196°C	45
3.3.2	Microscopia elettronica a scansione (FESEM).....	47
3.3.3	Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX).....	50
3.3.4	Diffrazione dei raggi X (XRD).....	54
3.3.5	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	56
3.4	Test catalitici	61
3.4.1	Test attività clinoptilolite naturale.....	61
3.4.2	Ricerca carico ottimale di ferro.....	62

3.4.3	Test attività clinoptilolite modificata con ferro e rame	64
3.4.4	Time on Stream Test (TOS)	66
4	CONCLUSIONI	69
5	BIBLIOGRAFIA	71

PREFAZIONE

Il presente lavoro di tesi si inserisce nell'ambito della Green Chemistry e della Green Catalysis, proponendo un approccio ingegneristico sostenibile per la mitigazione dei cambiamenti climatici. Il focus è rivolto all'abbattimento del protossido di azoto (N_2O). L'originalità della ricerca risiede in un'alternativa all'uso delle zeoliti sintetiche (come ZSM-5 o Beta), le quali, pur offrendo eccellenti proprietà catalitiche, richiedono protocolli di sintesi idrotermale estremamente energivori, lunghi tempi di cristallizzazione e l'impiego di template organici costosi e spesso tossici. In questo contesto, la clinoptilolite naturale emerge come una possibile variante: un silicato idrato di alluminio caratterizzato da una struttura microporosa a canali aperti che, se opportunamente funzionalizzato, può essere usato come supporto catalitico attivo senza gravare sul bilancio energetico di produzione.

L'elemento di maggiore innovazione, tuttavia, risiede nella possibilità di integrare questo approccio attraverso un processo di trattamento delle acque reflue industriali, grazie al quale avviene l'attivazione della clinoptilolite naturale. Nello specifico, la zeolite agisce come un setaccio molecolare naturale, catturando cationi di metalli di transizione, come ferro e rame. In questo modo la clinoptilolite non è più solo un supporto, ma diventa anche la protagonista della bonifica idrica, garantendo un doppio beneficio ambientale.

Lo studio vuole dimostrare che l'impiego della clinoptilolite naturale rappresenta un'alternativa tecnicamente valida e ambientalmente superiore per l'abbattimento di inquinanti gassosi. La ricerca vuole evidenziare come sia possibile bilanciare l'efficacia catalitica quantitativa con i principi della Green Chemistry, potendo, di conseguenza, ridefinire gli standard di sostenibilità nei processi di catalisi eterogenea.

In questo studio si è utilizzata la clinoptilolite naturale come supporto catalitico, senza alcun pretrattamento chimico o termico invasivo. Questa scelta contribuisce a massimizzare la sostenibilità del ciclo di vita del catalizzatore, riducendo i costi di produzione e l'impatto ambientale associato alla preparazione del materiale. Si sono depositati sul campione i metalli ferro e rame, la cui combinazione genera una buona sinergia: il rame agisce abbassando la temperatura di innesco della reazione, mentre il ferro conferisce al sistema una superiore stabilità termica e una maggiore resistenza alla disattivazione nel tempo.

Il catalizzatore è stato impiegato per la decomposizione diretta di N_2O in azoto molecolare (N_2) e ossigeno (O_2). L'efficienza catalitica è profondamente influenzata dalle proprietà strutturali e chimico-fisiche della clinoptilolite naturale, la quale non opera come un semplice supporto inerte ma partecipa attivamente alla reazione. La particolare struttura cristallina, caratterizzata da un sistema di canali microporosi, determina i regimi diffusivi dei reagenti verso i siti metallici. All'interno di queste cavità, il campo elettrostatico generato dalle unità tetraedriche $[AlO_4]^-$ e $[SiO_4]$ gioca un ruolo fondamentale nella stabilizzazione degli intermedi di reazione e nella polarizzazione della molecola di N_2O [1].

Sebbene l'utilizzo di un supporto naturale possa richiedere temperature di esercizio leggermente superiori rispetto alle zeoliti sintetiche, la stabilità del framework e il basso impatto ambientale legato all'assenza di pretrattamenti invasivi rendono questa soluzione ideale per raggiungere il totale abbattimento dell'inquinante in modo economicamente vantaggioso.

1 INTRODUZIONE

La catalisi rappresenta un pilastro fondamentale della chimica moderna e dell'ingegneria di processo. Essa non è solo un concetto teorico, ma una necessità economica e produttiva essendo responsabile della produzione di circa il 95% dei prodotti chimici per volume e del 70% dei processi impiegati, contribuendo a circa l'80% del valore aggiunto al settore. Il settore industriale è continuamente alla ricerca di nuovi catalizzatori in grado di ridurre i costi di produzione, minimizzare l'inquinamento ambientale, possedere un'elevata efficienza energetica e resistere all'avvelenamento catalitico, pur essendo anche riutilizzabili [2].

1.1 Chimica verde

Per decenni, l'industria chimica ha operato secondo un modello basato sul consumo intensivo di risorse e sulla gestione dei rifiuti a valle del processo. La chimica tradizionale ha evidenziato limiti critici che rendono insostenibile il mantenimento dell'attuale approccio. La chimica verde emerge come una delle possibili soluzioni ed è formalmente il nono dei dodici principi della chimica verde espressi da Anastas e Warner [3]. L'obiettivo primario è minimizzare o eliminare l'uso e la generazione di sostanze pericolose fin dalla fase di progettazione, passando da una logica di rimedio a fine impianto (end-of-pipe) ad una strategia di prevenzione alla sorgente (source reduction).

L'importanza della catalisi sostenibile ("catalisi verde") è dettata da tre fattori cruciali:

- Selettività: l'impiego di catalizzatori altamente selettivi permette di dirigere la reazione verso il prodotto target, massimizzando l'efficienza di utilizzo dei reagenti e minimizzando la formazione di sottoprodotti indesiderati. Ne derivano schemi di processo più compatti, che richiedono un numero ridotto di operazioni di separazione e purificazione a valle
- Efficienza energetica: in un'epoca caratterizzata dalla crisi energetica e dalla necessità di decarbonizzazione, la capacità dei catalizzatori di abbassare l'energia di attivazione delle reazioni è fondamentale. Ciò consente di operare a temperature e pressioni più blande, riducendo l'impronta di carbonio associata al fabbisogno termico dei reattori [4]
- Sostituire sostanze pericolose: si privilegia l'uso di solventi eco-friendly e reagenti meno tossici. In questo modo non solo si protegge l'ambiente, ma si riducono i rischi operativi per i lavoratori e si migliora la stabilità economica dei processi di fronte a normative ambientali sempre più stringenti

L'urgenza di implementare una catalisi sostenibile deriva da sfide globali senza precedenti, come la decarbonizzazione e la scarsità delle risorse. In questo scenario, l'ingegneria chimica deve rispondere con innovazioni radicali:

- Chiusura del ciclo di carbonio: a differenza del semplice stoccaggio (CCS), la cattura e l'utilizzo del carbonio (CCU) trasformano la CO₂ da rifiuto a feedstock per combustibili ed intermedi chimici, come il metanolo
- Valorizzazione delle biomasse: la catalisi è fondamentale per trasformare scarti agricoli in biocarburanti o intermedi chimici chiave, dai quali è possibile ottenere un'ampia gamma di prodotti a valore aggiunto. In questo modo, si contribuisce a ridurre la dipendenza dai combustibili fossili

- Trattamento delle acque: l'uso di tecnologie di ossidazione avanzata e fotocatalisi permette di degradare inquinanti persistenti non eliminabili dai trattamenti biologici standard
- Transizione energetica: lo sviluppo di elettro-catalizzatori efficienti e basati su materiali privi di metalli nobili rappresenta il principale fattore limitante per la diffusione su larga scala di celle a combustibile e per la produzione di idrogeno verde tramite water splitting [5]

La catalisi verde non è solo una scelta etica, ma è una necessità economica e tecnica. Essa offre gli strumenti per affrontare le difficoltà legate alla stabilità dei materiali, alla scalabilità industriale e al recupero dei catalizzatori, ponendo le basi per una società trasformativa e ad impatto zero.

Un elemento chiave della sostenibilità risiede nella natura stessa del catalizzatore. I catalizzatori convenzionali basati su metalli nobili (come platino, rodio e palladio) offrono eccellenti prestazioni, ma il loro ciclo di vita è gravato da costi estrattivi immensi, limitata reperibilità in natura e complessità nel recupero. La ricerca si sta dunque orientando verso metalli non nobili (come ferro, rame e cobalto) supportati su matrici abbondanti in natura e a basso impatto ambientale, tra cui spiccano le zeoliti naturali come la clinoptilolite [6].

1.2 Catalisi per l'abbattimento di inquinanti gassosi

L'abbattimento degli inquinanti gassosi riveste un ruolo cruciale per garantire il rispetto dei limiti di emissione stabiliti dalle normative a livello nazionale e internazionale. Tali limiti, spesso molto stringenti in funzione della tossicità dei composti, impongono lo sviluppo di strategie tecnologiche efficienti e sostenibili. Per affrontare questa sfida, ci si concentra sulla progettazione e sull'implementazione di metodi avanzati per la rimozione dei contaminanti, privilegiando approcci che massimizzino l'efficienza di conversione e minimizzino l'impatto energetico e ambientale.

Il ruolo dei catalizzatori nell'abbattimento degli inquinanti gassosi non è limitato alla sola accelerazione cinetica. Essi operano abbassando l'energia di attivazione delle reazioni di decomposizione o di riduzione, permettendo a trasformazioni termodinamicamente favorite, ma cinematicamente lente, di avvenire in condizioni operative blande. Questo decremento della severità dei processi si traduce in un risparmio energetico diretto e in una riduzione dell'impronta di carbonio associata al post-trattamento dei fumi. In questo contesto, la green catalysis agisce come ponte tecnologico verso la decarbonizzazione, trasformando i residui gassosi in molecole innocue come azoto molecolare, ossigeno e acqua [7].

L'efficacia di un sistema catalitico ambientale è determinata dalla sua capacità di gestire flussi gassosi complessi, caratterizzati da alte portate e basse concentrazioni di inquinanti, spesso in presenza di specie inibitrici e veleni.

Nel controllo delle emissioni gassose viene impiegata maggiormente la catalisi eterogenea, caratterizzata dalla presenza in fasi differenti del catalizzatore e della fase attiva. Presenta alcune limitazioni: affinché una molecola reagente possa essere trasformata, essa deve diffondere sulla superficie del catalizzatore fino a raggiungere il sito attivo, cioè la zona dove avviene effettivamente la reazione chimica. Di conseguenza, il fenomeno catalitico è principalmente superficiale e fortemente dipendente dalla disponibilità di area esposta. Un catalizzatore efficiente è quindi caratterizzato da elevata area superficiale

specifica, spesso correlata a maggiori velocità di reazione e ad un incremento complessivo della resa del processo [8].

I catalizzatori possono subire diverse forme di degradazione che ne compromettono le proprietà catalitiche. Tra queste, la più rilevante è la degradazione termica o sinterizzazione, un fenomeno che comporta la migrazione dei siti attivi, con conseguente aggregazione o occlusione dei pori. Il meccanismo di migrazione dipende dalla temperatura operativa del catalizzatore e può ridurre significativamente l'area superficiale disponibile per la reazione. Altri meccanismi di disattivazione includono:

- Avvelenamento, dovuto all'adsorbimento irreversibile di specie inibitrici
- Formazione di depositi carboniosi o inorganici sulla superficie attiva
- Leaching, ossia la perdita di specie chimiche attive dal supporto

La possibilità di rigenerazione del catalizzatore dipende dal tipo di meccanismo di disattivazione. Ad esempio, i depositi carboniosi possono essere rimossi tramite processi di gassificazione, mentre il leaching può essere parzialmente compensato mediante scambio ionico o impregnazione dei siti attivi. Al contrario, la sinterizzazione è generalmente irreversibile, rappresentando una degradazione permanente della struttura catalitica [9].

1.3 Principali inquinanti gassosi

L'inquinamento atmosferico si presenta attraverso un'ampia gamma di sostanze che alterano la normale composizione dell'aria, distinguendosi tra inquinanti primari emessi direttamente dalla sorgente e composti secondari originati da complesse trasformazioni in atmosfera.

Tra i principali agenti, gli ossidi di zolfo (SO_x) e di azoto (NO_x), derivanti principalmente dalla combustione industriale e dei trasporti, operano come precursori delle piogge acide, della perdita di biodiversità e del degrado dei materiali [10]. Gli stessi NO_x , reagendo con i composti organici volatili (VOC) sotto l'influenza della radiazione solare, alimentano lo smog fotochimico e la formazione di ozono troposferico, un gas altamente irritante per le mucose e dannoso per i cicli vitali della vegetazione [11]. A questi si aggiunge il materiale particolato (PM), le cui frazioni più fini possono penetrare profondamente nel sistema respiratorio fino a raggiungere il flusso sanguigno, causando gravi patologie cardiovascolari.

1.4 Protossido di azoto (N_2O)

Il protossido di azoto (N_2O), noto anche come gas esilarante, è un composto inorganico che gioca un ruolo critico nella chimica atmosferica globale. A temperatura e pressione ambiente, si presenta come un gas incolore e non infiammabile. Sebbene sia presente in tracce nell'atmosfera, la sua stabilità chimica e il suo elevato potenziale di riscaldamento globale lo rendono uno dei principali target nelle politiche di mitigazione dei gas serra (GHG).

Nella Figura 1.1 si presenta, dal punto di vista molecolare, la struttura asimmetrica di N_2O descritta dalla risonanza tra due forme limite. Questa configurazione conferisce alla molecola una notevole inerzia chimica nella troposfera, con un tempo di permanenza stimato di circa 110-120 anni [12].

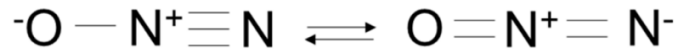


Figura 1.1: Struttura del protossido di azoto (N₂O)

Le principali applicazioni industriali del protossido di azoto includono:

- Settore aerospaziale e automotive: utilizzato come ossidante nei sistemi di propulsione a razzo e come additivo per incrementare la potenza dei motori a combustione interna (sistemi NOS)
- Settore medico: impiegato come agente anestetico e analgesico grazie alla sua bassa tossicità sistemica
- Industria alimentare: utilizzato come propellente per aerosol, ad esempio la panna montata, e come gas di confezionamento, grazie alla sua elevata solubilità nei grassi [13]

La pericolosità ambientale del protossido di azoto risiede in una duplice natura degenerativa che opera su scale spaziali e meccanismi chimico-fisici differenti, legati rispettivamente a proprietà termodinamiche e fotochimiche. In primo luogo, il composto, grazie alla sua struttura molecolare, ha la capacità di assorbire la radiazione infrarossa in finestre spettrali specifiche, conferendogli un Potenziale di Riscaldamento Globale (GWP) stimato tra 273 e 298 volte superiore a quello dell'anidride carbonica su un orizzonte temporale di cento anni. Tale efficienza nel trattenere il calore ne fa uno dei principali responsabili dell'effetto serra antropico, nonostante le concentrazioni in atmosfera siano inferiori rispetto alla CO₂.

Parallelamente all'effetto termico, l'N₂O riveste un ruolo critico nella chimica della stratosfera. A seguito della progressiva fuoriuscita dei clorofluorocarburi (CFC) imposta dal Protocollo di Montreal, il protossido di azoto è emerso come la principale sostanza di origine antropica responsabile della deplezione dell'ozono stratosferico. Nella Figura 1.2 si osserva il confronto tra le emissioni annuali di N₂O pesate in base all'ODP (Ozone Depletion Potential) e le emissioni di altre sostanze lesive per l'ozono. Anche al picco delle emissioni nel 1987, le emissioni antropiche di N₂O risultavano al quarto posto per importanza. Successivamente al Protocollo di Montreal, le emissioni antropiche di N₂O rappresentano il contributo principale alle emissioni di gas che riducono lo strato di ozono.

Una volta trasportata nelle fasce alte dell'atmosfera, la molecola di protossido di azoto subisce processi di fotolisi o, più significativamente, reagisce con l'ossigeno atomico eccitato producendo l'ossido di azoto (NO), il quale agisce come catalizzatore in un ciclo chiuso di reazioni che conduce alla scomposizione dell'ozono (O₃), compromettendo la capacità dello strato stratosferico di schermare le radiazioni ultraviolette nocive. Questa combinazione di persistenza atmosferica e reattività catalitica rende l'N₂O un inquinante di eccezionale criticità per l'equilibrio della biosfera [14].

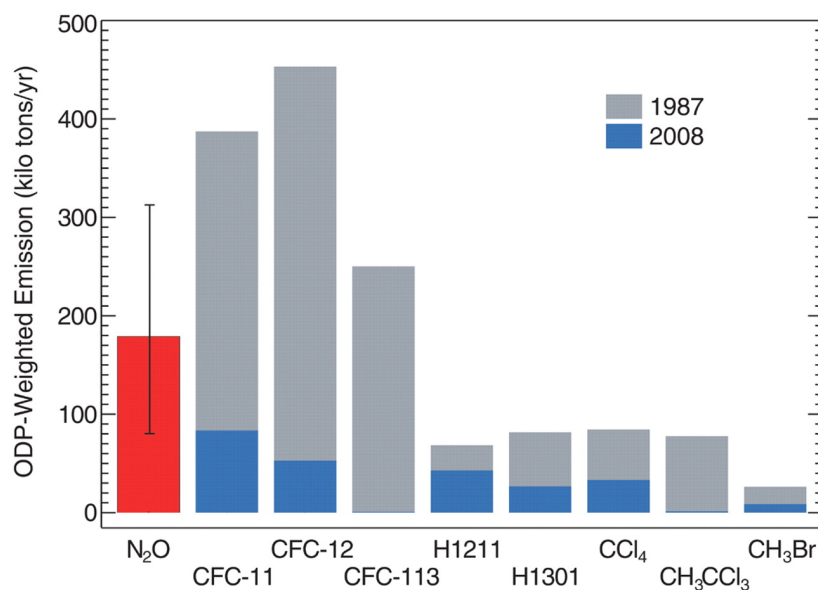


Figura 1.2: Confronto tra le emissioni annuali di N₂O pesate in base all'ODP e le emissioni di altre sostanze ODS prima (1987) e dopo (2008) l'adozione del Protocollo di Montreal [14]

Le attività umane hanno alterato significativamente il ciclo naturale dell'azoto, portando ad un incremento costante della concentrazione atmosferica di N₂O. Sebbene il protossido di azoto venga generato anche attraverso processi naturali, l'impatto derivante dalle attività umane risulta così rilevante da rappresentare il fattore dominante dietro l'attuale tendenza di crescita atmosferica, ponendo l'N₂O al centro delle criticità ambientali moderne. Le principali sorgenti antropiche sono:

- Agricoltura intensiva: l'uso massiccio di fertilizzanti sintetici azotati e letame innesca i processi microbici di nitrificazione e denitrificazione del suolo. In mancanza di ossigeno, l'N₂O viene rilasciato come sottoprodotto dell'ossidazione dell'ammoniaca o della riduzione dei nitrati [15]
- Industria chimica: la produzione di acido adipico e di acido nitrico rappresenta una delle sorgenti più rilevanti a livello industriale [16]
- Combustione di biomasse e combustibili fossili: i processi di combustione e ad alta temperatura e il trattamento dei gas di scarico nei veicoli contribuiscono alle emissioni globali

La produzione che risulta più significativa tra queste sorgenti risulta il campo agricolo con l'utilizzo dei fertilizzanti [17].

1.5 Tecniche di abbattimento per N₂O

Esistono due approcci per diminuire la concentrazione di protossido di azoto in atmosfera:

- Limitare la formazione di N₂O, nel settore agricolo o di combustione non controllata di biomassa si riduce la quantità di rifiuti, di cibo non utilizzato e si aumenta l'efficienza

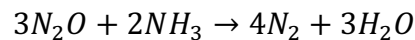
- Ridurre le emissioni tramite dei trattamenti detti end-of-pipe, ad esempio nelle aziende chimiche dove si produce acido nitrico e acido adipico

L'abbattimento delle emissioni di N_2O si articola principalmente su tre livelli di intervento tecnologico, classificati in base alla posizione del reattore nel layout dell'impianto: interventi primari (modifica del bruciatore), secondari (trattamento dei gas caldi a valle di reti di platino) e terziari (trattamento dei gas di cosa) [18].

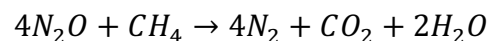
1.5.1 Riduzione Selettiva Catalitica (SCR)

La Riduzione Selettiva Catalitica (SCR) si basa sulla reazione tra gli NO_x e un agente riducente, tipicamente ammoniacca (NH_3) o idrocarburi leggeri, in presenza di un catalizzatore eterogeneo che favorisce la formazione di N_2 e H_2O . A seconda del riducente impiegato, le reazioni globali coinvolte sono le seguenti:

- SCR con ammoniacca: l'efficacia di NH_3 verso N_2O richiede catalizzatori specifici per evitare l'ossidazione parziale dell'ammoniacca stessa. La reazione principale risulta:



- SCR con metano: è particolarmente rilevante nei contesti industriali dove il gas naturale è disponibile. La reazione è termodinamicamente molto favorita:

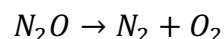


Tuttavia, questa reazione compete spesso con l'ossidazione diretta del metano da parte dell'ossigeno residuo, riducendo l'efficienza globale del processo.

La scelta del catalizzatore è dettata dalla finestra di temperatura operativa e dalla tolleranza verso specie inibitrici, come SO_2 o vapore acqueo. Tra le classi di materiali più usate, le zeoliti sintetiche scambiate con metalli di transizione, in particolare le strutture Fe-ZSM-5 e Fe-BEA, rappresentano lo stato dell'arte grazie alla loro peculiare architettura porosa e alla natura dei siti attivi. Parallelamente ai sistemi zeolitici, i catalizzatori basati su metalli nobili come il palladio (Pd) e il platino (Pt), tipicamente dispersi su supporti ad alta area superficiale come l'allumina, offrono prestazioni eccellenti in termini di attività a basse temperature [19] [20].

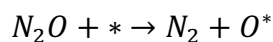
1.5.2 Decomposizione catalitica dell' N_2O

La decomposizione diretta di N_2O in azoto molecolare e ossigeno rappresenta una delle strategie più promettenti per l'abbattimento di questo gas serra. La reazione principale risulta:



La reazione è esotermica, ma caratterizzata da un'elevata energia di attivazione che ne impedisce il decorso spontaneo a temperature industriali tipiche dei gas di scarico senza l'ausilio di una fase solida attiva. Nella Figura 1.3 è riportata una rappresentazione del processo di decomposizione diretta su un generico supporto. Il processo segue generalmente un meccanismo di tipo redox o di Langmuir-Hinshelwood [21], articolato in tre stadi fondamentali che avvengono sulla superficie del catalizzatore:

1. Adsorbimento e scissione del legame N-O:



2. Formazione di ossigeno superficiale: in questa fase, l'atomo di ossigeno rimane adsorbito sul sito attivo, mentre l'azoto molecolare viene rilasciato in fase gas
3. Ricombinazione e desorbimento dell'ossigeno (stadio limitante):

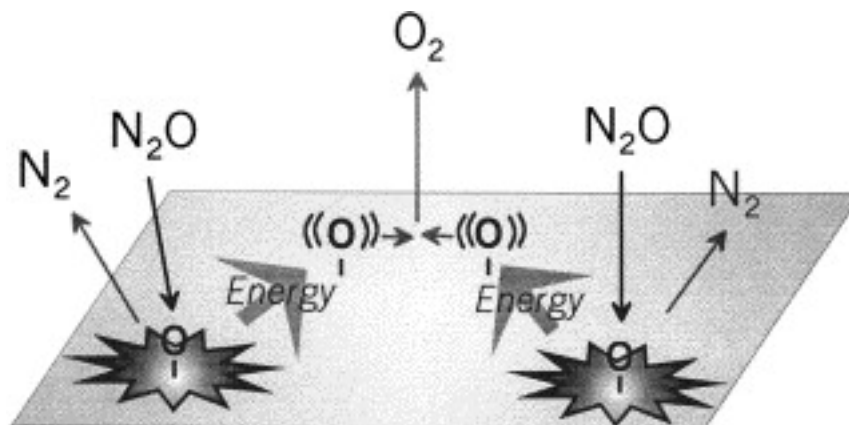
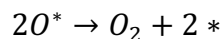


Figura 1.3: Modello proposto per la decomposizione diretta di N₂O

La sfida principale risiede nel terzo stadio: a temperature inferiori ai 400-450°C, l'ossigeno tende a rimanere fortemente adsorbito sui siti attivi, inibendo l'ulteriore adsorbimento di N₂O e riducendo drasticamente la velocità di reazione.

La ricerca scientifica si è concentrata su diverse classi di materiali per ottimizzare la mobilità dell'ossigeno superficiale e la stabilità termica. I catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione, in particolare quelli contenenti cobalto (Co₃O₄), nichel (NiO) e rame (CuO), mostrano un'attività intrinseca elevata grazie alla facilità con cui questi metalli cambiano stato di ossidazione.

Un ruolo predominante è ricoperto dalle zeoliti sintetiche scambiate con ferro (Fe-ZSM-5, Fe-BEA). In questi sistemi, l'attività è legata alla presenza di specie extra-reticolari di ferro confinate nei pori della zeolite. Infine, i metalli nobili (Pd, Pt, Rh, Au) supportati su ossidi stabili rappresentano una categoria ad altissima attività specifica [22] [23].

1.6 Limiti dei catalizzatori convenzionali

Nonostante i progressi, i catalizzatori convenzionali utilizzati nell'abbattimento di N₂O presentano limitazioni significative che ostacolano il raggiungimento degli obiettivi di sostenibilità [18].

I catalizzatori basati su metalli nobili (Pt, Pd, Rh) soffrono di una severa inibizione cinetica in presenza di specie competitive. Il limite principale non è solo il costo dei precursori, ma la suscettibilità alla disattivazione chimica e termica. In condizioni di eccesso di ossigeno, tipiche dei gas di scarico nella produzione di acido nitrico, si osserva la formazione di composti ossidati superficiali stabili che bloccano i siti attivi. L'acqua, invece, compete per l'adsorbimento sui siti attivi attraverso legami a idrogeno, aumentando l'energia di attivazione apparente per la decomposizione di N₂O. Inoltre, alle temperature

operative richieste, spesso maggiori di 500°C, i cluster metallici subiscono fenomeni di sinterizzazione, riducendo drasticamente l'area superficiale specifica [24].

Per quanto riguarda le zeoliti sintetiche scambiate con metalli di transizione, sebbene offrano prestazioni eccellenti nella decomposizione di N₂O per la loro struttura microporosa regolare, la loro applicazione su larga scala è criticata per le elevate spese energetiche dovute alla loro sintesi. La loro produzione è tutt'altro che sostenibile; infatti, la sintesi idrotermale convenzionale opera in condizioni di sovrappressione e temperature elevate per diversi giorni, portando ad un bilancio energetico sfavorevole. Analizzando il Ciclo di Vita (LCA) di una zeolite sintetica, il valore di emissione specifica di CO₂ risulta eccessivo. Si rischia di emettere una quantità di gas serra durante la produzione del catalizzatore equiparabile al beneficio climatico derivante dall'abbattimento di N₂O [25].

In conclusione, le criticità riscontrate nei sistemi catalitici convenzionali rendono improrogabile lo sviluppo e l'implementazione di catalizzatori che coniughino una buona efficienza nell'abbattimento di N₂O con un minore impatto ambientale, utilizzando materie prime sostenibili. Una buona alternativa risultano essere le zeoliti naturali, in particolare la clinoptilolite, sulla quale si è basata l'evoluzione dello studio.

1.7 Zeoliti naturali

Le zeoliti sono degli alluminosilicati idratati aventi una struttura cristallina costituita da reti tridimensionali infinitamente estese di tetraedri SiO₄⁴⁻ e AlO₄³⁻ collegati da atomi di ossigeno, come illustrato nella Figura 1.4. A causa della sostituzione del silicio tetravalente con alluminio trivalente, la carenza di carica deve essere bilanciata da cationi monovalenti o bivalenti di elementi alcalini o alcalino-terrosi. La presenza di una grande quantità di ioni intrappolati all'interno della struttura, ma non facenti parte del reticolo permette alle zeoliti di essere perfette per le applicazioni di scambio ionico. Oltre alle zeoliti sintetiche, al giorno d'oggi sono conosciute circa 50 zeoliti naturali, la loro classificazione si basa su diversi criteri, tra cui la morfologia dei canali, la dimensione dei pori e il rapporto molare Si/Al [26] [27].

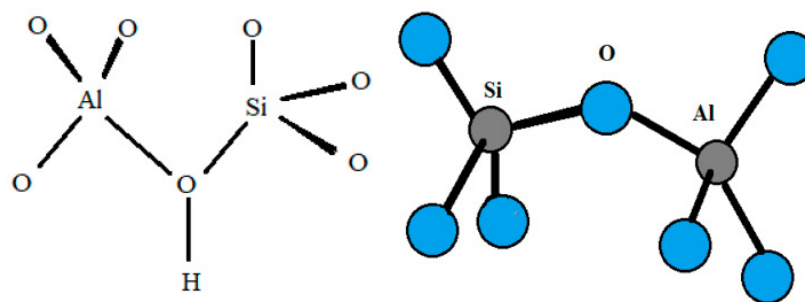


Figura 1.4: Schema dei tetraedri di silicio e alluminio nella struttura della zeolite

La formazione delle zeoliti in natura avviene tramite l'attività vulcanica, quando questi eruttano emettono rilevanti quantità di lava insieme a gas e polveri. Una volta che la lava entra in contatto con l'acqua del mare, solidifica, formando nel corso di migliaia di anni la zeolite. A seconda del contesto geologico e delle condizioni chimico-fisiche durante la formazione dei minerali, si ottengono diversi tipi di zeolite; per questo motivo, prima di qualsiasi applicazione tecnica è necessaria una caratterizzazione dettagliata del materiale,

al fine di comprenderne le prestazioni e il comportamento nel relativo campo di utilizzo [28].

Tra le zeoliti naturali di maggiore interesse, la clinoptilolite è una delle più abbondanti e utilizzate in varie applicazioni. In particolare, possiede un ruolo promettente nella catalisi eterogenea grazie alla sua capacità di distinguere le molecole in base alla loro forma e di essere utilizzata come adsorbente selettivo. Si tratta di una zeolite appartenente al gruppo delle heulanditi, i cui membri presentano la medesima struttura, illustrata nella Figura 1.5, differenziata unicamente dalla quantità di alluminio presente nella rete. Conseguentemente, si distinguono per proprietà come la stabilità termica, dove la clinoptilolite risulta la più stabile [29].

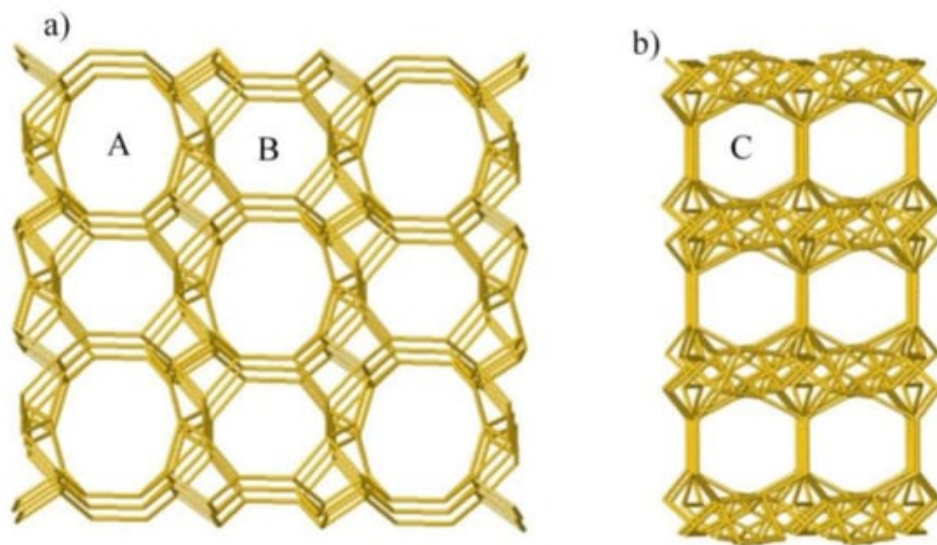


Figura 1.5: Struttura tridimensionale della clinoptilolite

Le zeoliti naturali possiedono spesso delle limitazioni a causa di impurezze e della porosità limitata. Per migliorare le performance catalitiche solitamente si effettuano dei trattamenti di attivazione.

Un possibile trattamento risulta la modificazione con acido, nel quale l'alluminio può essere parzialmente rimosso dalla struttura, aumentando il rapporto Si/Al. Inoltre, possono essere rimosse specie cationiche e impurità di silice amorfa, con conseguente aumento della porosità e dell'area superficiale. Tuttavia, questo processo può generare anche difetti di struttura e specie di alluminio parzialmente distaccate, influenzando così la stabilità e la reattività. Pertanto, nonostante la struttura della zeolite sia in gran parte preservata, si potrebbero verificare una perdita delle capacità di adsorbimento e della selettività di forma [30].

L'attività catalitica della zeolite naturale può essere migliorata incorporando metalli di transizione, come ferro (Fe) e rame (Cu), i quali, a differenza dei metalli nobili molto più costosi e rari, offrono una notevole capacità redox grazie ai loro molteplici stati di ossidazione, facilitando l'abbattimento di inquinanti gassosi, come N_2O . L'elevata capacità di scambio ionico della zeolite permette una dispersione pressoché omogenea dei metalli, evitando l'aggregazione dei siti attivi e ottimizzando il trasporto dei reagenti [31], [32].

Il ruolo della clinoptilolite nell'abbattimento degli inquinanti è uno degli ambiti di ricerca di cui si necessita maggiormente. Una possibile applicazione riguarda il trattamento delle acque reflue. Il rilascio di metalli pesanti negli ecosistemi terrestri e acquatici è attribuito principalmente alle attività umane. Il processo di rimozione dei metalli avviene principalmente attraverso un meccanismo di scambio ionico e, minormente, per adsorbimento fisico. In condizioni operative ottimali, la clinoptilolite non solo garantisce abbattimenti significativi delle concentrazioni metalliche, ma riduce l'impatto ambientale siccome offre il vantaggio di essere rigenerata [33], [34].

2 MATERIALI E METODI

Si riportano di seguito le descrizioni di tutte le metodologie sperimentali utilizzate durante il lavoro di ricerca svolto per questa tesi. Nello specifico si approfondiranno i metodi di sintesi dei catalizzatori e la loro caratterizzazione e il metodo seguito durante i test catalitici.

2.1 Metodo di sintesi SCS

La Solution Combustion Synthesis (SCS) è un metodo di sintesi versatile per la produzione di polveri di materiali per diverse applicazioni. Esso consiste in una reazione di ossido-riduzione fortemente esotermica tra una soluzione acquosa satura contenente il precursore degli ossidi, ossia l'agente ossidante, solitamente sotto forma di nitrato, e un combustibile organico, cioè l'agente riducente (ad esempio urea o glicina). Successivamente, durante la fase di calcinazione avviene una reazione di combustione che produce l'ossido metallico desiderato [35], [36].

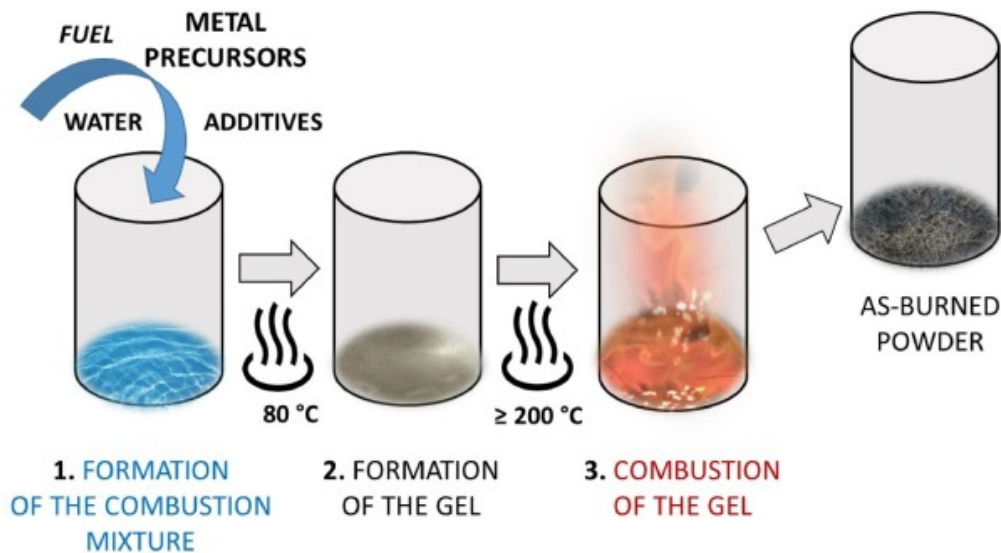
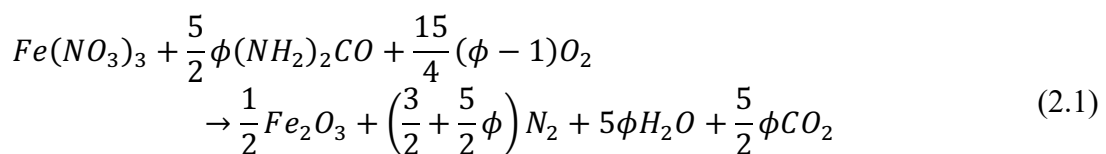
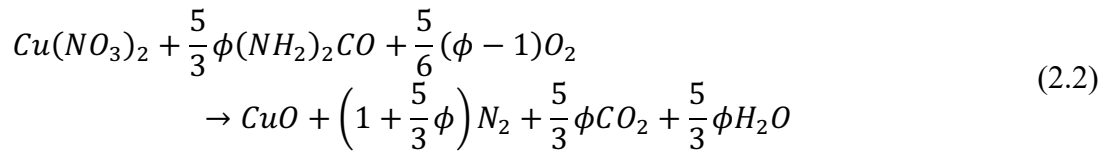


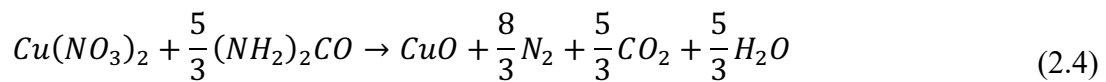
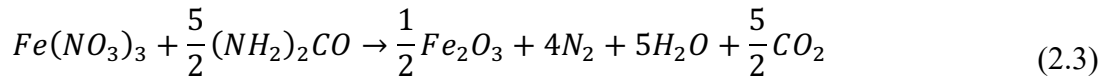
Figura 2.1: Descrizione schematica del metodo di sintesi SCS

In questo lavoro, lo scopo della sintesi SCS è di depositare il carico metallico di ferro e rame sulla clinoptilolite, in modo tale da incrementarne l'area superficiale e, di conseguenza, l'attività. Sono stati preparati diversi catalizzatori variando il carico di ferro depositato in modo tale da ricercarne il valore ottimale per garantire le migliori prestazioni possibili. Successivamente, sono stati sintetizzati i catalizzatori avente il 2% in peso di rame e uno spinello avente una quantità di ferro pari a quella ottimale e il 2% di rame. Le reazioni che avvengono durante la sintesi, a seconda del metallo di transizione scelto, sono:





Il fattore ϕ rappresenta il rapporto tra il potere riducente del combustibile e il potere ossidante dei nitrati e determina il bilancio energetico della reazione. Si è scelto di porre $\phi = 1$, corrispondente alle condizioni stechiometriche, in modo tale da avere la giusta quantità di urea per reagire completamente con l'ossigeno fornito dal nitrato, senza bisogno di ossigeno atmosferico esterno. In questo modo, la reazione di combustione risulta rapida e quasi esplosiva, producendo la massima quantità di moli di gas per grammo di reagente [37]. Le reazioni sopra riportate, di conseguenza, si riconducono:



Sono stati preparati i catalizzatori ottenendo le quantità necessarie di reagenti basandosi sul carico di metallo desiderato su un grammo di clinoptilolite come supporto. Di seguito sono riportate le masse di reagenti nella tabella 2.1, tabella 2.2 e tabella 2.3.

Tabella 2.1: masse di reagenti e prodotti nella sintesi SCS di FeClino

Campione	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ reagente [g]	$(NH_2)_2CO$ reagente [g]	Fe_2O_3 prodotto [g]
FeClino 2% wt	0,101	0,038	0,02
FeClino 5% wt	0,253	0,094	0,05
FeClino 10% wt	0,506	0,188	0,1

Tabella 2.2: masse di reagenti e prodotti nella sintesi SCS di CuClino

Campione	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ reagente [g]	$(NH_2)_2CO$ reagente [g]	CuO Prodotto [g]
CuClino 2% wt	0,061	0,0252	0,02

Tabella 2.3: masse di reagenti e prodotto nella sintesi SCS di FeCuClino

Campione	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ reagente [g]	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ reagente [g]	$(NH_2)_2CO$ reagente [g]	Fe_2O_3 prodotto [g]	CuO prodotto [g]
FeCuClino 5% Fe 2% Cu	0,253	0,061	0,119	0,05	0,02

Sono stati sintetizzati anche gli ossidi di ferro e di rame senza depositarli sul supporto di clinoptilolite, in modo tale da poter effettuare un confronto sulle prestazioni catalitiche nell'abbattimento dell'inquinante. Le masse utilizzate sono riportate nella tabella 2.4.

Tabella 2.4: masse dei reagenti per la sintesi SCS degli ossidi puri

Campione	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O [g]	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O [g]	(NH ₂) ₂ CO [g]
Fe ₂ O ₃ puro	5,060	-	1,881
CuO puro	-	3,037	1,258

Tutte le sintesi si sono svolte miscelando i reagenti con 20 mL di H₂O e svolgendo successivamente la fase di calcinazione a 500 °C per 30 minuti.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

La caratterizzazione di un materiale permette di valutare le sue proprietà chimico-fisiche. In particolare, nel caso dei catalizzatori, la misurazione di alcune loro proprietà permette successivamente di correlarle con le performance catalitiche di ogni campione.

2.2.1 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier, nota più comunemente con l'acronimo FT-IR, è una tecnica di caratterizzazione versatile in grado di fornire un'identificazione delle specie chimiche attraverso il rilevamento dei gruppi funzionali e delle vibrazioni molecolari. Questa tecnica possiede un'ampia gamma di applicazioni, ad esempio in ambito accademico di laboratorio, ed è utile per misurare lo spettro di assorbimento di un materiale soggetto a radiazioni nella regione dell'infrarosso con lo scopo di comprenderne meglio i meccanismi e la struttura molecolare [38].

L'essenza della spettroscopia infrarossa risiede nell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e i moti vibrazionali delle molecole. Quando una molecola viene colpita da una radiazione la cui frequenza corrisponde alla frequenza naturale di vibrazione di uno dei suoi legami chimici, si verifica un assorbimento di energia. Tale assorbimento provoca una transizione tra stati energetici vibrazionali quantizzati, cioè una variazione temporanea nel momento di dipolo elettrico della molecola. La regione dell'infrarosso è generalmente suddivisa in tre sotto-regioni, ciascuna caratterizzata da diversi fenomeni fisici e applicazioni tecnologiche. In questo studio, il medio infrarosso, che si estende tra 4000 e 400 cm⁻¹, è la zona che ha suscitato il maggiore interesse, poiché in questa regione si evidenziano le vibrazioni fondamentali della maggior parte dei composti organici ed inorganici [39], [40].

Le vibrazioni molecolari si dividono in due categorie principali: stretching (stiramento) e bending (piegamento), come mostrato nella Figura 2.2. Le vibrazioni di stiramento comportano una variazione continua della distanza interatomica lungo l'asse del legame

chimico. Rispetto al bending richiedono più energia, quindi i picchi nello spettro appaiono a numeri d'onda più elevati. La vibrazione di stretching può essere:

- Simmetrica: gli atomi si muovono contemporaneamente allontanandosi o avvicinandosi al centro
- Asimmetrica: mentre un atomo si allontana dal centro, l'altro si avvicina. Spesso questo segnale risulta più intenso di quello simmetrico [41]

Nel caso delle vibrazioni di bending, il movimento è associato agli atomi legati ad un atomo centrale in modo tale che si verifichi una variazione dell'asse e dell'angolo di legame, senza modificarne la lunghezza. Si dividono in base al piano in cui avviene il movimento:

- Movimento nel piano: possono essere di scissoring (forbice), dove due atomi si avvicinano e si allontanano tra di loro, o di rocking (oscillazione), dove l'angolo di legame rimane costante, ma il gruppo di atomi oscilla avanti e indietro nel piano
- Movimento fuori dal piano: possono essere di wagging (agitazione), dove gli atomi si muovono su e giù rispetto al piano del resto della molecola, o di twisting (torsione), nel quale un atomo si muove sopra il piano e l'altro sotto [42]

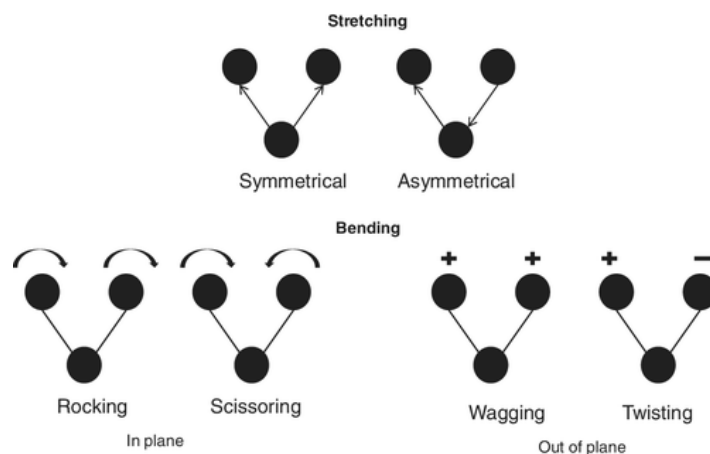


Figura 2.2: Schema delle modalità di vibrazione molecolare [42]

2.2.2 Fisisorbimento di azoto a -196°C

Il fisisorbimento di azoto alla sua temperatura di ebollizione (-196°C) è una tecnica di caratterizzazione fondamentale per determinare parametri importanti nel campo catalitico, come l'area superficiale specifica, il volume dei pori e la distribuzione della dimensione dei pori. L'adsorbimento fisico è un fenomeno che si manifesta ogni volta che un gas (l'adsorbato) entra in contatto con la superficie di un solido (adsorbente). A differenza del chemisorbimento, che comporta la formazione di legami chimici forti e specifici tra le molecole del gas e i siti attivi della superficie, il fisisorbimento è governato dalle forze di van der Waals, interazioni più deboli che includono le forze di London e le interazioni elettrostatiche tra dipoli [43].

L'analisi consiste nell'introduzione di un gas sonda (azoto) alla sua temperatura di ebollizione sulla superficie del materiale solido. L'adsorbente ha delle interazioni con la superficie del solido; in particolare, la quantità di gas che si lega alla superficie aumenta

all'aumentare della sua pressione relativa. La tecnica prevede una prima fase di adsorbimento, dove la pressione parziale dell'azoto viene aumentata fino al valore unitario, ed una successiva di desorbimento, in cui la pressione relativa viene diminuita e le molecole di gas lasciano la superficie del solido. A seconda del materiale in analisi, si ottengono diversi tipi di isoterme di fisisorbimento, riportate nella Figura 2.3, le quali correlano la quantità di gas adsorbito e la pressione relativa a temperatura costante. I diversi tipi di curve permettono di classificare il materiale in base alla sua porosità. Nel caso di materiale microporosi e mesoporosi, le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono, generando un ciclo di isteresi che fornisce informazioni sulla forma dei pori stessi [44].

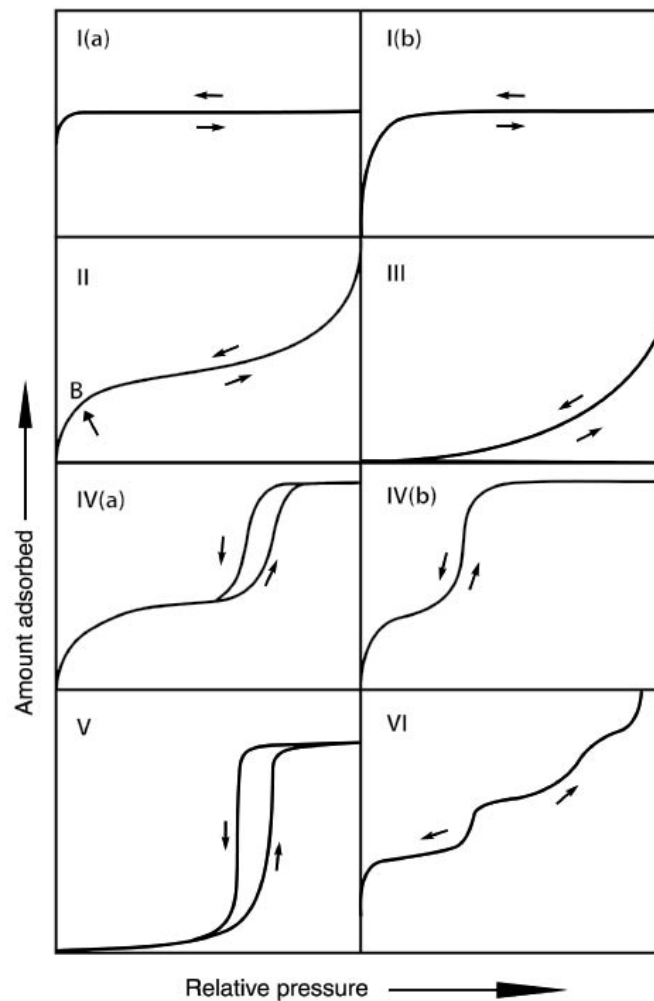


Figura 2.3: Classificazione delle isoterme di fisisorbimento [44]

L'applicazione del modello Brunauer-Emmett-Teller (BET) permette di ricavare l'area superficiale del solido. Esso si basa su delle precise ipotesi semplificative:

- Formazione di più strati di molecole adsorbite
- Assenza di interazioni attrattive o repulsive tra le molecole adsorbite all'interno dello stesso strato
- Tutti i siti di adsorbimento sulla superficie del solido sono energeticamente equivalenti

- L'energia di adsorbimento del primo strato è specifica per l'interazione gas-solido, mentre, per i successivi strati, l'energia è assunta pari a quella di liquefazione dell'adsorbato
- Il tasso di condensazione delle molecole gassose su uno strato è pari al tasso di evaporazione delle molecole da quello strato [45]

L'equazione BET (2.5) permette di ricavare il volume di gas adsorbito per formare il monostrato:

$$\frac{p}{V_a(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (2.5)$$

Tramite interpolazione dell'equazione (2.1) in diverse condizioni, è possibile ricavare il volume del monolayer, conoscendo il parametro C correlato al calore di adsorbimento. L'area superficiale specifica S_{BET} è quindi ricavabile tramite la formula (2.6).

$$S_{BET} = \frac{V_m A_N N_{AV}}{mv} \quad (2.6)$$

Per determinare la dimensione dei pori viene utilizzato il metodo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Dalle analisi svolte in precedenza si ricava la pressione relativa alla quale si ha la condensazione del gas e applicando l'equazione di Kelvin (2.7) si ricava il raggio dei pori, ipotizzando che essi siano di forma cilindrica.

$$r = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \quad (2.7)$$

Successivamente, è possibile ricavare la distribuzione del volume dei pori, cioè il volume di gas adsorbito in funzione della dimensione del poro [46].

2.2.3 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X rappresenta una tecnica non distruttiva fondamentale per l'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali. Essa consente di identificare le fasi cristalline e stimare le dimensioni delle particelle. L'XRD si basa sull'interferenza costruttiva di raggi X monocromatici con un campione cristallino. Essi vengono generati da un tubo a raggi catodici e diretti verso il campione.

L'interazione dei raggi incidenti con il campione, mostrata nella Figura 2.4, produce interferenza costruttiva quando le condizioni soddisfano la legge di Bragg (2.8).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.8)$$

Dove d è lo spazio tra i piani atomici del reticolo cristallino, n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X e θ è l'angolo di diffrazione [47], [48].

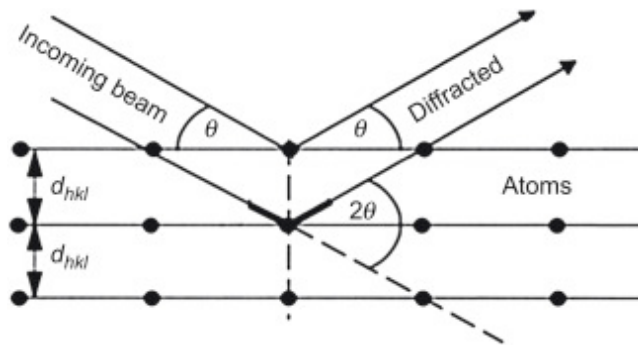


Figura 2.4: Diffrazione dei raggi X sul campione in analisi

Graficando l'intensità di radiazione rilevata al variare dell'angolo 2θ si ottiene il diffrattogramma, da cui è possibile osservare i diversi picchi, ciascuno corrispondente ad una ben definita posizione interplanare d , alla quale è associata una terna numerica formata dagli indici di Miller. Confrontando i diffrattogrammi nel database ICDD (International Center for Diffraction Data) è possibile identificare le fasi cristalline del campione in analisi [49].

Per ricavare il diametro dei cristalli si usa l'equazione di Sherrer (2.9).

$$D = k\lambda b \cos\theta \quad (2.9)$$

Dove k è una costante correlata alla forma cristallina e b rappresenta l'ampiezza del picco.

2.2.4 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica di caratterizzazione utile per l'indagine sulla composizione superficiale del campione in analisi e per l'approfondimento della struttura elettronica e della composizione chimica, fornendo informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi presenti [50].

L'XPS si basa sull'effetto fotoelettrico che si verifica quando fotoni ad alta energia colpiscono un materiale con la conseguente emissione di elettroni. L'energia cinetica del fotoelettrone E_k è data dalla legge di Einstein (2.10).

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.10)$$

Dove $h\nu$ è l'energia del fotone ed E_b l'energia di legame dell'elettrone in un particolare orbitale. Gli elettroni possiedono quindi un'energia cinetica che è funzione della loro energia di legame, la quale, a sua volta, è correlata agli elementi chimici presenti, al loro stato di ossidazione e al tipo di legame chimico esistente tra gli atomi del materiale in analisi.

Dall'analisi si ottiene dunque uno spettro di E_k al variare della binding energy degli elettroni. I picchi dello spettro permettono di identificare la composizione elementare superficiale con il riconoscimento del numero di ossidazione. Inoltre, è possibile svolgere una stima quantitativa della presenza percentuale di ogni elemento identificato con il proprio stato di ossidazione [51].

2.2.5 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di caratterizzazione ideale per visualizzare la composizione elementare di un campione. Si ottengono delle immagini ad alta risoluzione senza alterare il materiale in analisi.

Durante l'analisi FESEM, un fascio di elettroni viene focalizzato, tramite un sistema di lenti, su un'area della superficie del solido. Vengono prodotti diversi segnali dall'interazioni degli elettroni primari del fascio e il campione, mostrate nella Figura 2.5, e, misurandone l'intensità si ricostruisce un'immagine della superficie del solido avente un'alta risoluzione [52].

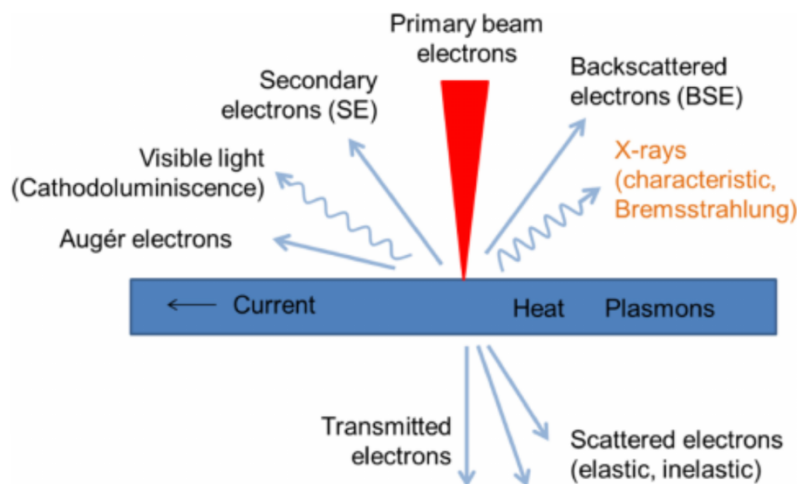


Figura 2.5: Interazioni elettrone-campione al microscopio elettronico

2.2.6 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)

La spettroscopia a dispersione di energia a raggi X è una delle tecniche di caratterizzazione più versatili per determinare la composizione elementare locale di un campione. Integrata all'interno di microscopi elettronici a scansione, l'EDX permette di mappare la distribuzione degli elementi e, ad esempio, quantificare la dispersione di metalli su supporti porosi [53].

Il principio fisico su cui si basa la tecnica risiede nell'interazione tra un fascio di elettroni primari ad alta energia e gli atomi del materiale analizzato. La collisione tra un elettrone del fascio e un atomo del campione può trasferire energia sufficiente per espellere un elettrone da un guscio elettronico interno. Per ristabilire l'equilibrio energetico, un elettrone appartenente ad un guscio esterno con energia maggiore decade. La differenza di energia tra i due livelli elettronici coinvolti viene rilasciata sotto forma di radiazione elettromagnetica. Siccome i livelli energetici degli elettroni sono quantizzati e dipendono unicamente dal numero atomico Z , l'energia del raggio X emesso è specifica per ogni elemento chimico; di conseguenza, questo fenomeno risulta identificativo della specie atomica presente nel campione in analisi [54].

2.3 Test catalitici

I catalizzatori sintetizzati mediante il metodo SCS sono stati testati per verificare la capacità di abbattimento di N_2O tramite decomposizione diretta e la loro stabilità.

I test sono stati effettuati utilizzando 100 mg di campione, inseriti in un reattore tubolare di quarzo avente forma a U, con diametro interno di 4 mm. La portata della miscela entrante nel reattore è di 50 mL/min, ha una composizione di 1000 ppm di protossido di azoto in elio. Si è scelto di utilizzare questo quantitativo di catalizzatore perché garantisce una GHSV elevata e, di conseguenza, di operare in un regime dove la conversione non è immediatamente del 100%, permettendo di distinguere chiaramente quale catalizzatore è più attivo dell'altro. Invece, per quanto riguarda la concentrazione di inquinante nella miscela, 1000 ppm di N_2O è una concentrazione tipica che si ritrova nelle emissioni degli impianti di acido adipico o acido nitrico. In questo modo, i risultati sono applicabili al mondo reale.

In tutti i test, inizialmente, il campione è sottoposto ad un pretrattamento in gas inerte, più precisamente 50 mL/min di elio a 500°C per un'ora, in modo tale da rimuovere eventuali composti indesiderati adsorbiti sulla sua superficie.

Per quanto riguarda i test di attività, il reattore è stato raffreddato a 300°C. Per ottenere la rampa di conversione, si è aumentata la temperatura di 50°C ad ogni step mantenendola per circa 30 minuti e registrando la conversione di inquinante rilevata dall'analizzatore. Una volta raggiunto il completo abbattimento di N_2O , il test è stato interrotto.

Invece, per testare la stabilità del catalizzatore, è stata impostata una temperatura di 550°C nel reattore, mantenendola per circa due ore.

3 RISULTATI SPERIMENTALI

Di seguito vengono riportati i risultati sperimentali ottenuti durante le diverse fasi dello studio. In particolare, le elaborazioni delle caratterizzazioni svolte su clinoptilolite naturale, i risultati dei test catalitici e le elaborazioni delle caratterizzazioni svolte sui catalizzatori sintetizzati.

3.1 Caratterizzazione clinoptilolite naturale

Sono state svolte più caratterizzazioni per ottenere un quadro completo della struttura e delle proprietà chimico-fisiche intrinseche del campione di clinoptilolite naturale. In particolare, le analisi sono state svolte su due campioni provenienti da due lotti differenti.

La caratterizzazione chimico-fisica del materiale di supporto rappresenta una fase fondamentale nella sintesi di catalizzatori eterogenei. Il supporto non è un componente passivo, ma una fase solida funzionale che determina la dispersione, la stabilità e l'accessibilità delle specie attive, in questo caso i metalli di transizione. Pertanto, svolgere un'indagine analitica rigorosa delle proprietà intrinseche del supporto risulta una condizione necessaria, considerando l'origine naturale del materiale. In questo modo, risulterà facilitata la correlazione tra le prestazioni catalitiche osservate e la reale configurazione dei siti attivi [55].

3.1.1 Fisisorbimento di azoto a -196°C

Di seguito vengono riportati i risultati relativi alle analisi porosimetriche ottenute per entrambi i campioni di clinoptilolite naturale.

Nella Figura 3.31 si osservano, in entrambi i campioni, due popolazioni di pori distinte nel range dei mesopori. I grafici, quindi, confermano la mesoporosità di entrambi i campioni. In particolare, la clino 0-3 è leggermente più ricca di pori piccoli, mentre la clino 3-7 mostra una maggiore porosità negli spazi più grandi [43].

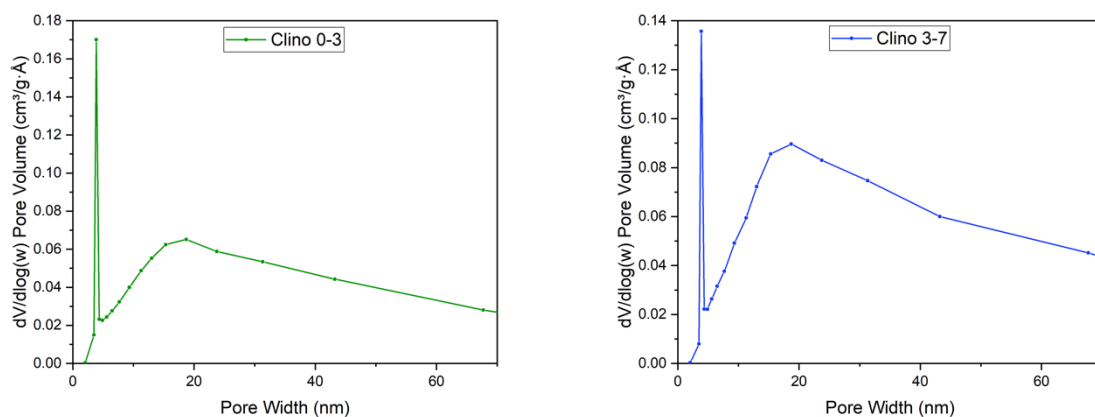


Figura 3.1: Distribuzioni porosimetriche di entrambi i campioni

Nella Tabella 3.1 sono riportati altri parametri fondamentali dei campioni ottenuti sempre durante la medesima analisi.

Tabella 3.1: area superficiale, volume totale dei pori e diametro dei pori di entrambi i campioni

Campione	SSA [m ² /g]	V _{TOTP} [cm ³ /g]	D _P [nm]
clino 0-3	27,9	0,053	11,6
clino 3-7	27,3	0,066	13,2

Si mostrano ora (Figura 3.32) le isoterme di adsorbimento di entrambi i campioni.

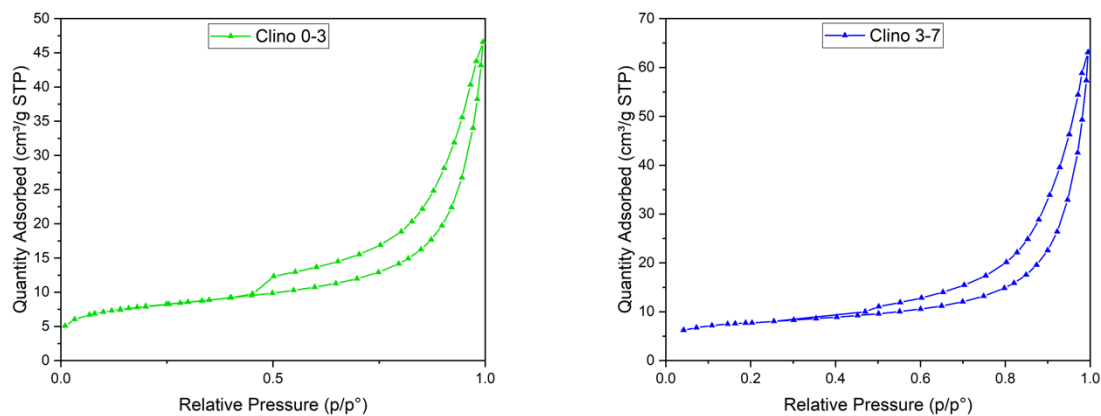


Figura 3.2: Isotherme di adsorbimento e desorbimento di entrambi i campioni

In conclusione, l'analisi delle isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂ rivela che entrambi i campioni presentano un profilo di tipo IV con isteresi, caratteristico di materiali mesoporosi. Tuttavia, il campione clino 0-3 mostra una capacità di adsorbimento leggermente superiore rispetto al campione clino 3-7, suggerendo che la granulometria più fine faciliti una maggiore accessibilità della superficie esterna e dei mesopori. L'analisi della distribuzione granulometrica conferma questa tendenza: entrambi i campioni presentano una popolazione predominante di pori nell'intervallo di 2-10 nm, ma la clino 0-3 esibisce picchi di volume dei pori più marcati [43].

3.1.2 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti durante l'analisi. Si sono ricavate delle immagini a scale nanometriche che evidenziano la morfologia di entrambi i campioni di clinoptilolite naturale.

La Figura 3.33 mostra una caratterizzazione morfologica classica della clinoptilolite naturale tramite microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FESEM). Le quattro acquisizioni procedono da un ingrandimento di 25kX fino a 200kX, permettendo di osservare dettagli nanometrici. Dalle immagini emerge la tipica struttura lamellare e tabulare che caratterizza le zeoliti naturali del gruppo dell'heulandite. Sebbene la morfologia dominante sia quella della clinoptilolite, la presenza di particelle più piccole e amorphe (visibili soprattutto a 25kX in alto a sinistra) suggerisce l'origine naturale del campione. In

una zeolite sintetica ci si aspetterebbe una distribuzione di taglia e forma molto più omogenea. Qui, la varietà dimensionale è indice di una genesi geologica (spesso da ceneri vulcaniche) [56].

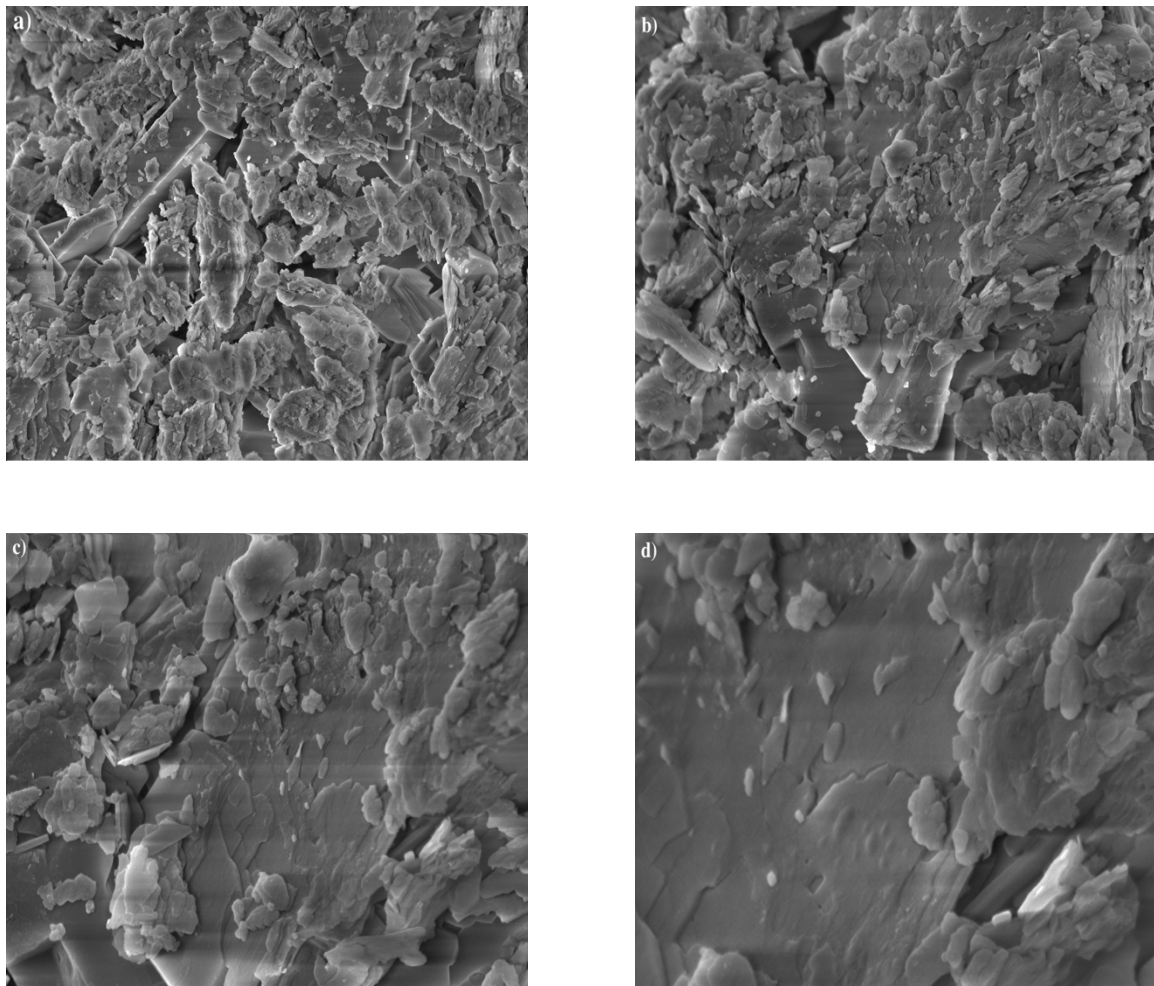


Figura 3.3: Immagini FESEM di clino 0-3 a diversi ingrandimenti a) 25kX, b) 50kX, c) 100kX, d) 200kX

Queste nuove acquisizioni FESEM del secondo campione (Figura 3.34) mostrano una morfologia significativamente diversa rispetto alle precedenti, evidenziando una struttura cristallina più definita e ordinata. Queste immagini ritraggono una clinoptilolite naturale di alta qualità morfologica. La struttura a lamine sottili (spessore stimabile nell'ordine delle decine di nanometri) suggerisce un'elevata cinetica di reazione: più i cristalli sono sottili, più velocemente gli ioni possono entrare e uscire dalla struttura [56].

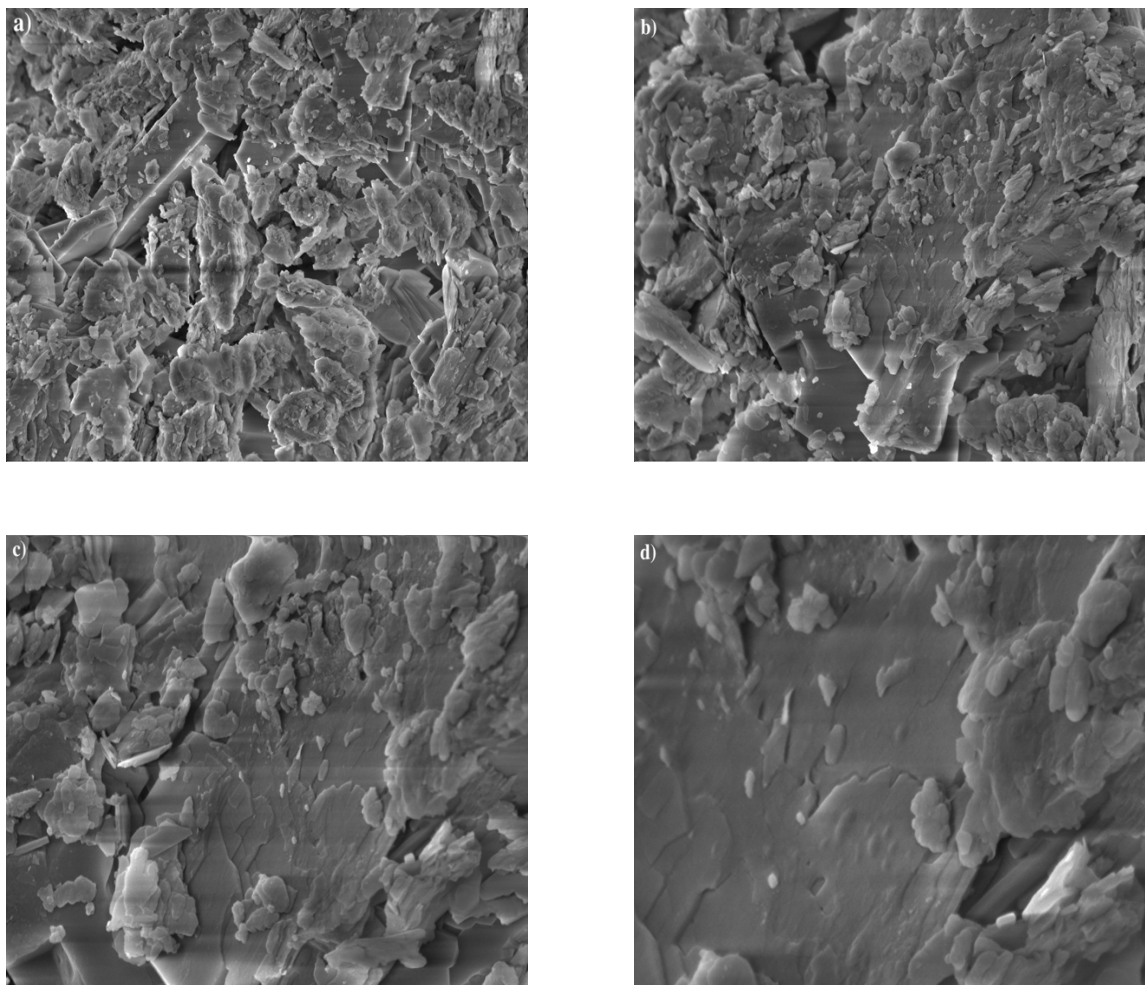


Figura 3.4: Immagini FESEM di clino 3-7 a diversi ingrandimenti a) 25kX, b) 50kX, c) 100kX, d) 200kX

I campioni presentano una buona cristallinità con la tipica morfologia a pacchetti di lamelle. La pulizia delle superfici a 200kX suggerisce che il materiale ha un'alta area superficiale disponibile, il che lo rende promettente per applicazioni di filtrazione, supporto per catalizzatori o bonifica ambientale [56].

3.1.3 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi EDX svolta su entrambi i campioni naturali di clinoptilolite. L'indagine si è svolta su più punti per ciascun campione, in modo tale da calcolarne le reali composizioni percentuali massiche.

Nella Tabella 3.2 e nella Tabella 3.3 sono riportate le composizioni percentuali massiche della clinoptilolite analizzate in cinque zone diverse per ciascun campione.

Tabella 3.2: Composizione massica clino 0-3 in diverse zone del campione

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Elemento	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
O	53,0	56,6	52,3	55,1	50,5
Na	0,9	1,2	1,0	1,0	0,9
Mg	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9
Al	6,3	6,5	6,3	6,3	6,0
Si	31,8	28,6	28,5	30,8	27,3
K	1,9	1,6	2,2	1,8	1,4
Ca	1,6	1,4	1,9	1,4	1,5
Ti	0,4	0,2	0,5	0,3	0,2
Fe	3,3	3,1	6,5	2,3	11,3
Tot:	100	100	100	100	100

Tabella 3.3: Composizione massica clino 3-7 in diverse zone del campione

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Elemento	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
O	50,3	57,6	58,6	58,6	43,0
Na	0,7	1,2	1,2	1,2	0,8
Mg	0,5	0,8	0,9	0,9	0,9
Al	3,2	6,7	6,0	6,0	4,8
Si	12,1	29,4	27,2	27,2	31,5
K	0,6	2,2	1,7	1,7	1,9
Ca	0,7	1,3	1,2	1,2	1,9
Ti	9,9	0,1	0,3	0,3	0
Fe	22,1	0,7	3,0	3,0	15,3
Tot:	100	100	100	100	100

Successivamente, si sono calcolate le reali composizioni percentuali massiche di entrambi i campioni (Tabella 3.4).

Tabella 3.4: Composizioni medie massiche di entrambi i campioni

Elemento	Clino 0-3	Clino 3-7
	Wt%	Wt%
O	53,5	53,6
Na	1,0	1,0
Mg	0,9	0,8
Al	6,3	5,3
Si	29,4	25,5
K	1,8	1,6
Ca	1,5	1,2
Ti	0,3	2,1
Fe	5,3	8,8
Tot:	100	100

La composizione di clino 0-3 risulta più omogenea rispetto a quella dell'altro campione. Come unica eccezione risalta il ferro, la cui distribuzione risulta più eterogenea lungo la superficie di entrambi i campioni.

Per l'uso della clinoptilolite come supporto catalitico, l'uniformità del rapporto Si/Al è fondamentale per assicurare una densità di carica costante, fattore che determina l'efficacia della dispersione della fase attiva e, di conseguenza, l'efficienza globale nei processi di abbattimento degli inquinanti [57].

3.1.4 Diffrazione dei raggi X (XRD)

I risultati relativi all'analisi XRD svolta su entrambi i campioni di clinoptilolite naturale sono riportati nella Figura 3.35 e nella Figura 3.36.

Il profilo di clino 3-7 mostra un andamento tipico di una fase zeolitica ad alta cristallinità. I picchi principali, contrassegnati con (*), sono stati attribuiti a Clinoptilolite-Na. Si osservano riflessioni intense e ben definite nell'intervallo $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$, i quali corrispondono ai piani cristallografici principali del framework HEU (Heulandite-Clinoptilolite). Il campione sembra avere una buona purezza, in quanto non appaiono riflessioni significative attribuibili a materiale amorfo [58].

Il campione di clino 0-3 presenta una composizione più complessa e una qualità del segnale differente rispetto al precedente. La Clinoptilolite-Na rimane la fase predominante, ma è stata identificata una seconda fase cristallina, il Calcium Aluminum Silicate, contrassegnata con il simbolo (\blacklozenge). I picchi di questa fase sono evidenti soprattutto ad angoli elevati ($> 50^\circ$). In generale, i picchi si presentano stretti e intensi ad alto angolo, indicando la presenza di una fase accessoria con una struttura cristallina molto ordinata [59]. Il picco riscontrato a 70° , essendo così isolato ed intenso, potrebbe essere dovuto ad un'impurezza di quarzo molto cristallino o, più probabilmente, al supporto di silicio dello strumento che ha generato questa interferenza costruttiva rilevata durante la scansione [60].

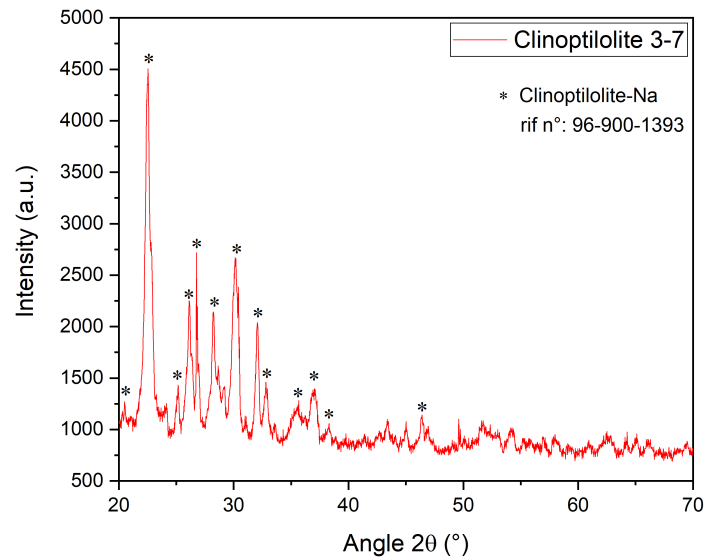


Figura 3.5: Diffrattogramma campione clino 3-7

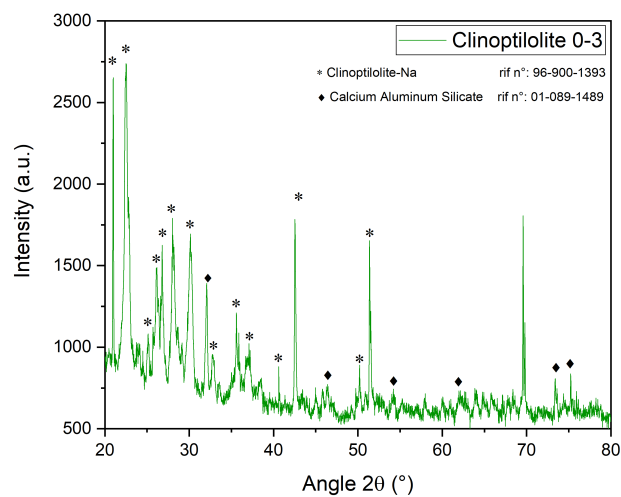


Figura 3.6: Diffrattogramma campione clino 0-3

Il confronto tra i due campioni evidenzia variazioni mineralogiche significative tipiche dei materiali naturali. Entrambi sono caratterizzati come Clinoptilolite-Na, ma la comparsa di una seconda fase nel campione clino 0-3 suggerisce che quest'ultimo sia chimicamente più ricco di calcio. Questa caratteristica potrebbe quindi influenzare le sue proprietà nell'ambito catalitico.

3.1.5 FT-IR – Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

In una fase preliminare sono stati acquisiti gli spettri dei campioni naturali, mostrati nella Figura 3.1, al fine di disporre di un termine di confronto con gli spettri ottenuti a seguito dei pretrattamenti termici.

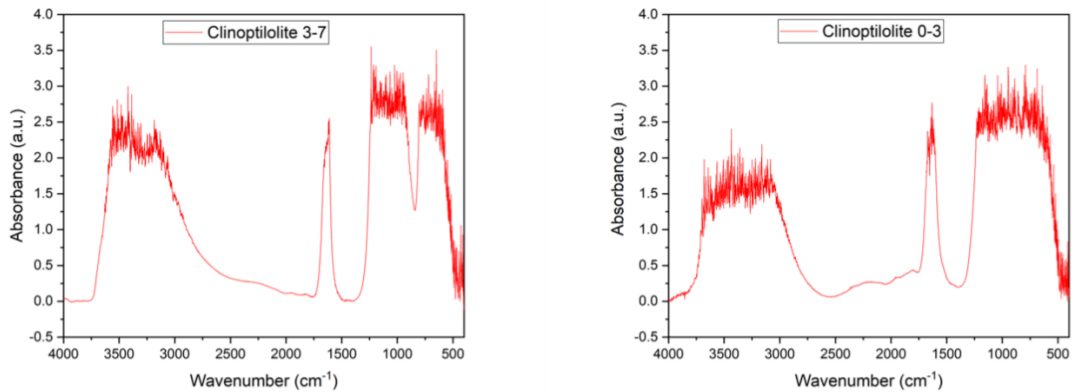


Figura 3.7: Spettri FT-IR dei campioni naturali clino 3-7 e clino 0-3 a temperatura ambiente

Le bande osservate in entrambi i campioni possono essere classificate in due gruppi, ognuno corrispondente a diversi tipi di vibrazioni all'interno della struttura zeolitica:

- Intervallo 400-1250 cm^{-1} : comprende le vibrazioni interne dei legami Si-O. Queste vibrazioni si verificano all'interno di tetraedri $[\text{SiO}_4]$ o Si-O-Si e Si-O-Al
- Intervallo 3700-3000 e a circa 1600 cm^{-1} : comprende vibrazioni legate alla presenza di gruppi ossidrilici (-OH) e molecole d'acqua nella struttura della clinoptilolite [61].

Confrontando entrambi gli spettri, la principale differenza è evidenziata dalla banda a circa 800 cm^{-1} , la quale, nel campione di clino 3-7, presenta una caduta di intensità. A questo numero d'onda è attesa una banda di stiramento simmetrico Si-O-Si, la quale è più debole rispetto alla forte vibrazione asimmetrica intorno a 1050 cm^{-1} . Questo calo di intensità è quindi dovuto alla natura della vibrazione, la quale produce una variazione minore del momento dipolare. Una possibile spiegazione è legata ad una non perfetta omogeneità dell'ambiente locale dei tetraedri oppure ad un rapporto Si/Al più basso del campione di clino 3-7 rispetto al campione di clino 0-3 [62].

Successivamente, i campioni di clinoptilolite sono stati sottoposti a pretrattamenti termici a vuoto al fine di rimuovere le molecole di acqua e le altre specie adsorbite, ottenendo così una superficie pulita e attiva, idonea alle successive analisi [63]. Sono stati effettuati tre diversi pretrattamenti a tre diverse temperature, rispettivamente 300°C, 400°C e 500°C, e alla fine di ognuno di essi si è ottenuto lo spettro FT-IR, riportati nella Figura 3.2 e nella Figura 3.3, per valutarne l'evoluzione rispetto allo spettro originale. In generale, si nota come, dopo i vari pretrattamenti termici, la quantità di acqua adsorbita sulla superficie sia effettivamente diminuita.

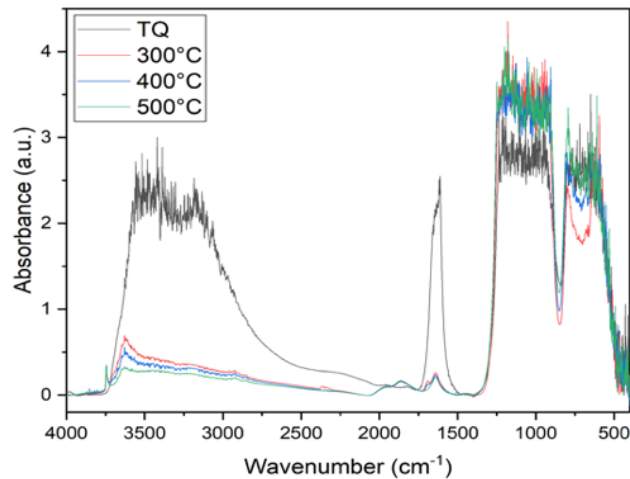


Figura 3.8: Confronto spettri FT-IR di clino 3-7 dopo i pretrattamenti termici

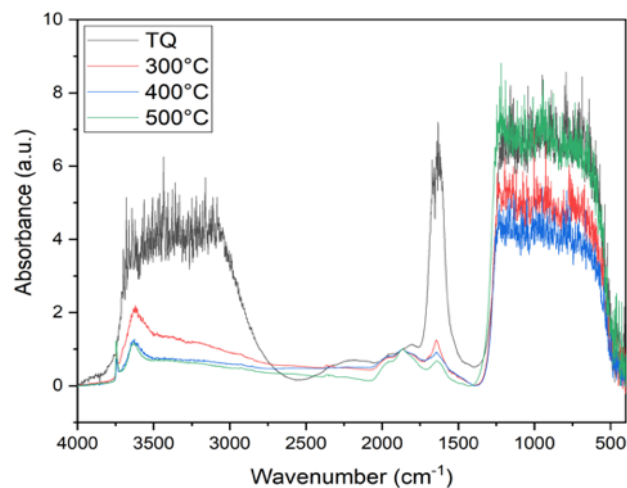


Figura 3.9: Confronto spettri FT-IR di clino 0-3 dopo i pretrattamenti termici

Di seguito sono riportate nel dettaglio l'analisi delle varie bande. Nella Figura 3.4 e nella Figura 3.5 si nota come, per entrambi i campioni, la banda nell'intervallo $3800-2800\text{ cm}^{-1}$ (stretching O-H) in generale diminuisca, indicando quindi una chiara decrescita di acqua presente nel campione. In particolare, si può dividere la suddetta regione in tre bande:

- $3650-3450\text{ cm}^{-1}$: vibrazioni di stiramento dei legami O-H di H_2O coordinata a cationi extra-framework. In generale, ci si riferisce alle molecole d'acqua intrappolate nei canali che interagiscono fortemente con i cationi formando ponti a idrogeno
- $3300-3100\text{ cm}^{-1}$: vibrazioni di stiramento dei legami O-H di H_2O adsorbita e di legami idrogeno intra/intermolecolari. Ci si riferisce, quindi, alle molecole d'acqua più libere o meno coordinate, che occupano cavità più ampie o sono legate debolmente al framework [64]
- 3745 cm^{-1} : vibrazioni di stiramento dei legami O-H isolati sulla superficie esterna o su difetti del reticolo. In particolare, ci si riferisce ai legami Si-OH o Al-OH di gruppi terminali. Al contrario delle altre bande, quest'ultima compare ed aumenta la propria intensità all'aumentare della temperatura. Durante i pretrattamenti termici si eliminano le molecole d'acqua che prima formavano legami idrogeno con i gruppi -OH strutturali,

i quali, una volta liberati, diventano più isolati e contribuiscono all'aumento di intensità del picco a circa 3745 cm^{-1} [61]

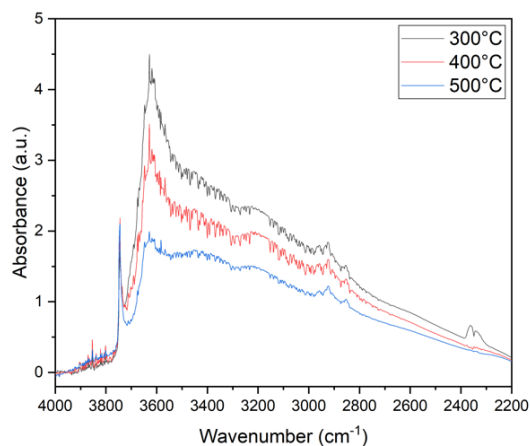


Figura 3.10: Evoluzione spettro FT-IR di clinoptilolite 3-7 nella regione $2200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

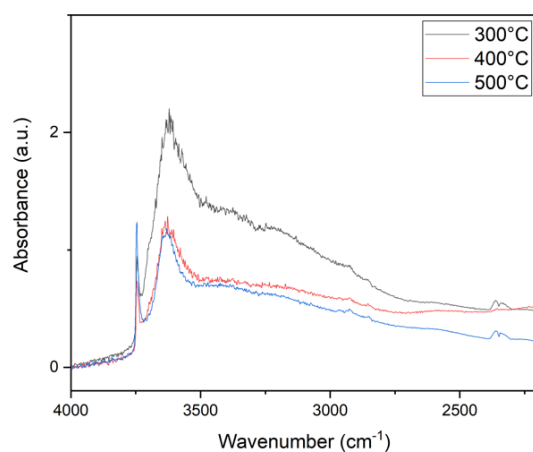


Figura 3.11: Evoluzione spettro FT-IR di clinoptilolite 0-3 nella regione $2200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Nella Figura 3.6 e nella Figura 3.7 si osserva come, all'aumentare della temperatura, il picco a 1640 cm^{-1} , relativo alle molecole di H_2O adsorbite all'interno della struttura della clinoptilolite, diminuisca gradualmente. Ciò significa che l'acqua adsorbita sta evaporando o desorbendo e i siti interni della clinoptilolite si stanno liberando, lasciando la struttura in uno stato più attivo [58].

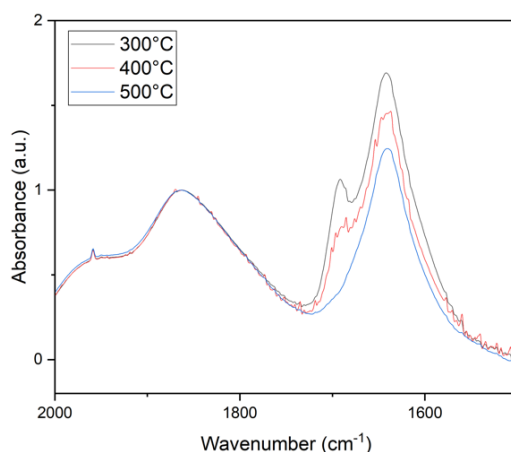


Figura 3.12: Evoluzione spettro FT-IR di clino 3-7 nella regione 2000-1500 cm^{-1}

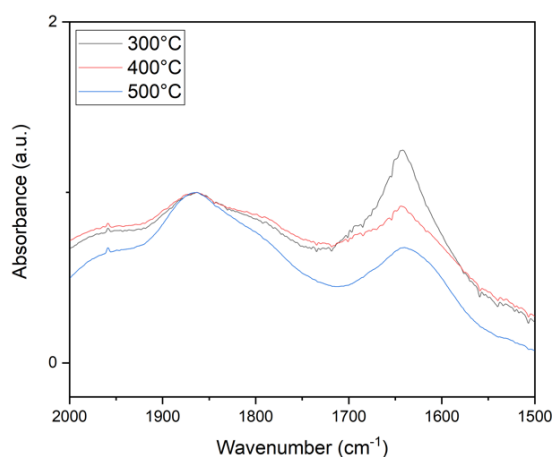


Figura 3.13: Evoluzione spettro FT-IR di clino 0-3 nella regione 2000-1500 cm^{-1}

Successivamente, l'anidride carbonica è stata utilizzata come molecola sonda per condurre l'adsorbimento sul campione di clinoptilolite; in particolare, si concentra l'analisi sulla formazione di nuove bande nello spettro FT-IR inerenti ai picchi caratteristici dell'adsorbimento di CO_2 . Questo studio permette di misurare l'acidità di Lewis dei cationi metallici presenti sulla superficie del solido, verificando l'accessibilità dei siti attivi. Inoltre, permette di prevedere se la CO_2 agirà come veleno catalitico, nel caso in cui non avvenga il desorbimento delle specie carbonato formate [65].

Nella Figura 3.8 e nella Figura 3.9 vengono riportate le evoluzioni degli spettri FT-IR di entrambi i campioni, confrontando una condizione di copertura nulla (pressione prossima al vuoto) con una di copertura completa (48 mbar). I picchi presenti nella banda di intervallo 2200-2500 cm^{-1} si riferiscono alle interazioni tra l'anidride carbonica (molecola neutra) e i cationi extra-framework (es. Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Questi ultimi sono siti acidi di Lewis, cioè accettano densità elettronica, e possono attrarre molecole neutre tramite interazione elettrostatica formando un addotto lineare. In questo caso, la CO_2 rimane nella sua forma lineare ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), mentre un suo atomo di ossigeno si avvicina alla superficie interagendo con il catione in modo elettrostatico. L'interazione risulta essere più forte delle forze di Van der Waals, ma più debole di un chemisorbimento [66].

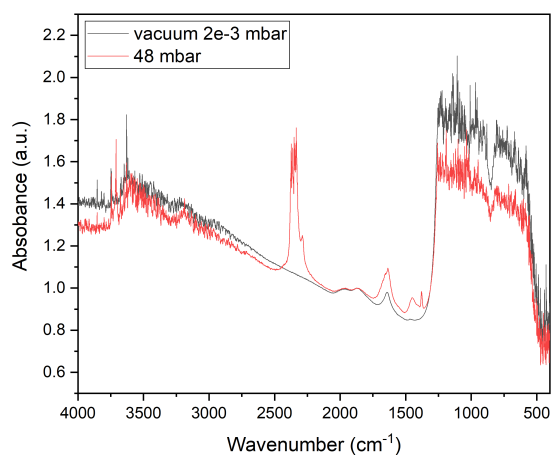


Figura 3.14: Confronto spettri FT-IR all'inizio e alla fine del ciclo di adsorbimento di CO₂ sul campione di clino 3-7

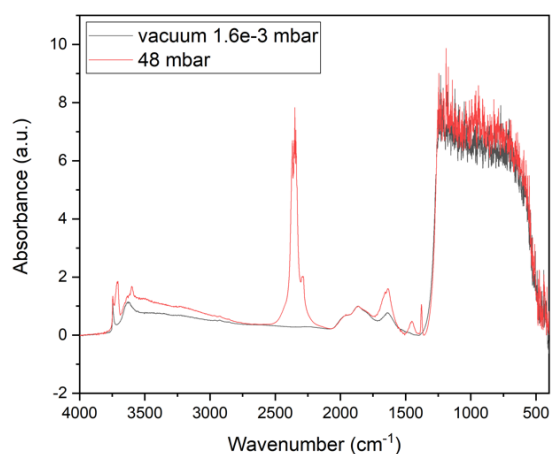


Figura 3.15: Confronto spettri FT-IR all'inizio e alla fine del ciclo di adsorbimento di CO₂ sul campione di clino 0-3

Nella Figura 3.10 e nella Figura 3.11 si osservano le evoluzioni degli spettri FT-IR all'aumentare della pressione (mbar). Per entrambi i campioni, l'andamento rimane pressoché identico; in particolare, a bassa copertura, si nota la comparsa di un unico picco a circa 2362 cm⁻¹, corrispondente alla banda asimmetrica di CO₂, cioè ad una modalità di stretching in cui i due legami C=O si muovono in modo opposto. Successivamente, all'ulteriore aumento del grado di copertura della superficie, la banda asimmetrica si sdoppia confermando la formazione di addotti lineari tra i cationi e l'anidride carbonica. In particolare, si nota come gli addotti lineari della CO₂ si formino su diversi siti di Lewis con diverso potere polarizzante, spiegando così la presenza di più picchi (tra 2290-2380 cm⁻¹) [66]. Il campione di clino 3-7 sembra possedere una conformazione più eterogenea rispetto al campione di clino 0-3, in quanto possiede più picchi che suggeriscono la presenza di diversi cationi extra-framework.

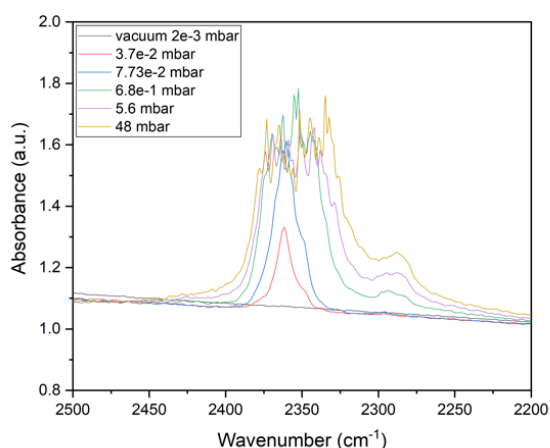


Figura 3.16: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di CO₂ su clino 3-7 nella banda 2200-2500 cm⁻¹

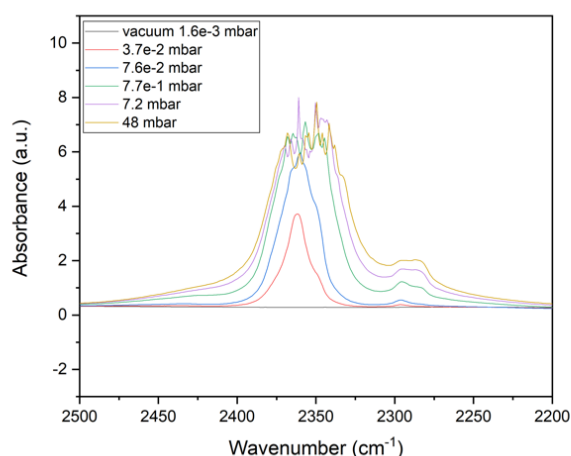


Figura 3.17: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di CO₂ su clino 0-3 nella banda 2200-2500 cm⁻¹

I picchi rilevati nell'intervallo 1250–1800 cm⁻¹ possono essere attribuiti alle interazioni tra l'anidride carbonica, la quale agisce come un efficiente elettrofilo in virtù della parziale carica positiva dell'atomo di carbonio, indotta dalla maggiore elettronegatività dei due atomi di ossigeno, e i siti basici presenti sulla superficie della clinoptilolite. Questi ultimi, sono generalmente associati ad atomi di ossigeno del reticolo (O²⁻), appartenenti ai tetraedri SiO₄ o AlO₄⁻, i quali mantengono tipicamente una parziale carica negativa. Un ossigeno basico del campione è una base di Lewis, può quindi donare una coppia elettronica alla molecola di CO₂, formando un legame C–O e generando una specie carbonato (CO₃²⁻) chemisorbita sulla superficie. Nella Figura 3.12 e nella Figura 3.13 sono riportate le evoluzioni degli spettri FT-IR per entrambi i campioni; anche in questo caso, possiedono il medesimo andamento. In particolare, compaiono le nuove bande caratteristiche di carbonati o bicarbonati:

- 1636 cm⁻¹: già presente prima dell'invio dell'anidride carbonica; la regione è tipica del bending dell'acqua molecolare adsorbita. All'aumentare del grado di copertura, il picco aumenta la propria intensità poiché la CO₂ reagisce direttamente con l'acqua formando

bicarbonati, con conseguente comparsa di nuove bande. Il picco ora si riferisce alla vibrazione asimmetrica del legame C=O

- 1379 cm^{-1} : è tipico dei bicarbonati e corrisponde alla vibrazione asimmetrica del legame C–O. La coppia di picchi a 1636 e 1379 cm^{-1} , quindi, rappresenta specie bicarbonato (HCO_3^-) formate da anidride carbonica interagente con acqua o gruppi –OH
- 1449 cm^{-1} : corrisponde alla vibrazione asimmetrica del legame C–O di una specie carbonato, solitamente monodentata o bidentata [67], [68]

Per capire se si è in presenza di carbonati monodentati o bidentati, si possono analizzare le posizioni e la separazione ($\Delta\nu$) dei picchi. Per indagare sul tipo di carbonato evidenziato dalla coppia di bande a 1379 e 1449 cm^{-1} , si calcola il $\Delta\nu = 1449 - 1379 = 70 \text{cm}^{-1}$. Il valore non corrisponde ad un carbonato monodentato, il quale avrebbe un $\Delta\nu$ maggiore di 180-200 cm^{-1} , ma è invece tipico dei carbonati bidentati.

In conclusione, si può affermare che, durante l'adsorbimento di anidride carbonica, si siano formate le specie di bicarbonato e di carbonato bidentato [69].

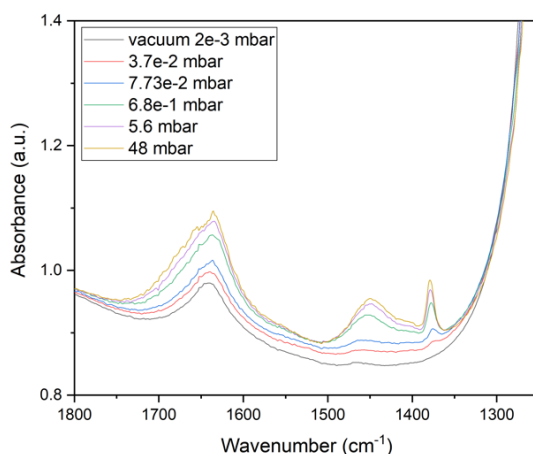


Figura 3.18: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di CO_2 su clino 3-7 nella banda 1250-1800 cm^{-1}

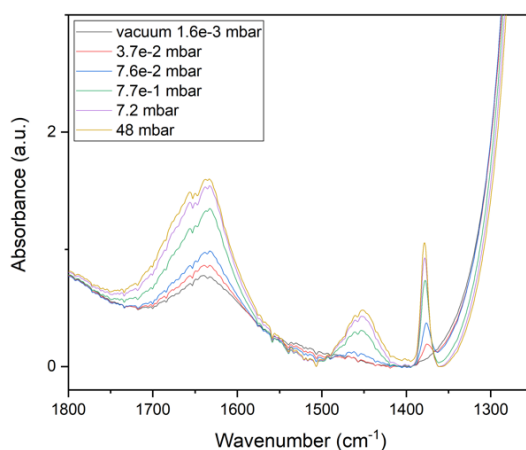


Figura 3.19: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di CO_2 su clino 0-3 nella banda 1250-1800 cm^{-1}

Infine, nella regione 3500-3800 cm^{-1} , solo per il campione di clino 0-3, sono comparsi nuovi picchi, come riportato nella Figura 3.14. In particolare, questa regione si riferisce al

modo in cui l'anidride carbonica interagisce con i gruppi -OH della clinoptilolite. L'analisi ha evidenziato le seguenti caratteristiche:

- 3746 cm^{-1} : il picco è già presente prima dell'adsorbimento di CO_2 e si riferisce ai silanoli terminali. Si nota una leggera crescita all'aumentare della pressione, in quanto l'anidride carbonica, interagendo con i cationi, può causare una redistribuzione protonica nel reticolo
- 3715 e 3600 cm^{-1} : questi picchi possono indicare un riarrangiamento protonico che porta alla formazione di nuovi siti -OH associati a cationi, oppure la formazione di complessi deboli tra la CO_2 e gruppi -OH. Per poter confermare una di queste teorie, bisogna analizzare l'evoluzione dello spettro FT-IR durante la fase di espansione [70]

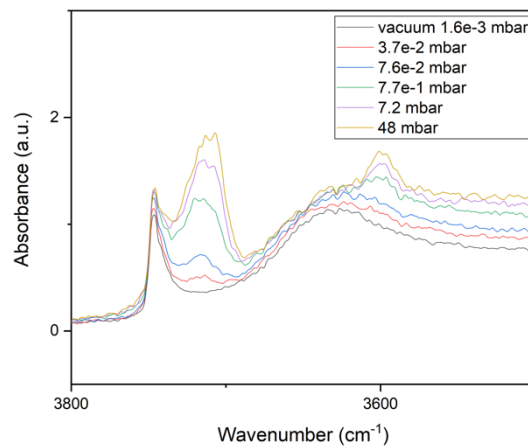


Figura 3.20: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di CO_2 su clino 0-3 nella banda 3500-3800 cm^{-1}

Successivamente, diminuendo la pressione, si è condotta la fase di espansione, grazie alla quale si è potuto concludere che:

- Nell'intervallo 2200-2500 cm^{-1} (Figura 3.15 e 3.16) si registra un restringimento della banda con conseguente scomparsa di numerosi picchi, dovuta alla debolezza dei legami precedentemente instaurati. Si può quindi concludere che i legami formati erano correlati ad un fisisorbimento
- Nell'intervallo 1300-1800 cm^{-1} non si osservano cambiamenti significativi nel campione clino 3-7 (Figura 3.17) perché la CO_2 risulta chemisorbita sui siti basici della superficie, formando specie carbonato. Quindi, la CO_2 può assumere il ruolo di veleno catalitico, comportando uno svantaggio nelle prestazioni. Al contrario, nel campione clino 0-3 (Figura 3.18), si nota una decrescita delle varie bande; di conseguenza, i legami formati durante la fase di adsorbimento risultano più deboli
- Nell'intervallo 3500-3800 cm^{-1} (Figura 3.19) si osserva una decrescita dei picchi a 3715 e 3600 cm^{-1} confermando quindi che durante l'adsorbimento si fossero formati complessi deboli tra la CO_2 e i gruppi -OH

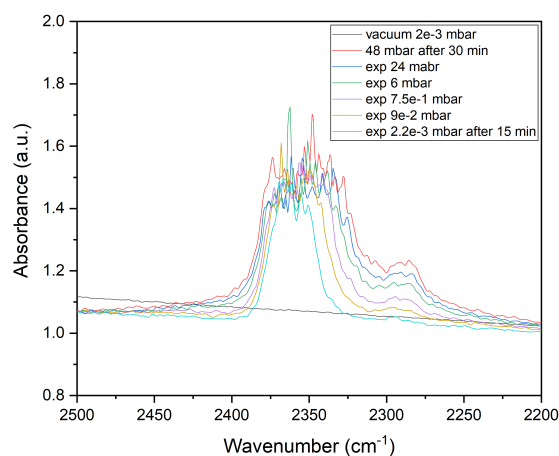


Figura 3.21: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 3-7 durante l'espansione nella regione 2200-2500 cm^{-1}

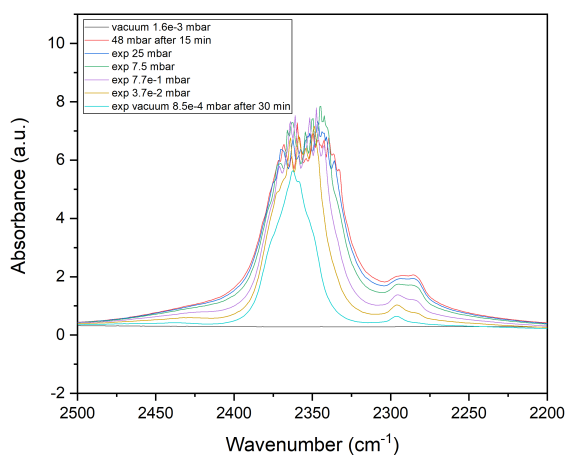


Figura 3.22: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 0-3 durante l'espansione nella regione 2200-2500 cm^{-1}

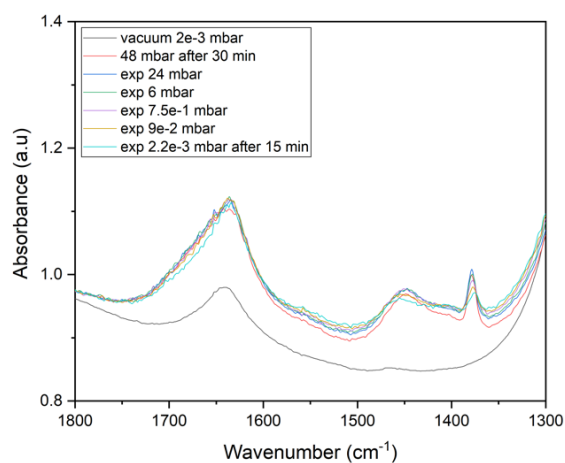


Figura 3.23: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 3-7 durante l'espansione nella regione 1300-1800 cm^{-1}

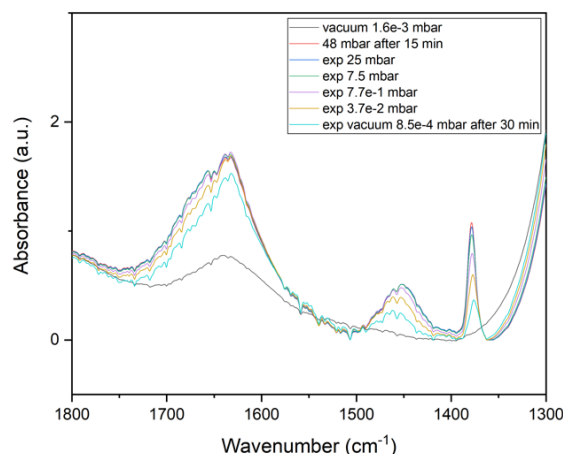


Figura 3.24: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 0-3 durante l'espansione nella regione 1300-1800 cm^{-1}

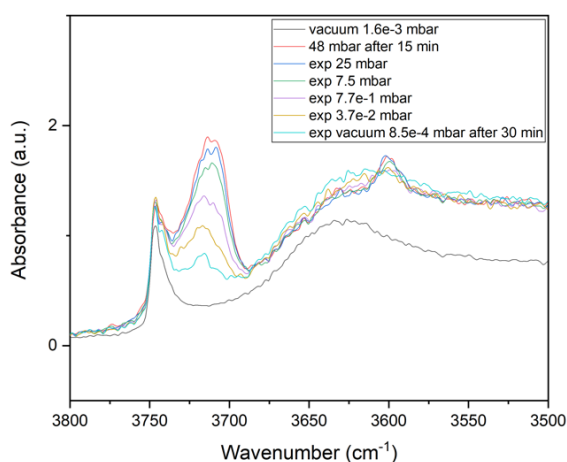


Figura 3.25: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 0-3 durante l'espansione nella regione 3500-3800 cm^{-1}

In seguito, si è scelto di utilizzare acetonitrile deuterato (CD_3CN) come molecola sonda sui campioni di clinoptilolite per analizzare i picchi caratteristici dovuti allo stiramento del legame $\text{C}\equiv\text{N}$, la cui vibrazione risulta altamente sensibile all'ambiente chimico circostante, nello spettro FT-IR. In particolare, l'acetonitrile deuterato risulta una molecola eccellente per mappare l'acidità di Lewis e di Brønsted e l'accessibilità dei canali [71].

Nella Figura 3.20 e nella Figura 3.21 sono riportate le evoluzioni degli spettri FT-IR di entrambi i campioni, confrontando una condizione di copertura nulla (pressione prossima al vuoto) con una di copertura completa (13.4 mbar).

L'adsorbimento dell'acetonitrile è stato indagato variando progressivamente la pressione di mandata del gas sonda all'interno di una cella IR, permettendo di discriminare i diversi tipi di siti acidi in funzione della loro forza e accessibilità. In condizioni iniziali, quando la pressione di acetonitrile è relativamente bassa, le molecole sonda interagiscono preferenzialmente con i siti Brønsted più forti, rappresentati dai gruppi $-\text{OH}$ bridging. All'aumentare della pressione, inizia ad adsorbirsi sui siti acidi di Lewis, costituiti essenzialmente da cationi extra-framework o da specie di alluminio non tetraedriche. A

pressioni ancora più elevate, si evidenzia l'adsorbimento dell'acetonitrile anche sui silanoli terminali, caratterizzati da un'acidità molto più debole.

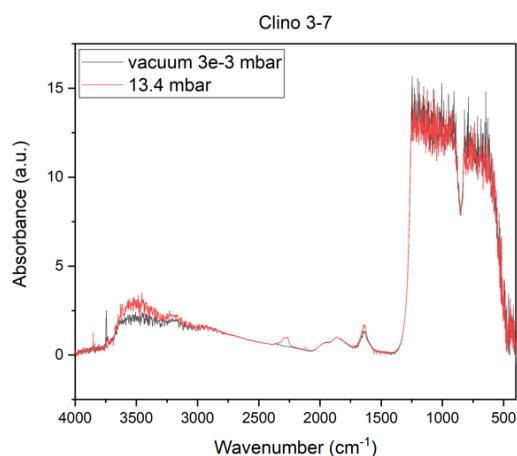


Figura 3.26: Confronto spettri FT-IR all'inizio e alla fine del ciclo di adsorbimento di acetonitrile sul campione di clino 3-7

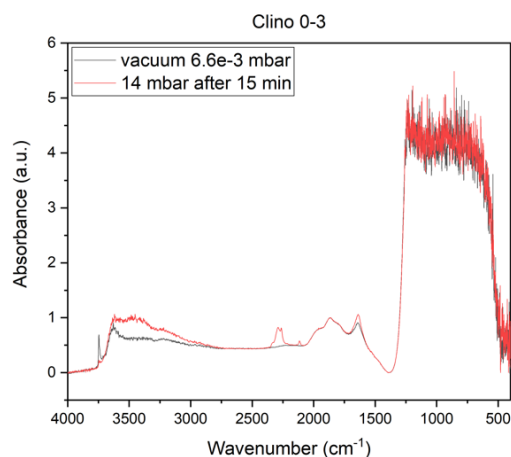


Figura 3.27: Confronto spettri FT-IR all'inizio e alla fine del ciclo di adsorbimento di acetonitrile sul campione di clino 0-3

La maggiore differenza (Figura 3.22 e 3.23), rilevata in entrambi i campioni, si nota nell'intervallo 2000-2500 cm^{-1} , dove si evidenziano i seguenti picchi:

- 2294 cm^{-1} : è la frequenza di stiramento del legame $\text{C}\equiv\text{N}$ dell'acetonitrile adsorbito su un sito acido di Brønsted della clinoptilolite. Ciò significa che il nitrile interagisce con il protone del gruppo -OH bridging
- 2264 cm^{-1} : è la frequenza di stiramento tipica dell'adsorbimento di acetonitrile sui silanoli terminali. Si forma un legame a idrogeno tra l'ossidrilico e l'azoto del nitrile, ma non c'è trasferimento di protone. Si può affermare che i silanoli terminali corrispondano a dei siti acidi di Brønsted molto deboli perché non protonano l'adsorbato, ma possono interagire tramite legami idrogeno. In alternativa, questo picco può corrispondere all'adsorbimento dell'acetonitrile sui siti acidi di Lewis. Per avere un'interpretazione più chiara bisogna condurre un'analisi ulteriore dell'evoluzione della banda relativa ai silanoli intorno a 3700 cm^{-1} [72]

- 2331 cm^{-1} : è la posizione della banda che deriva dalla vibrazione del legame $\text{C}\equiv\text{N}$ di acetonitrile che interagisce con i siti acidi di Lewis associati probabilmente ad alluminio tetraedrico del framework [73]
- 2362 cm^{-1} : frequenza rilevata solo nel campione clino 3-7, probabilmente non direttamente dovuto ad acetonitrile, ma ad una molecola contaminante o un residuo (ad es. CO_2)

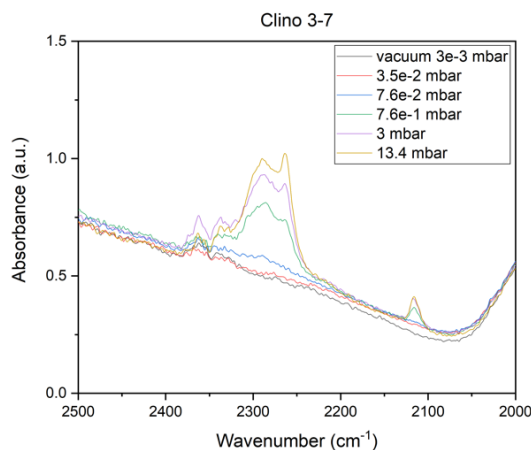


Figura 3.28: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di acetonitrile su clino 3-7 nella banda $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$

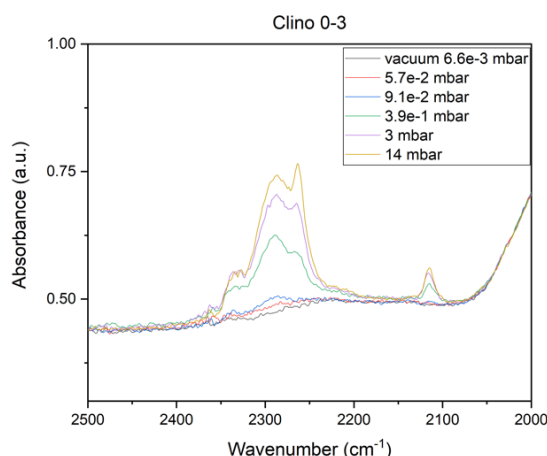


Figura 3.29: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di acetonitrile su clino 0-3 nella banda $2200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$

In accordo con le previsioni teoriche, a basse pressioni (P) si cominciano a popolare i siti più forti (Brønsted), a medie ed alte P , invece, compaiono le bande relative ai siti meno forti. Nella Figura 3.24 si analizza la banda a circa 3700 cm^{-1} per poter definire meglio il picco a 2264 cm^{-1} . Si è potuta svolgere l'analisi solo sul campione clino 0-3, probabilmente dovuto ad uno svolgimento migliore dei pretrattamenti; infatti, presenta un andamento meno frastagliato del campione clino 3-7.

Si osserva una decrescita del picco a 3746 cm^{-1} , relativo al gruppo dei silanoli terminali, confermando la presenza di legami tra questi ultimi e acetonitrile. Probabilmente il picco relativo all'adsorbimento sui siti acidi di Lewis non compare a causa di un alto rapporto Si/Al nella struttura del campione di clinoptilolite.

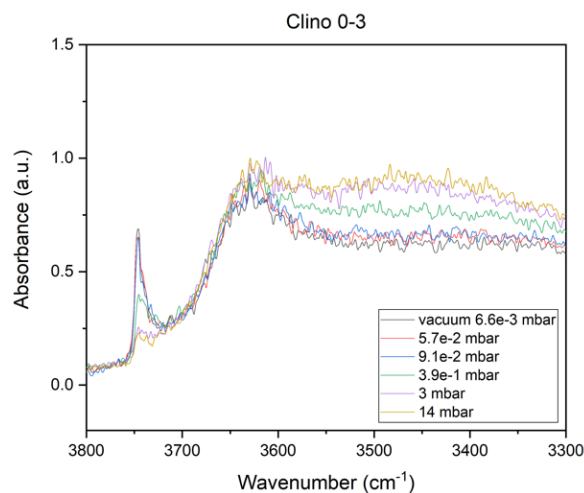


Figura 3.30: Evoluzione dello spettro FT-IR durante l'adsorbimento di acetonitrile su clino 0-3 nella banda 3300-3800 cm⁻¹

Successivamente si è condotta la fase di espansione, in cui si diminuendo la pressione fino ad ottenere il vuoto, si è indagato sull'entità delle forze dei legami formati durante lo step di adsorbimento dell'acetonitrile. Alla fine del procedimento, nello spettro FT-IR rimarranno solo i picchi relativi ai siti più forti e stabili.

Nella Figura 3.25 e 3.26 si osserva come al diminuire della pressione la banda relativa ai siti di Brønsted rimanga inalterata, confermando di essere i siti più forti e stabili. Al contrario, tutte le altre bande diminuiscono la loro intensità, attestando la minore forza dei legami coinvolti. Nella Figura 3.27 si evidenzia come, al diminuire della pressione, la banda relativa ai silanoli terminali aumenti la propria intensità. L'entità della forza di interazione tra questi ultimi e l'acetonitrile risulta piuttosto debole.

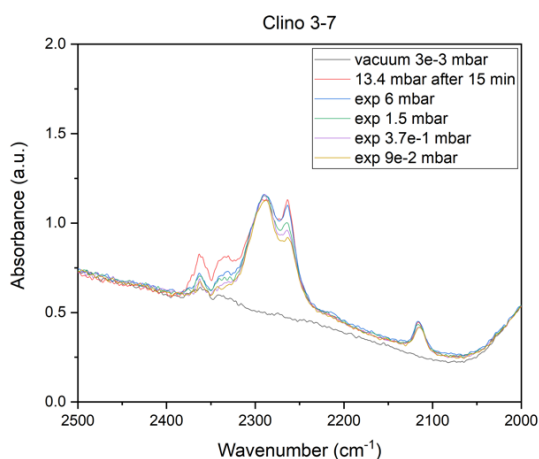


Figura 3.31: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 3-7 durante l'espansione nella regione 2000-2500 cm⁻¹

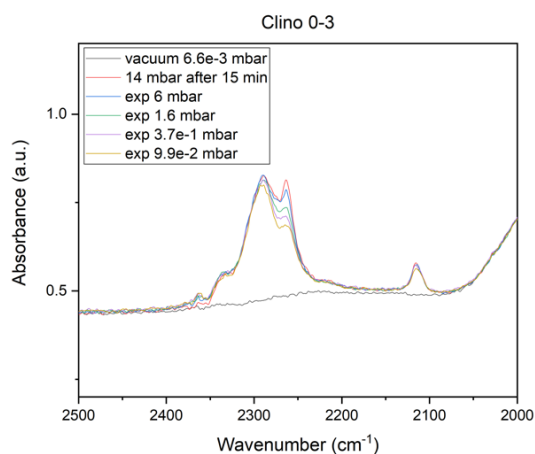


Figura 3.32: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 0-3 durante l'espansione nella regione 2000-2500 cm^{-1}

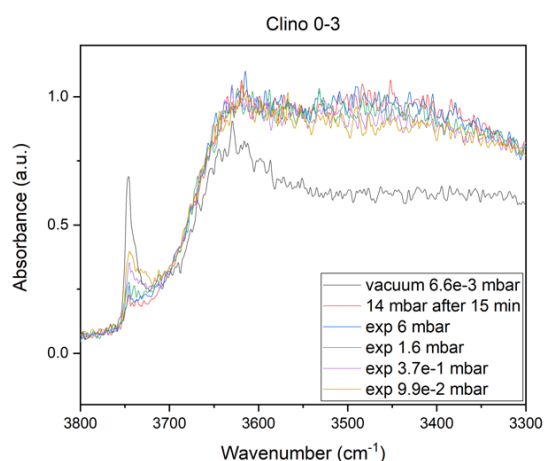


Figura 3.33: Evoluzione dello spettro FT-IR di clino 0-3 durante l'espansione nella regione 3300-3800 cm^{-1}

Raggiunta nuovamente una pressione prossima al vuoto, il campione è rimasto a riposo monitorando l'evoluzione dello spettro FT-IR nel tempo, come riportato nella Figura 3.28, 3.29 e 3.30, nella quale si evidenziano le interazioni più stabili, per le quali i relativi picchi non perdono intensità, mentre i siti deboli, come i silanoli terminali, perdono il nitrile con più facilità.

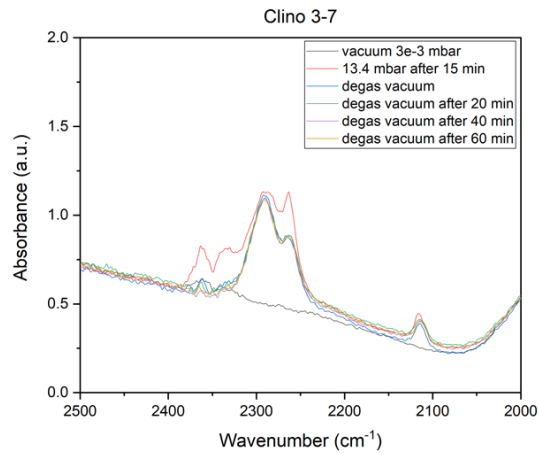


Figura 3.34: Spettri FT-IR di clino 3-7 nel tempo nella regione 2000-2500 cm⁻¹

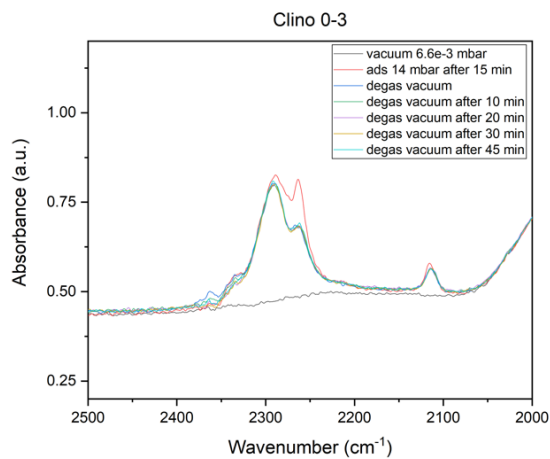


Figura 3.35: Spettri FT-IR di clino 0-3 nel tempo nella regione 2000-2500 cm⁻¹

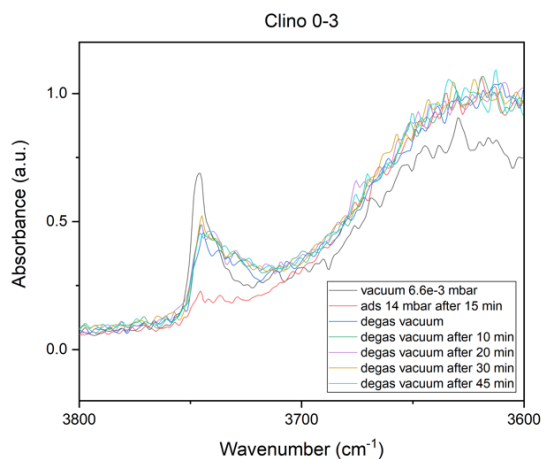


Figura 3.36: Spettro FT-IR di clino 0-3 nel tempo nella regione 3500-3800 cm⁻¹

In conclusione, l'indagine spettroscopica FT-IR condotta sui campioni di clinoptilolite ha permesso di delineare differenze sostanziali nelle proprietà superficiali dei due materiali. Le analisi condotte tramite le molecole sonda rivelano che il campione di clino 0-3 possiede

una maggiore concentrazione di siti acidi di Lewis e di siti di Brønsted più stabili, come evidenzia la persistenza delle bande caratteristiche anche in condizioni di vuoto spinto.

In particolare, l'incremento dell'intensità della banda relativa ai silanoli terminali (3745 cm^{-1}) durante il pretrattamento termico indica una migliore liberazione della superficie esterna nel campione clino 0-3, rendendo i siti attivi più disponibili per la successiva fase di funzionalizzazione con metalli di transizione. Al contrario, il campione clino 3-7, pur presentando proprietà strutturali analoghe, manifesta una minore stabilità dei complessi di adsorbimento e una densità di siti inferiori.

Pertanto, ai fini dell'abbattimento catalitico di N_2O , il campione clino 0-3 risulta il supporto più promettente, garantendo non solo una superiore dispersione delle specie attive, ma anche una configurazione dei siti superficiali ottimale per favorire l'adsorbimento del reagente e la successiva decomposizione [74].

3.2 Scelta del campione di clinoptilolite naturale

Dalle analisi svolte su entrambi i campioni di clinoptilolite naturale mediante diverse tecniche di caratterizzazione, si è scelto di utilizzare il campione clino 0-3 come supporto catalitico. Dall'analisi FT-IR si è compresa la migliore disposizione di siti attivi nel campione; inoltre, questi ultimi, risultano più disponibili alla funzionalizzazione con metalli di transizione. L'analisi BET ha confermato questa tendenza; infatti, clino 0-3 dispone di un'accessibilità facilitata della superficie e dei mesopori. Infine, dall'analisi EDX si mostra come il campione scelto presenti una composizione massica più omogenea, con un rapporto Si/Al quasi costante. Ciò permetterà una maggiore efficacia della dispersione della fase attiva e, di conseguenza, un'efficienza globale maggiore nell'abbattimento catalitico degli inquinanti.

3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

A questo punto del lavoro, si è svolta una caratterizzazione dei catalizzatori sintetizzati al fine di poter correlare la struttura microscopica del materiale con le sue performance macroscopiche.

3.3.1 Fisisorbimento di azoto a -196°C

Di seguito vengono riportati i risultati relativi alle analisi porosimetriche ottenute per i catalizzatori sottoposti all'analisi.

Nella Figura 3.37, 3.38 e 3.39 si mostrano le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei tre catalizzatori. Essi possiedono un andamento simile, classificabile secondo la nomenclatura IUPAC come isoterma di tipo IV. È presente un ciclo di isteresi in tutti i campioni, indicativo della presenza di mesoporosità [43].

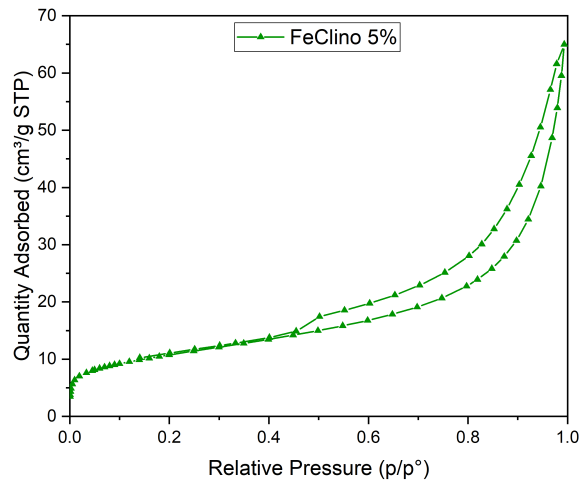


Figura 3.37: Isotherme di adsorbimento e desorbimento di FeClino 5% wt

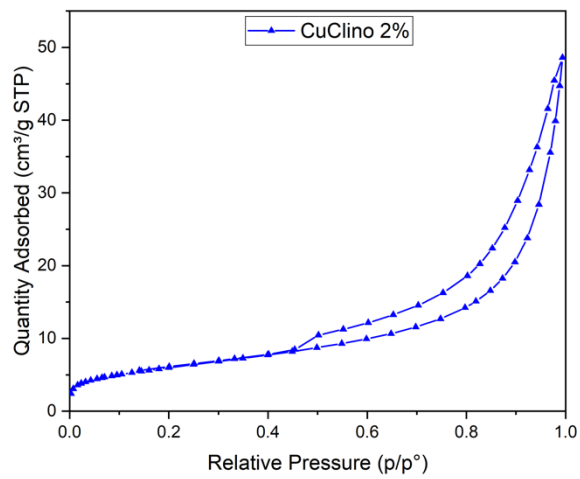


Figura 3.38: Isotherme di adsorbimento e desorbimento di CuClino 2% wt

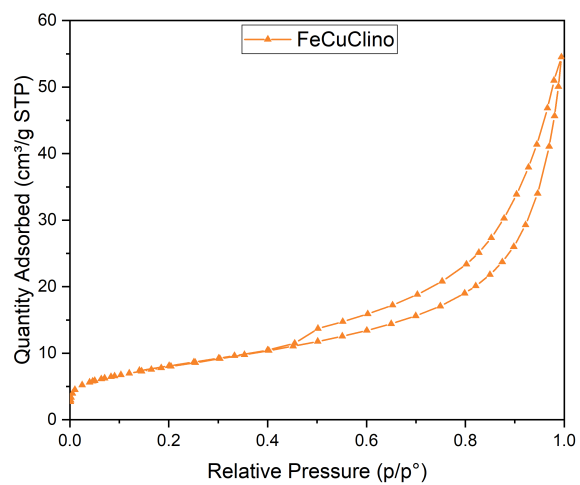


Figura 3.39: Isotherme di adsorbimento e desorbimento di FeCuClino 5%wt di Fe, 2%wt di Cu

Nella Tabella 3.5 sono riportati altri parametri fondamentali dei campioni ottenuti sempre durante la medesima analisi.

Tabella 3.5: area superficiale, volume totale dei pori e diametro dei pori dei catalizzatori

Campione	SSA [m²/g]	V_{TOTP} [cm³/g]	D_P [nm]
FeClino 5%	36,85	0,075	7,96
CuClino 2%	20,85	0,055	10,22
FeCuClino	27,81	0,064	8,88

In conclusione, sebbene la natura del supporto rimanga pressoché inalterata, la modifica metallica influenza quantitativamente le prestazioni:

- Il ferro potenzia la capacità di adsorbimento totale, aumentando l'area superficiale disponibile e creando probabilmente vuoti strutturali utili
- Il rame sembra invece ridurre leggermente l'accessibilità ai gas rispetto al ferro
- La combinazione di ferro e rame bilancia le caratteristiche dei singoli metalli [75]

3.3.2 Microscopia elettronica a scansione (FESEM)

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti durante l'analisi FESEM svolta sui diversi catalizzatori. Si sono ricavate delle immagini a scale nanometriche che evidenziano la morfologia dei diversi campioni.

Nella Figura 3.40 si osserva il campione FeClino sintetizzato tramite SCS. La struttura di base rimane la clinoptilolite, di cui si nota una certa rugosità superficiale che favorisce l'ancoraggio delle specie metalliche. Nelle immagini ad ingrandimento maggiore si notano dei piccoli cluster o nanoparticelle più chiari depositati sulle facce dei cristalli di zeolite. Dalle immagini sembra che il metodo di caricamento del metallo abbia mantenuto una buona distribuzione di esso sulla superficie [76].

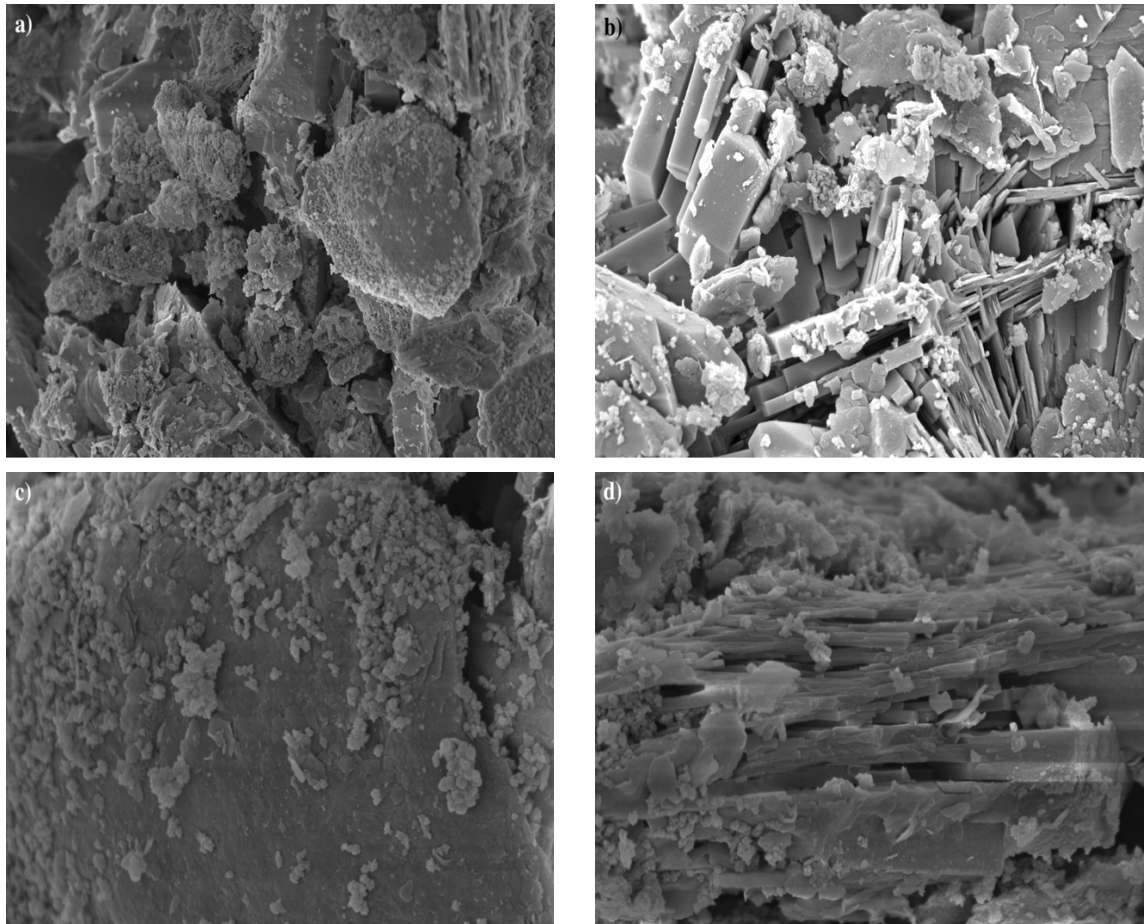
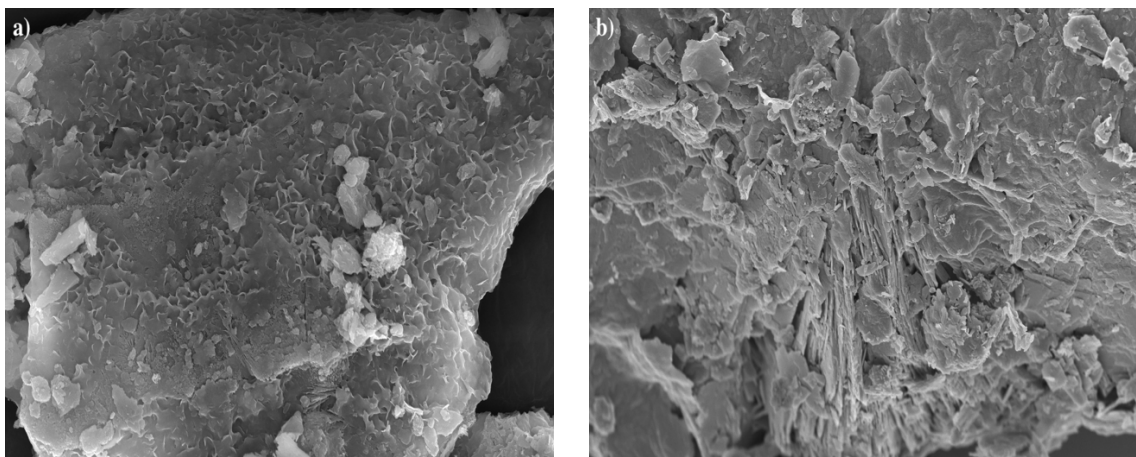


Figura 3.40: Immagini FESEM di FeClino 5% wt a diversi ingrandimenti a) 25kX, b) 50kX, c) 100kX, d) 100kX

Nella Figura 3.41 si osserva il campione CuClino sintetizzato tramite SCS. La clinoptilolite naturale si presenta con la sua tipica struttura lamellare e tubolare. Dalle immagini non si notano macro-particelle o cluster grossolani di rame, indicando che il metodo SCS ha favorito una buona dispersione. Salendo di ingrandimento, si iniziano a scorgere, invece, dei piccoli cluster di rame o ossido di rame ancorati ai siti attivi della clinoptilolite.



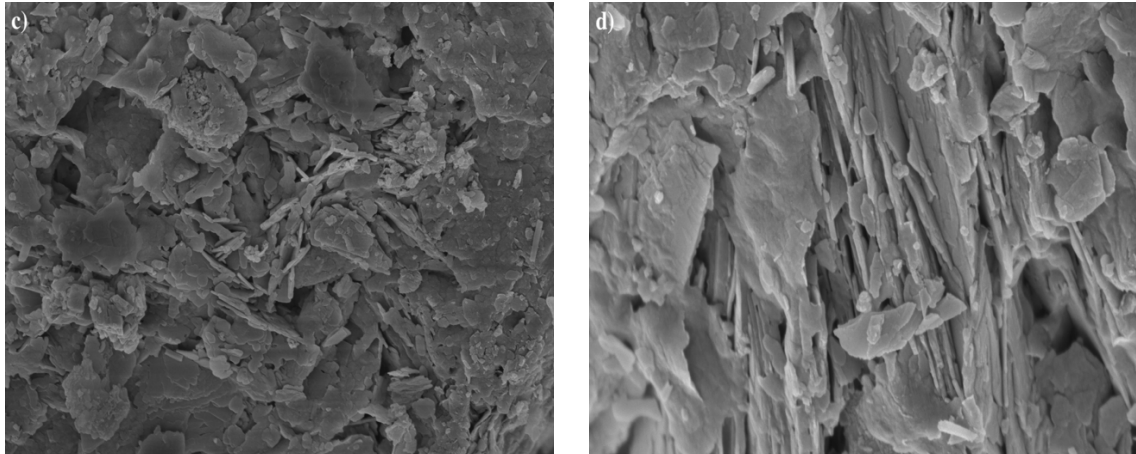
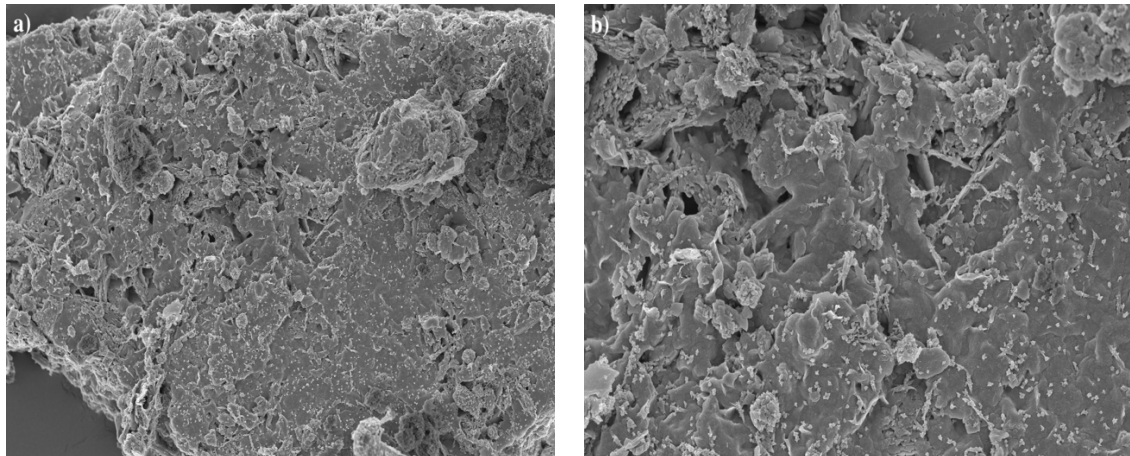


Figura 3.41: Immagini FESEM di CuClino 2% wt a diversi ingrandimenti a) 10kX, b) 25kX, c) 50kX, d) 100kX

Nella Figura 3.42 si osserva il campione FeCuClino sintetizzato tramite SCS. Nelle immagini 3.42a e 3.42b si distinguono chiaramente i cristalli tipici della clinoptilolite naturale. La superficie non appare perfettamente liscia, segno della presenza dei metalli che iniziano a rendersi visibili. Aumentando l'ingrandimento, si nota una densa popolazione di piccoli cluster brillanti; i metalli sembrano essere depositati in modo abbastanza omogeneo, ma con la tendenza a formare piccoli agglomerati sferoidali.



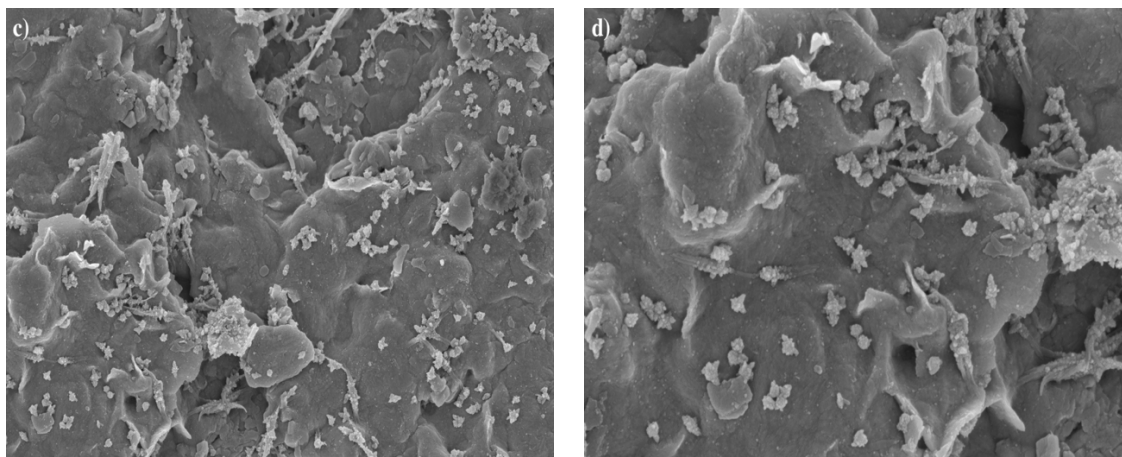


Figura 3.42: Immagini FESEM di FeCuClino con 5% wt di Fe e 2% wt di Cu a diversi ingrandimenti a) 10kX, b) 25kX, c) 50kX, d) 100kX

3.3.3 Analisi dispersiva energetica a raggi X (EDX)

È stata svolta anche un'analisi EDX sugli stessi catalizzatori in modo tale da poter confermare quanto osservato precedentemente dalle immagini ottenute tramite l'analisi FESEM.

Nella Figura 3.43 e 3.44 sono riportati i risultati ottenuti per il catalizzatore FeClino avente il 5% wt di ferro. Il carico di ferro attorno al 5% conferma che la deposizione è avvenuta con successo rispettando il target iniziale. Inoltre, dalle immagini spettroscopiche, il ferro sembra distribuito omogeneamente sulla superficie del campione. Non si notano grossi agglomerati o cluster, suggerendo che la sintesi SCS ha permesso una dispersione uniforme.

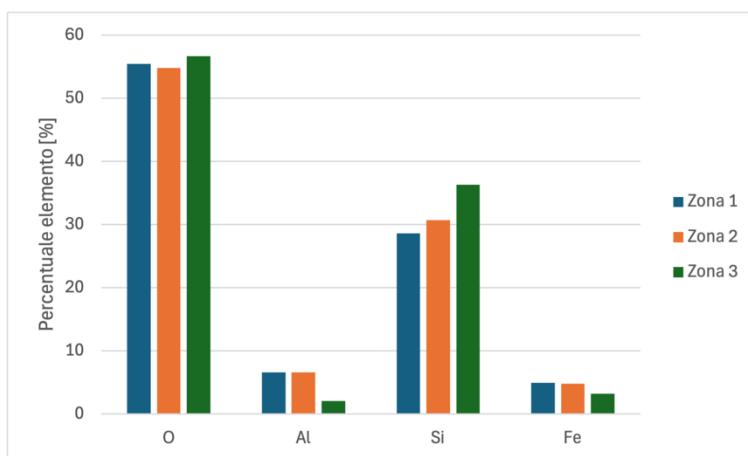


Figura 3.43: Composizione FeClino 5% wt in più zone tramite analisi EDX

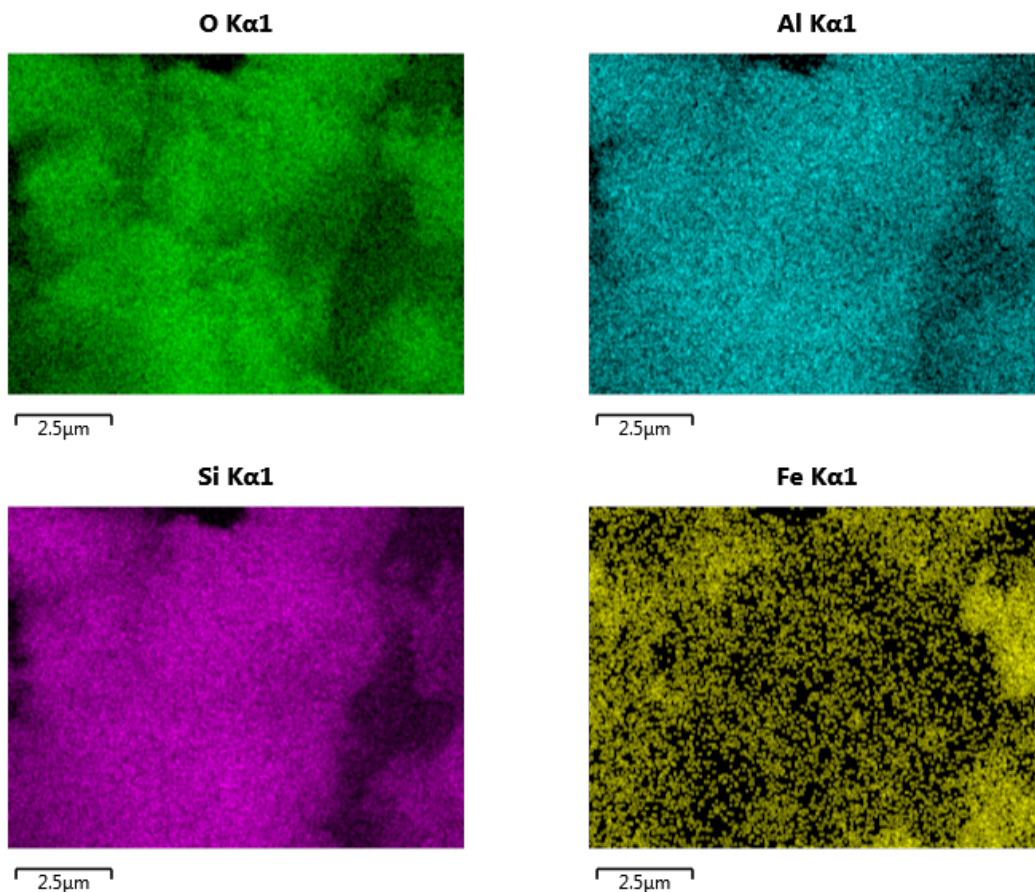


Figura 3.44: Risultati EDX del catalizzatore FeClino 5% wt

Nella Figura 3.45 e 3.46 sono riportati i risultati ottenuti per il catalizzatore CuClino avente il 2% di rame. Il carico di rame sembra depositato in modo abbastanza omogeneo sulla superficie del solido, corrispondente al 2% in peso desiderato. Ciò viene confermato anche dalle mappe elementari, che non mostrano grandi agglomerati o cluster isolati. Il campione appare quindi ben preparato, senza alterazioni alla struttura macroscopica della clinoptilolite e senza creare segregazioni evidenti.

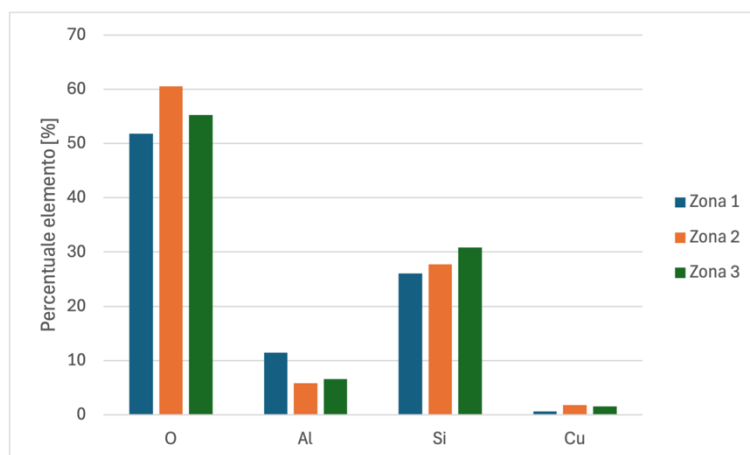


Figura 3.45: Composizione CuClino 2% wt in più zone tramite analisi EDX

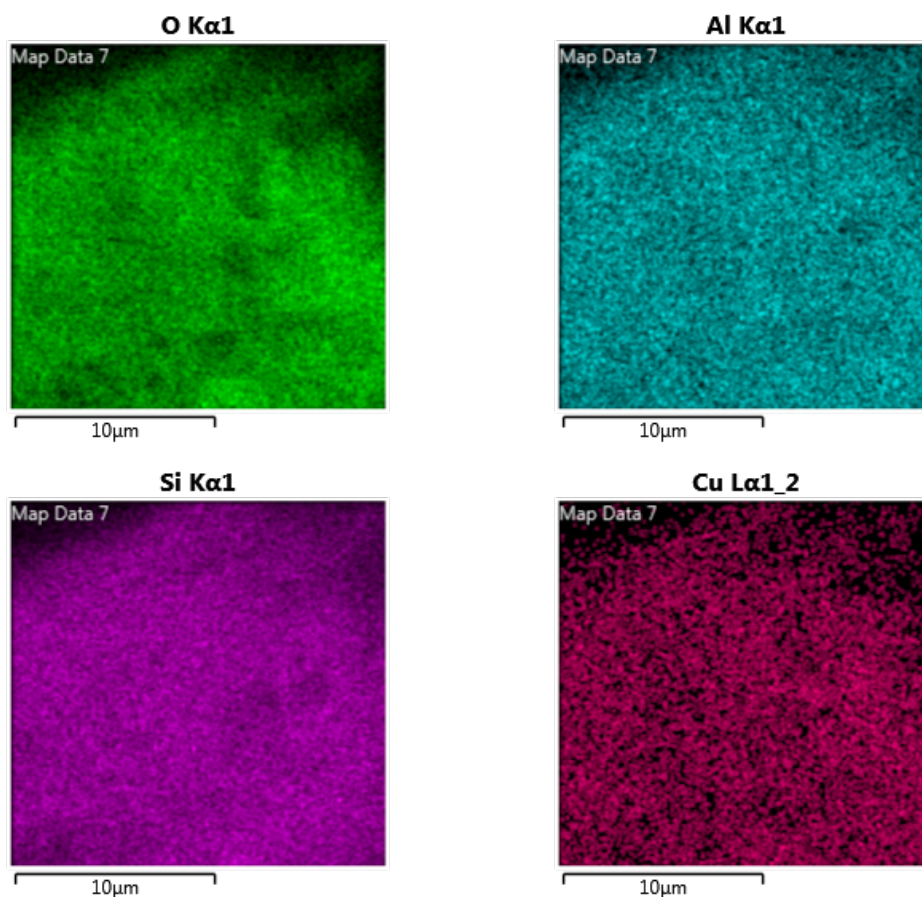


Figura 3.46: Risultati EDX del catalizzatore CuClino 2% wt

Nella Figura 3.47 e 3.48 sono riportati i risultati ottenuti per il catalizzatore FeCuClino, avente il 5% in peso di ferro e il 2% in peso di rame. Osservando l'istogramma si nota come il campione non sia perfettamente omogeneo; in particolare, in alcune zone la percentuale in peso dei metalli è prossima a quella desiderata, in altre, invece, sembra esserci un arricchimento o una riduzione del carico rispetto alla media. Questo comportamento può essere giustificato dalla velocità e violenza dal punto di vista termico della tecnica SCS utilizzata nella sintesi. Durante la combustione, la formazione rapida di gas può spingere i precursori metallici verso l'esterno o concentrarli in piccoli interstizi della clinoptilolite, creando zone più ricche o povere di metalli. Dalle mappe elementali, invece, la distribuzione appare omogenea [77].

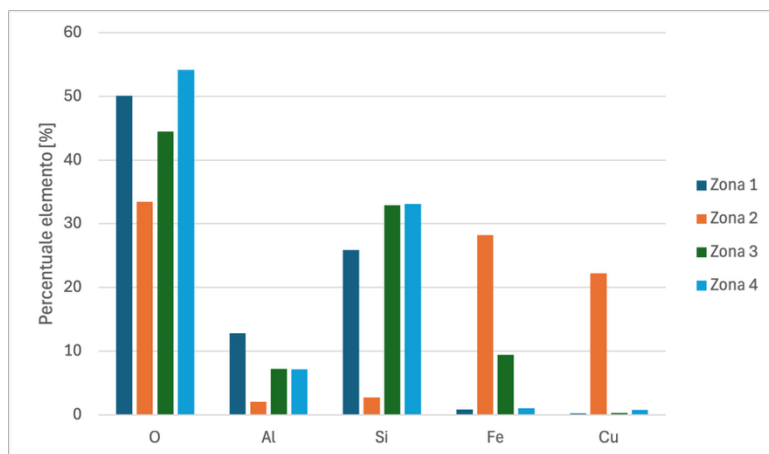
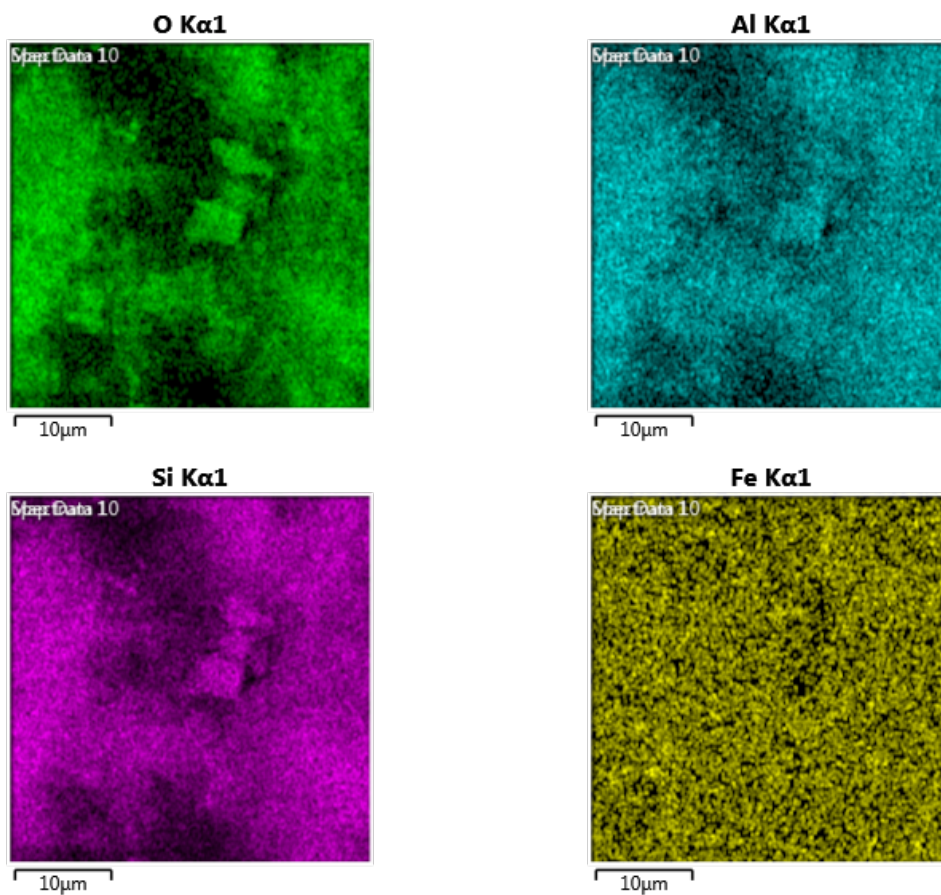


Figura 3.47: Composizione FeCuClino 5% Fe e 2% Cu in più zone tramite analisi EDX



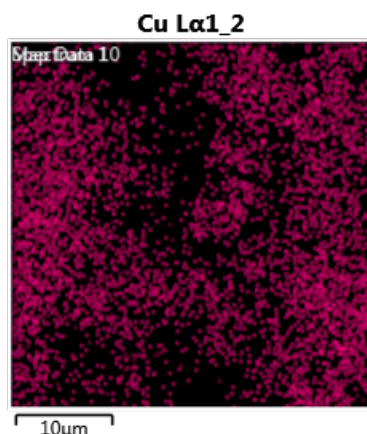


Figura 3.48: Risultati EDX del catalizzatore FeCuClino 5% Fe e 2% Cu

In conclusione, nella Tabella 3, vengono riportate le composizioni massiche percentuali dei tre catalizzatori, ottenute mediando, per ogni elemento, la composizione delle diverse zone di analisi.

Tabella 3.6: Composizioni medie massiche dei catalizzatori

	FeClino	CuClino	FeCuClino
Elemento	Wt%	Wt%	Wt%
O	55,6	55,9	45,6
Na	0,6	1,8	3,3
Mg	0,6	0,6	0,7
Al	5,1	8,0	7,3
Si	31,9	28,2	23,7
K	1,0	1,5	1,5
Ca	0,8	2,0	2,2
Ti	0,1	0,1	0,2
Fe	4,3	0,9	9,9
Cu	0,0	1,3	5,9
Total:	100	100	100

3.3.4 Diffrazione dei raggi X (XRD)

I risultati relativi all'analisi XRD svolta sui diversi catalizzatori sono riportati nella Figura 3.49, 3.50 e 3.51.

L'indagine XRD condotta sui campioni FeClino, CuClino e FeCuClino ha permesso di trarre conclusioni rilevanti sulla stabilità strutturale del supporto e lo stato fisico delle fasi metalliche depositate. Il confronto diretto tra i diffrattogrammi rivela che la struttura cristallina della clinoptilolite naturale non ha subito degradazioni o trasformazioni di fase a seguito della sintesi SCS. La persistenza dei picchi caratteristici del supporto, la cui intensità

e ampiezza risulta pressoché invariata, conferma che l'integrità del network è stata preservata [78].

Un dato di particolare rilievo risulta l'assenza di riflessi supplementari attribuibili a fasi cristalline di ossidi di ferro o di rame. Considerando che il carico metallo raggiunge il 5% wt per il ferro e il 2% wt per il rame, tale evidenza non indica l'assenza dei metalli, ma la loro elevata dispersione superficiale. La mancata presenza di questi picchi suggerisce che le specie metalliche siano presenti sotto forma di cluster nanometrici con dimensioni inferiori al limite di rilevabilità della tecnica XRD [79].

Il comportamento del campione bimetallico FeCuClino dimostra inoltre la compatibilità dei due precursori, i quali coesistono sul supporto senza indurre fenomeni di agglomerazioni rilevabili [78].

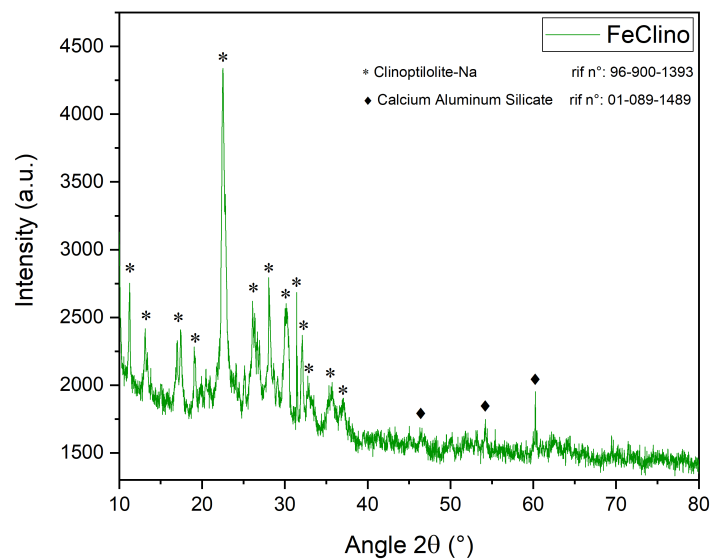


Figura 3.49: Diffattogramma FeClino con 5% wt

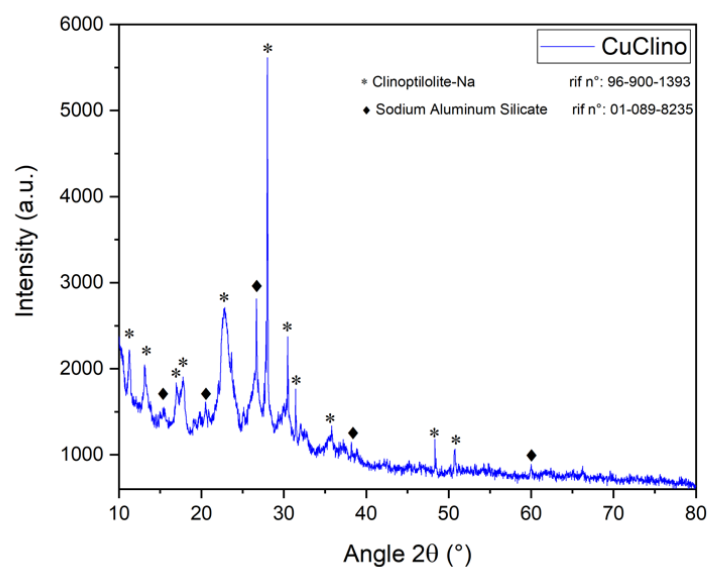


Figura 3.50: Diffattogramma CuClino con 2% wt

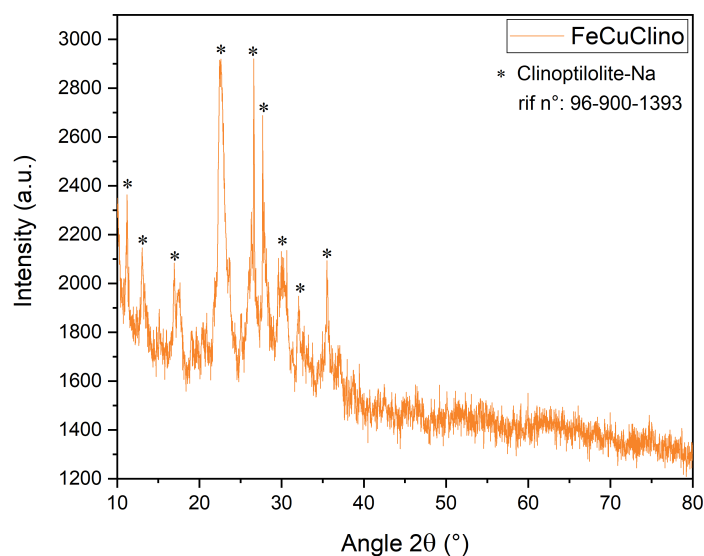


Figura 3.51: Diffratogramma FeCuClino con 5% wt Fe e 2% wt Cu

3.3.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

L'impiego della tecnica XPS risulta determinante per la caratterizzazione di questi catalizzatori grazie alla sua elevata sensibilità superficiale (limitata ai primi 5-10 nm del campione). Questa caratteristica combacia perfettamente con i campioni in esame, poiché il ferro e il rame non sono costituenti del framework cristallino della clinoptilolite, come dimostrato durante l'analisi XRD, ma essi si localizzano prevalentemente sulla superficie e nei canali accessibili del supporto. Dalla deconvoluzione degli spettri ottenuti, si possono trarre informazioni sulle specie presenti sulla superficie del campione [80].

La deconvoluzione dello spettro O1s dell'ossigeno permette la distinzione tra le componenti O_{α} e O_{β} . La prima rappresenta l'ossigeno del reticolo cristallino ed è solitamente centrata ad energie di legame più basse, tra 529.5 e 530.5 eV. La componente O_{β} è associata a specie di ossigeno superficiale meno coordinate o più attive. È situata ad energie di legame più alte, solitamente tra 531 e 532.5 eV. Nei campioni analizzati, questa componente si potrebbe riferire ai gruppi ossidrilici, come i silanoli, oppure alle specie chemisorbite [81], [82].

Il rapporto tra le due componenti è spesso usato come indicatore della reattività superficiale: più è alto, maggiore è la presenza di siti attivi o difetti superficiali pronti ad interagire con altre molecole. Per ogni campione analizzato, il rapporto è stato calcolato mediante l'equazione (3.1) [83].

$$R = \frac{O_b}{O_a} = \frac{OH^-}{O^{2-}} \quad (3.1)$$

Nella figura 3.53, 3.54 e 3.55 sono riportate le deconvoluzioni dell'orbitale O1s svolte nei diversi campioni. Nel catalizzatore FeClino si osserva la componente O_{β} più rilevante, indicando quindi che una parte del ferro si è depositata formando composti ossidati sulla superficie della clinoptilolite. Nel campione CuClino la maggior parte del segnale dell'ossigeno proviene dai gruppi idrossilici della clinoptilolite e del rame altamente disperso. La scarsa intensità di O_{α} suggerisce che il rame non stia formando grossi cluster

di CuO nel bulk, ma sia probabilmente presente come specie isolate o cluster molto piccoli coordinati ai siti di scambio della zeolite. Nel catalizzatore FeCuClino, la componente O_{α} è più pronunciata rispetto al campione con solo rame, confermando che la presenza del ferro tende a formare fasi ossidiche. La presenza di entrambi i metalli sembra aumentare la densità di specie ossigenate superficiali ed è solitamente indice di una maggiore attività catalitica dovuta all'interazione tra ferro e rame [84].

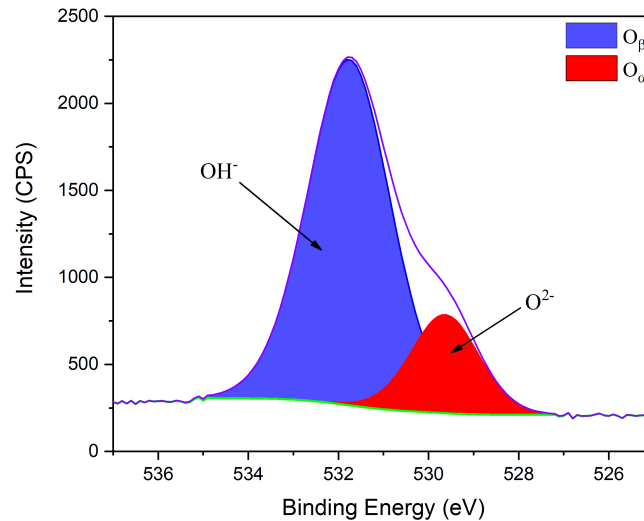


Figura 3.52: Spettro O1s di FeClino

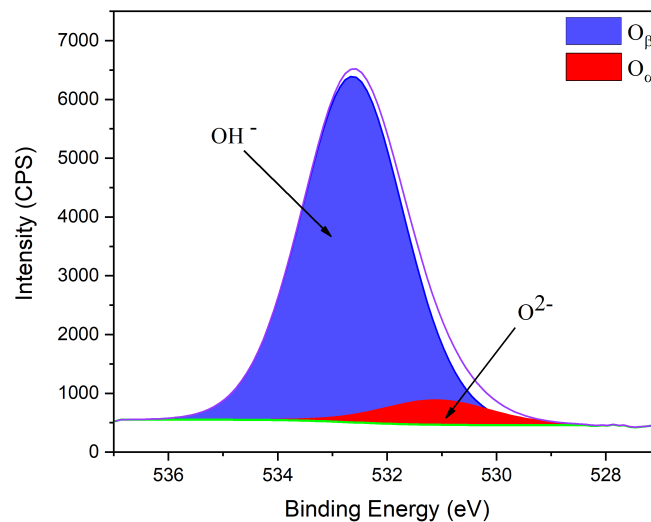


Figura 3.53: Spettro O1s di CuClino

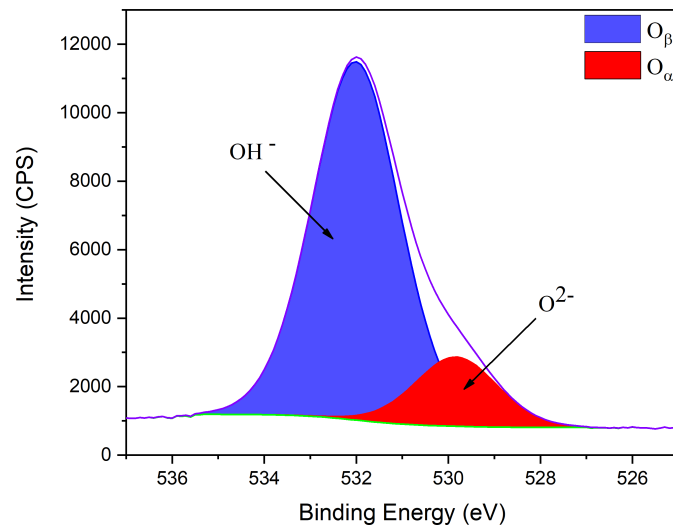


Figura 3.54: Spettro O1s di FeCuClino

Nella Tabella sono riportati i valori ottenuti tramite l'equazione (3.1).

Tabella 3.7: Calcolo parametro R dall'orbitale O1s

Campione	O_β [%]	O_α [%]	R
FeClino	81,2	18,8	4,3
CuClino	93,0	7,0	13,3
FeCuClino	84,6	15,4	5,5

La deconvoluzione dello spettro Fe 2p, per i campioni FeClino e FeCuClino, evidenzia la presenza di sei componenti, come mostrato nella Figura 3.55 e 3.56. Innanzitutto, si nota come ogni stato chimico del ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) non generi un solo picco, ma un doppietto dovuto alla separazione dei livelli energetici, rispettivamente Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} [81], [85].

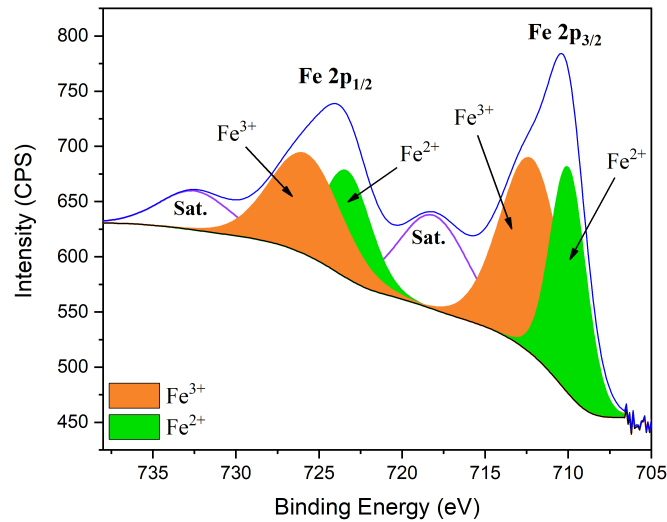


Figura 3.55: Deconvoluzione dei picchi del ferro nell'orbitale Fe 2p di FeClino

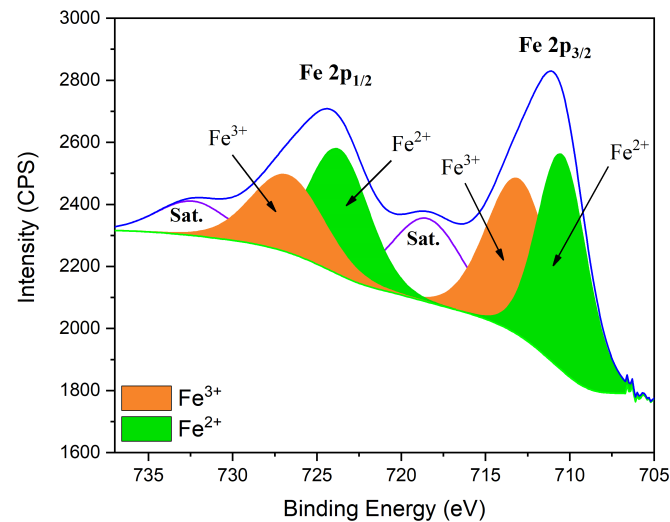


Figura 3.56: Deconvoluzione dei picchi del ferro nell'orbitale Fe 2p di FeCuClino

Dalla deconvoluzione dei picchi del ferro si sono ottenute le percentuali atomiche di Fe^{2+} e Fe^{3+} , riportate nella Tabella 3.8. Si nota come la presenza del rame nel campione FeCuClino, influenzi la dispersione e lo stato di ossidazione del ferro, favorendo una maggiore presenza di Fe^{2+} .

Tabella 3.8: Percentuali atomiche delle specie di ferro

Campione	Fe2+ [%]	Fe3+ [%]	Satellite [%]	Fe2+/Fe3+
FeClino	31,15	46,27	22,58	0,67
FeCuClino	42,87	37,07	20,07	1,16

Dall'analisi dell'orbitale Cu 2p si possono determinare e quantificare le specie atomiche rame, rispettivamente Cu⁰ e Cu²⁺, grazie ai satelliti di shake-up. Si possono utilizzare l'equazione (3.2) e l'equazione (3.3) per ottenere le frazioni delle due specie [86].

$$\% Cu^0 = \frac{A - \left(\frac{A1_s}{B_s}\right) * B}{A + B} * 100 \quad (3.2)$$

$$\% Cu^{2+} = \frac{B * \left(1 + \frac{A1_s}{B_s}\right)}{A + B} * 100 \quad (3.3)$$

Dove A è l'area del picco principale nello spettro, B è l'area del satellite di shake-up ed il rapporto A_{1s}/B_s è un parametro tabulato che, in questo caso, assume il valore di 1,57 [86].

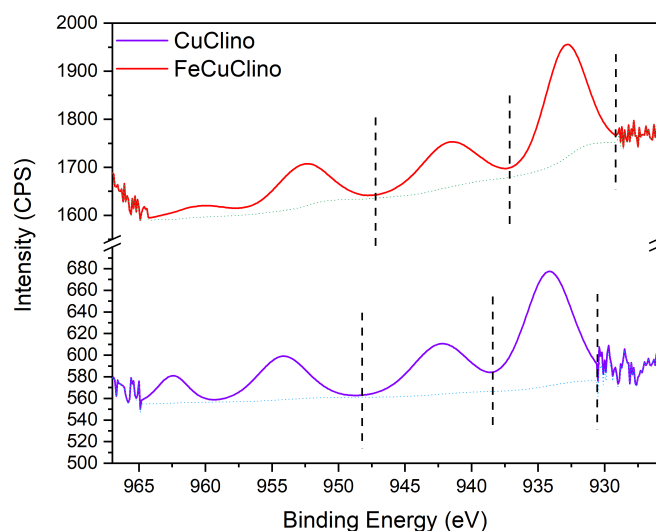


Figura 3.57: Spettro dell'orbitale Cu 2p in cui si sono evidenziate le due aree necessarie al calcolo delle specie atomiche di Cu

Nella Tabella 3.9 sono riportati i risultati che evidenziano che la specie dominante del rame è Cu(II), mentre la specie metallica risulta presente in minori quantità.

Tabella 3.9: Risultati per lo spettro Cu 2p per i campioni CuClino e FeCuClino

Campione	Area A	Area B	Cu(0) [%]	Cu(II) [%]
CuClino	462,9	242,9	11,6	88,4
FeCuClino	881,8	487,3	8,5	91,5

Dall'analisi dell'orbitale Cu LMM è possibile determinare la valenza del rame sulla superficie del materiale. Il picco si presenta solitamente ad energie cinetiche comprese tra 915 e 920 eV. In base alla posizione del picco, la sua energia cinetica rivela la specie del rame. In particolare, 916.5 nel caso di Cu₂O, 917.8 per CuO e 918.4 per Cu metallico [87].

Nella Figura 3.58 si evince che, per entrambi i campioni analizzati, il picco si avvicina a 917.8, confermando che la specie Cu²⁺ è presente maggiormente nella superficie, come evidenziato dall'analisi dell'orbitale Cu 2p.

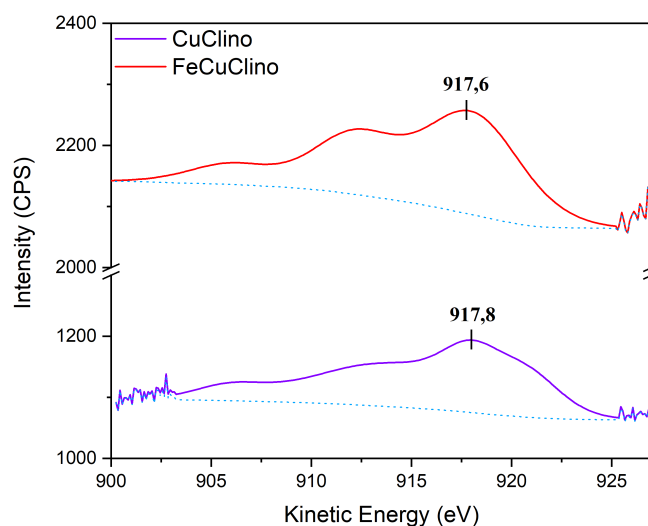


Figura 3.58: Spettri Cu LMM dei campioni CuClino e FeCuClino

3.4 Test catalitici

I catalizzatori sono stati sottoposti a prove sperimentali finalizzate a valutare le loro prestazioni nell'abbattimento dell'inquinante N₂O. A tal fine è stata adottata una concentrazione iniziale di protossido di azoto pari a 1000 ppm, in linea con le condizioni operative comunemente riportate nella letteratura scientifica di riferimento [88], [89]. Nella Tabella 3.10 sono riportate le condizioni di test.

Tabella 3.10: Condizioni operative di test

massa cat. [mg]	Portata entrante [mL/min]	N ₂ O _{in} [ppm]	T _{operativa} [°C]
100	50	1000	300-800

3.4.1 Test attività clinoptilolite naturale

In una prima fase è stata testata l'attività del materiale naturale, in seguito impiegato come supporto catalitico, al fine di valutarne le prestazioni. Ciò ha stabilito un riferimento

sperimentale per il successivo confronto con gli altri catalizzatori sintetizzati, permettendo così di poter evidenziare eventuali miglioramenti nelle prestazioni catalitiche.

Nella Figura 3.59 si osserva come la clinoptilolite naturale, senza aver subito alcun tipo di trattamento, abbia una propria attività catalitica, sebbene a temperatura molto elevate. È stato effettuato anche un test in bianco per verificare se, ad alte temperature, la reazione avvenisse spontaneamente, indipendentemente dalla presenza del catalizzatore. Si osserva come il profilo di conversione rimanga pressoché piatto per l'intera durata del test, rilevando un massimo a 800°C corrispondente a circa il 4% di conversione di N₂O.

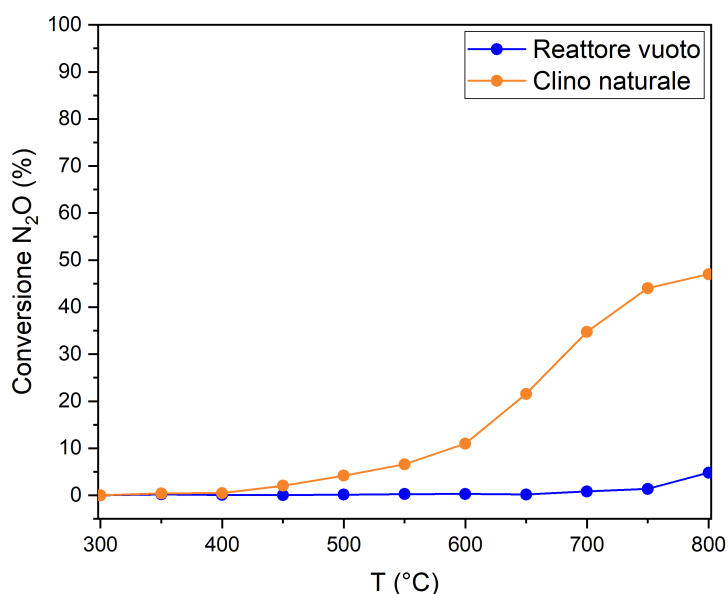


Figura 3.59: Test attività clinoptilolite naturale

3.4.2 Ricerca carico ottimale di ferro

Al fine di individuare il carico di ferro più efficace per la decomposizione di N₂O, sono stati sintetizzati diversi catalizzatori supportati su clinoptilolite. La ricerca è stata svolta variando il carico metallico, espresso come percentuale in massa di ferro, così da poterlo correlare con le proprietà chimico-fisiche e la reattività del sistema. Lo scopo principale risulta massimizzare le prestazioni di abbattimento di protossido di azoto.

Si sono sempre utilizzate le condizioni operative riportate nella Tabella 3.10. I risultati dei test di attività dei vari catalizzatori sono riportati nella Figura 3.60. I profili di conversione in funzione della temperatura mostrano un'attività trascurabile al di sotto dei 500°C per poi crescere esponenzialmente.

Si osserva un netto miglioramento delle prestazioni passando dal 2% al 5% di carico. Il campione FeClino 2% presenta una temperatura di semiconversione (T_{50}) notevolmente superiore (646°C) rispetto agli altri due campioni, come mostrato nella Tabella 3.11, indicando una minore densità di siti attivi o una loro minore accessibilità. I campioni con carico al 5% e al 10% mostrano profili di conversione quasi sovrapponibili, raggiungendo la conversione completa a 700°C. Sebbene FeClino 5% sia leggermente migliore nelle prestazioni nell'intervallo 500-600°C, la differenza rimane contenuta.

L'obiettivo dei test catalitici risulta individuare il carico ottimale considerando che il catalizzatore deriva da un processo di economia circolare: la clinoptilolite viene utilizzata inizialmente come adsorbente per la rimozione di cationi metallici, come il ferro, da acque reflue. La similitudine tra le prestazioni del 5% e del 10% è un risultato estremamente favorevole per l'applicazione reale e presenta i seguenti vantaggi:

- Il controllo stechiometrico sul carico finale è difficile da ottenere, considerando che il deposito del metallo sul supporto avviene durante il trattamento delle acque. Sapere che il catalizzatore mantiene un'efficienza ottimale in un ampio range di carichi rende il processo meno sensibile alle fluttuazioni operative della fase di adsorbimento
- L'impossibilità di raggiungere carichi eccessivamente elevati a causa della capacità di scambio ionico della clinoptilolite non rappresenta un limite tecnologico, poiché l'ottimizzazione prestazionale viene raggiunta già a carichi intermedi

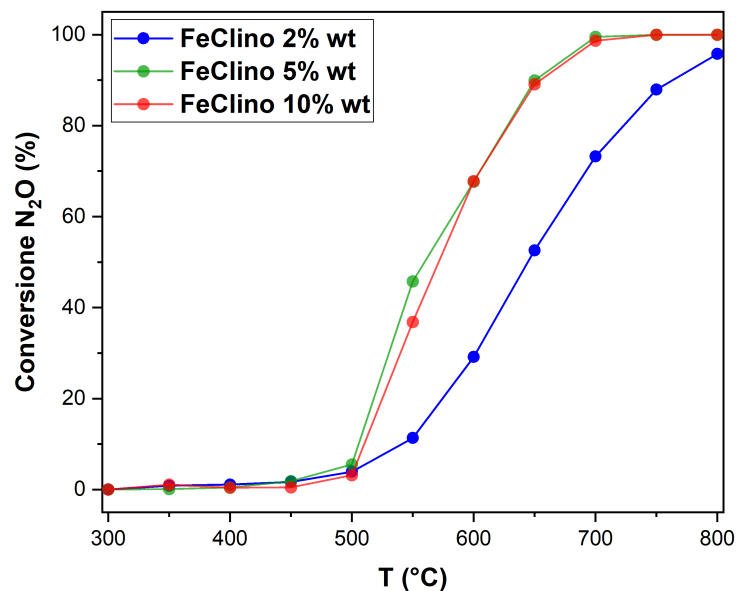


Figura 3.60: Test attività FeClino a diversi carichi di ferro

Tabella 3.11: Temperature di conversione dei test catalitici di FeClino

Campione	T ₁₀ [°C]	T ₅₀ [°C]	T ₉₀ [%]
FeClino 2% wt	544	646	764
FeClino 5% wt	506	559	648
FeClino 10% wt	511	572	654

3.4.3 Test attività clinoptilolite modificata con ferro e rame

Al fine di confrontare le prestazioni catalitiche del campione precedentemente identificato come ottimale (FeClino 5%), in questa fase sperimentale si sono sintetizzati catalizzatori bimetallici e monometallici alternativi. Nello specifico, lo studio si è focalizzato sull'introduzione del rame, procedendo alla sintesi di due nuovi catalizzatori:

- Catalizzatore monometallico a base di rame, con un carico pari al 2% in massa. Il carico è stato deciso in accordo con la letteratura, siccome molti studi evidenziano questa quantità come ottimale [89], [90]
- Catalizzatore bimetallico ferro-rame, preparato mantenendo il loading ottimale di ferro (5% wt) e di rame (2%)

È stato deciso di effettuare questo approfondimento per investigare l'esistenza di eventuali effetti sinergici derivanti dall'interazione tra i due metalli di transizione.

Nella Figura 3.61 sono riportati i test catalitici dei catalizzatori mono- o bi-metallici con ferro e rame. L'introduzione di Cu come secondo metallo nel catalizzatore determina un incremento nelle prestazioni catalitiche rispetto ai singoli sistemi monometallici, confermando l'esistenza di un effetto sinergico tra le specie attive. CuClino 2%, invece, presenta una T_{50} di 633 °C, come mostrato nella Tabella 3.12, risultando il catalizzatore meno efficace.

Il catalizzatore bimetallico sposta la curva di conversione verso temperature più basse, superando le prestazioni di entrambi i precursori. La sinergia è evidente soprattutto nell'intervallo 450-600 °C. A 500 °C, mentre i catalizzatori monometallici sono pressoché inattivi, il sistema bimetallico mostra già i primi segni di conversione significativa. In generale, osservando le temperature di conversione nella Tabella 3.12, FeCuClino registra temperature inferiori rispetto ai catalizzatori monometallici, confermando la migliore efficienza di abbattimento di N_2O .

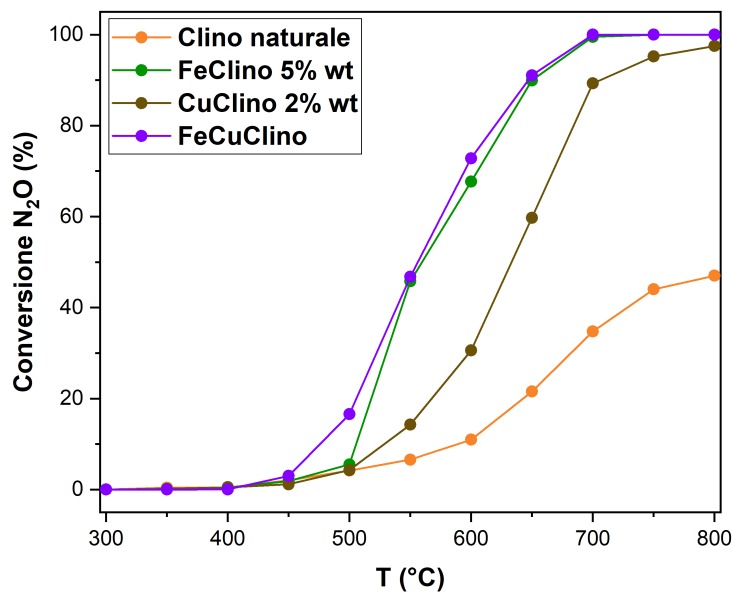


Figura 3.61: Test attività dei catalizzatori mono- o bi-metallici con Fe e Cu

Tabella 3.12: Temperature di conversione dei catalizzatori mono- o bi-metallici con Fe e Cu

Campione	T ₁₀ [°C]	T ₅₀ [°C]	T ₉₀ [°C]
FeClino 5% wt	506	559	648
CuClino 2% wt	529	633	705
FeCuClino	477	555	646

Per poter confrontare le proprietà cinetiche dei campioni, senza considerare le loro variabili fisiche, come l'area superficiale o la massa di catalizzatore usata nei test, sono state calcolate le velocità di reazione intrinseche. Questo parametro permette di effettuare un confronto oggettivo tra i diversi sistemi catalitici, indipendentemente dalle loro proprietà morfologiche macroscopiche. Il calcolo è stato eseguito utilizzando l'equazione (3.4) e (3.5).

$$r = \frac{F * X}{W} \quad (3.4)$$

$$r = \frac{F * X}{S} \quad (3.5)$$

Dove F è la portata di N₂O entrante nel reattore, X è la conversione ad una specifica temperatura, W è la massa del catalizzatore e S l'area superficiale specifica.

Nella Tabella 3.13 sono riportate le velocità intrinseche di reazione dei vari catalizzatori. I dati cinetici confermano che la sinergia tra ferro e rame non migliora solo le prestazioni macroscopiche del sistema, ma ne aumenta l'attività intrinseca. Il catalizzatore FeCuClino si distingue come il sistema più attivo sia per unità di massa che di superficie, validando l'efficacia della sinergia bimetallica per l'abbattimento di N₂O su supporti naturali.

In particolare, nonostante il carico metallico sia maggiore nel catalizzatore bimetallico, l'incremento di velocità non è lineare, ma sinergico. La velocità di FeCuClino non deriva semplicemente dalla somma delle velocità dei catalizzatori monometallici, ma genera una nuova dinamica di reazione molto più rapida. Inoltre, nonostante FeCuClino abbia un'area superficiale intermedia rispetto ai due monometallici, la sua velocità specifica per unità di superficie rimane la più elevata. Questo dimostra che la sinergia tra ferro e rame crea siti attivi intrinsecamente più attivi nel decomporre la molecola di N₂O, indipendentemente dalla superficie disponibile.

Tabella 3.13: Velocità intrinseche di reazione per l'abbattimento di N₂O a 500°C

Campione	S _{BET} [m ² /g]	Massa _{cat} [g]	Conversione N ₂ O [%]	μmol/(g*s)	μmol/(m ² *s)
FeClino 5%	36,9	0,1	5,5	7,24E-03	1,96E-04
CuClino 2%	20,9	0,1	4,3	5,60E-03	2,69E-04
FeCuClino	27,8	0,1	16,6	2,34E-02	8,40E-04

3.4.4 Time on Stream Test (TOS)

Il test di Time on Stream è fondamentale per capire il tempo al quale un catalizzatore riesce a garantire una performance standard, in questo caso in termini di conversione di N_2O . I motivi principali per cui si esegue sono la valutazione della stabilità dei siti attivi sotto stress termico e chimico e l'ottimizzazione dei cicli di rigenerazione del catalizzatore.

Una ulteriore motivazione risulta la possibilità di osservare degli andamenti oscillanti, riportati nella Figura 3., durante la reazione di decomposizione di N_2O , come accade nel caso si utilizzino zeoliti sintetiche ZSM5 cariche di rame [91].

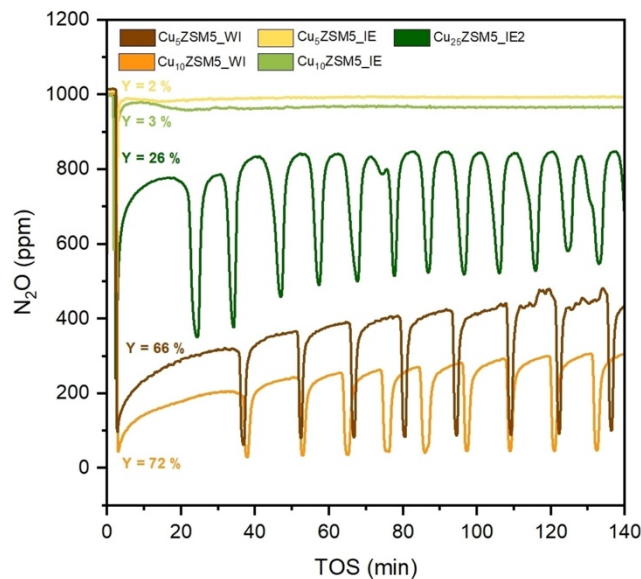


Figura 3.62: Comportamento oscillatorio di Cu-ZSM5 riscontrato durante l'abbattimento di N_2O a 400°C [91]

Si è scelto di testare per prima la clinoptilolite naturale per verificare se la conversione osservata durante il test di attività rimanesse costante o meno nel tempo. In questo modo, si riesce a capire se la struttura collassa o degrada alle temperature di reazione.

Nella Figura 3.63 viene analizzato il comportamento del campione naturale. Inizialmente, si osserva un calo della concentrazione di N_2O dettato dal fatto che la clinoptilolite, essendo un materiale poroso, sta adsorbendo le molecole di protossido di azoto nelle sue cavità. Raggiunta la saturazione del materiale, la concentrazione di N_2O ricomincia ad aumentare. Di conseguenza, la clinoptilolite risulta un supporto inerte che si limita ad adsorbire il gas temporaneamente.

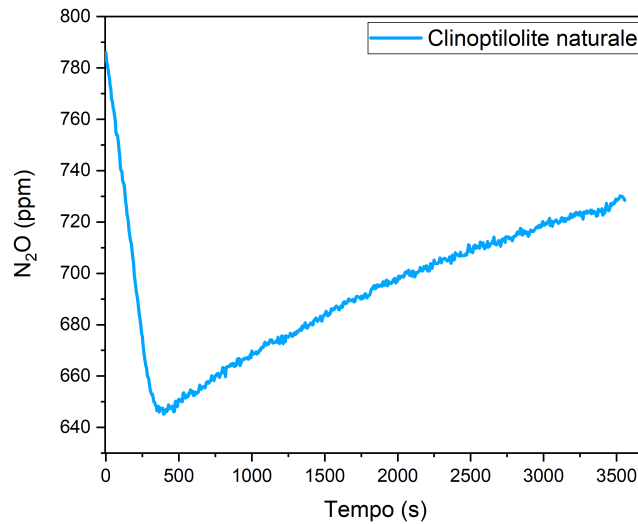


Figura 3.63: TOS del campione di clinoptilolite naturale a 750°C

Nella Figura 3.64 viene mostrato cosa accade con il deposito dei metalli sul supporto di clinoptilolite. Tutti i campioni si stabilizzano su livelli diversi. CuClino risulta il catalizzatore meno efficace, mentre FeClino risulta migliore del rame, ma mostra una pendenza leggermente positiva, segno di una disattivazione lenta o di una instabilità dei siti di ferro. Il campione bimetallico risulta il migliore perché, oltre a registrare la percentuale di N₂O abbattuta più alta, si verifica un effetto sinergico tra i due metalli depositati. La loro combinazione crea siti attivi più efficienti che potenziano l'attività catalitica rispetto ai metalli singoli. Inoltre, la presenza del rame aiuta a stabilizzare il ferro, prevenendo la sua disattivazione.

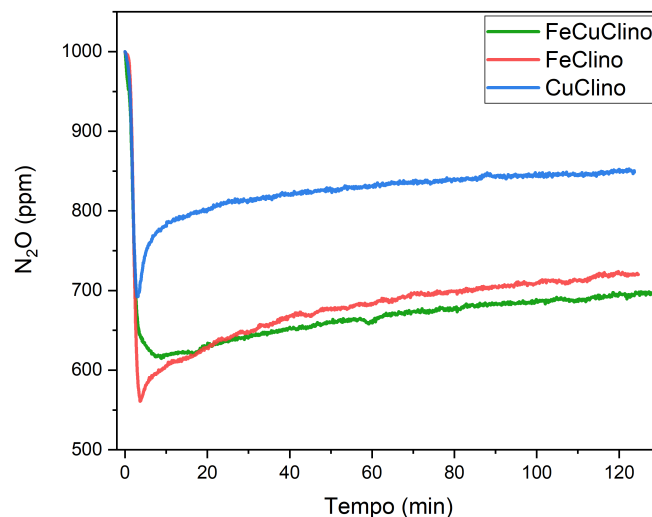


Figura 3.64: TOS dei vari catalizzatori a 550°C

In conclusione, mentre la clinoptilolite naturale mostra un comportamento puramente adsorbente, l'aggiunta di ferro e rame impartisce proprietà catalitiche. Il catalizzatore bimetallico FeCuClino è migliore non solo per la maggiore capacità di abbattimento, ma

anche per una stabilità superiore rispetto al monometallico di ferro, suggerendo il ruolo del rame nella stabilizzazione dei siti attivi.

4 CONCLUSIONI

I risultati confermano l'efficacia dei sistemi sintetizzati, dimostrando come sia possibile raggiungere il completo abbattimento dell'inquinante pur utilizzando un supporto minerale grezzo. Dal confronto prestazionale emerge che, sebbene i catalizzatori a base di clinoptilolite naturale necessitino temperature più elevate rispetto a quelle tipiche delle zeoliti sintetiche, il traguardo dell'abbattimento quantitativo dell'inquinante viene stabilmente raggiunto. I profili di conversione mostrano un andamento asintotico verso il 100%, confermando che l'utilizzo di un supporto minerale naturale non preclude l'efficacia del sistema. Questo scostamento nelle finestre di temperatura di esercizio rappresenta un compromesso ingegneristico ampiamente giustificato dai benefici ambientali ed economici derivanti dall'eliminazione dei processi di sintesi del supporto.

Dall'analisi è emerso complessivamente che:

- Per massimizzare l'efficienza dei catalizzatori a base di ferro e sfruttarne la superiore stabilità, è emersa la necessità di definire un carico ottimale sul supporto
- L'integrazione del rame nei sistemi catalitici crea una sinergia importante con il ferro, migliorando significativamente le prestazioni complessive grazie ad una maggiore attività alle basse temperature e ad una maggiore stabilità dei siti attivi

In conclusione, lo studio dimostra che l'impiego della clinoptilolite naturale rappresenta un'alternativa tecnicamente promettente, sostenibile e ambientalmente superiore per l'abbattimento di inquinanti gassosi. La ricerca evidenzia come sia possibile bilanciare l'efficacia catalitica quantitativa con i principi della chimica verde, ridefinendo così gli standard di sostenibilità nei processi di catalisi eterogenea. Inoltre, la possibilità di integrare l'uso della clinoptilolite naturale in un processo di trattamento delle acque reflue, garantisce un doppio beneficio ambientale, sia nell'ambito di abbattimento di inquinanti gassosi e sia nella bonifica idrica.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Ates, A. Reitzmann, C. Hardacre, e H. Yalcin, «Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 407, fasc. 1, pp. 67–75, nov. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.026.
- [2] U. Habib *et al.*, «Sustainable Catalysis: Navigating Challenges and Embracing Opportunities for a Greener Future», *Sustain. Catal. Navig. Chall. Embrac. Oppor. Greener Future*, vol. 2, fasc. 2, pp. 14–53, 2023, doi: 10.56946/jce.v2i2.205.
- [3] J. Warner, A. Cannon, e K. Dye, «Green Chemistry», *Green Chem.*, vol. 24, pp. 775–799, 2004, doi: 10.1016/j.eiar.2004.06.006.
- [4] R. A. Sheldon, «The E Factor: fifteen years on», *Green Chem*, vol. 9, fasc. 12, pp. 1273–1283, 2007, doi: 10.1039/B713736M.
- [5] G. Centi e S. Perathoner, «Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels», *Spec. Issue 10th Int. Conf. CO Util. Tianjin China May 17-21 2009*, vol. 148, fasc. 3, pp. 191–205, nov. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.07.075.
- [6] P. Prieto-Laria *et al.*, «Cu or Fe-Exchanged Natural Clinoptilolite as Sustainable Light-Assisted Catalyst for Water Disinfection at Near Neutral pH», *ChemPlusChem*, vol. 90, set. 2025, doi: 10.1002/cplu.202500225.
- [7] F. Liu, C. Zhang, D. Zhang, e F. Dong, «Environmental Catalysis for Air Pollution Control», *ACS EST Eng.*, vol. 5, fasc. 11, pp. 2693–2695, nov. 2025, doi: 10.1021/acsestengg.5c00936.
- [8] P. Webb, «Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis», gen. 2003.
- [9] M. Králik, P. Kooš, M. Markovič, e P. Lopatka, «Research and Developments of Heterogeneous Catalytic Technologies», *Molecules*, vol. 30, fasc. 15, p. 3279, 2025, doi: 10.3390/molecules30153279.
- [10] T. Greaver *et al.*, «Ecological effects of nitrogen and sulfur air pollution in the US: What do we know?», *Front. Ecol. Environ.*, vol. 10, pp. 365–372, set. 2012, doi: 10.1890/110049.
- [11] G. Donzelli e M. Morales Suárez-Varela, «Tropospheric Ozone: A Critical Review of the Literature on Emissions, Exposure, and Health Effects», *Atmosphere*, vol. 15, p. 779, giu. 2024, doi: 10.3390/atmos15070779.
- [12] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, e R. W. Portmann, «Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century», *Science*, vol. 326, fasc. 5949, pp. 123–125, ott. 2009, doi: 10.1126/science.1176985.
- [13] U. Skiba *et al.*, «UK emissions of the greenhouse gas nitrous oxide», *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 367, pp. 1175–85, mag. 2012, doi: 10.1098/rstb.2011.0356.
- [14] R. Portmann, J. Daniel, e A. R. Ravishankara, «Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: Influences of other gases», *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 367, pp. 1256–64, mag. 2012, doi: 10.1098/rstb.2011.0377.
- [15] M. Nyvold e P. Dörsch, «Nitrous oxide emissions from production, storage and application of nitrogen enriched organic fertilizer», *Sci. Total Environ.*, vol. 977, p. 179375, apr. 2025, doi: 10.1016/j.scitotenv.2025.179375.

- [16] F. Buttignol, P. Biasi, e A. Garbujó, «Innovations and Sustainability Metrics for Nitric Acid Production: Emission Control and Process Optimization», *Processes*, vol. 14, p. 380, gen. 2026, doi: 10.3390/pr14020380.
- [17] H. Tian *et al.*, «A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks», *Nature*, vol. 586, fasc. 7828, pp. 248–256, ott. 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2780-0.
- [18] M. Miao, M. Zhang, H. Kong, T. Zhou, X. Yang, e H. Yang, «Progress in Catalytic Decomposition and Removal of N₂O in Fluidized Bed», *Energies*, vol. 14, p. 6148, set. 2021, doi: 10.3390/en14196148.
- [19] A. Guzmán-Vargas, G. Delahay, e B. Coq, «Catalytic decomposition of N₂O and catalytic reduction of N₂O and N₂O + NO by NH₃ in the presence of O₂ over Fe-zeolite», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, fasc. 4, pp. 369–379, giu. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00268-0.
- [20] J. Wang, H. Zhao, G. Haller, e Y. Li, «Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-Chabazite catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 346–354, mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.024.
- [21] A. Satsuma, H. Maeshima, K. Watanabe, K. Suzuki, e T. Hattori, «Effects of methane and oxygen on decomposition of nitrous oxide over metal oxide catalysts», *Catal. Today*, vol. 63, fasc. 2, pp. 347–353, dic. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00478-8.
- [22] X. Zheng, R. Zhang, F. Bai, e C. Hua, «Catalytic Decomposition of N₂O over Cu–Zn/ZnAl₂O₄ Catalysts», *Catalysts*, vol. 7, p. 166, mag. 2017, doi: 10.3390/catal7050166.
- [23] B. Bromley, C. Pischetola, L. Nikoshvili, F. Cárdenas-Lizana, e L. Kiwi-Minsker, «N₂O Decomposition over Fe-ZSM-5: A Systematic Study in the Generation of Active Sites», *Molecules*, vol. 25, fasc. 17, p. 3867, 2020, doi: 10.3390/molecules25173867.
- [24] Y. Zhang *et al.*, «Advances in Catalytic Decomposition of N₂O by Noble Metal Catalysts», *Catalysts*, vol. 13, fasc. 6, p. 943, 2023, doi: 10.3390/catal13060943.
- [25] X. Chen *et al.*, «Comparative environmental assessment of zeolites synthesized from chemicals and natural minerals», *Green Chem.*, vol. 26, fasc. 9, pp. 5273–5283, 2024, doi: 10.1039/D3GC05146C.
- [26] K. Stocker, M. Ellersdorfer, M. Lehner, e J. G. Raith, «Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical Applications», *BHM Berg- Hüttenmänn. Monatshefte*, vol. 162, fasc. 4, pp. 142–147, apr. 2017, doi: 10.1007/s00501-017-0596-5.
- [27] N. Kordala e M. Wyzkowski, «Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications», *Molecules*, vol. 29, fasc. 5, p. 1069, 2024, doi: 10.3390/molecules29051069.
- [28] G. Gottardi, «The genesis of zeolites», *Eur. J. Mineral.*, vol. 1, fasc. 4, pp. 479–487, ago. 1989.
- [29] V. C. De Souza, J. Villarroel-Rocha, M. J. De Araújo, K. Sapag, e S. B. C. Pergher, «Basic Treatment in Natural Clinoptilolite for Improvement of Physicochemical Properties», *Minerals*, vol. 8, fasc. 12, p. 595, 2018, doi: 10.3390/min8120595.
- [30] S. Tanirbergenova *et al.*, «Effect of Acid Treatment on the Structure of Natural Zeolite from the Shankhanai Deposit», *Processes*, vol. 13, fasc. 9, p. 2896, 2025, doi: 10.3390/pr13092896.

- [31] A. P. Alcantara *et al.*, «Reduction of Typical Diesel NO_x Emissions by SCR-NH₃ Using Metal-Exchanged Natural Zeolite and SBA-15 Catalysts», *Air*, vol. 1, fasc. 3, pp. 159–174, 2023, doi: 10.3390/air1030012.
- [32] J. Abdul Nasir, A. M. Beale, e C. R. A. Catlow, «Understanding deNO_x mechanisms in transition metal exchanged zeolites», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 53, fasc. 23, pp. 11657–11691, 2024, doi: 10.1039/D3CS00468F.
- [33] L. Velarde, M. S. Nabavi, E. Escalera, M.-L. Antti, e F. Akhtar, «Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review», *Chemosphere*, vol. 328, p. 138508, lug. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138508.
- [34] U. Wingenfelder, C. Hansen, G. Furrer, e R. Schulin, «Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, fasc. 12, pp. 4606–4613, giu. 2005, doi: 10.1021/es048482s.
- [35] F. Deganello e A. K. Tyagi, «Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials», *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 64, fasc. 2, pp. 23–61, giu. 2018, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001.
- [36] S. Padayatchee, H. Ibrahim, H. B. Friedrich, E. J. Olivier, e P. Ntola, «Solution Combustion Synthesis for Various Applications: A Review of the Mixed-Fuel Approach», *Fluids*, vol. 10, fasc. 4, p. 82, 2025, doi: 10.3390/fluids10040082.
- [37] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, e K. V. Manukyan, «Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials», *Chem. Rev.*, vol. 116, fasc. 23, pp. 14493–14586, dic. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [38] F. Zaera, «New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, fasc. 22, pp. 7624–7663, 2014, doi: 10.1039/C3CS60374A.
- [39] K. Al-Amin, Md. Kawsar, Md. T. R. B. Mamun, e Md. Sahadat Hossain, «Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review», *Nanoscale Adv.*, vol. 7, fasc. 21, pp. 6677–6702, 2025, doi: 10.1039/D5NA00522A.
- [40] Z. Bacsik, J. Mink, e G. Keresztury, «FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods», *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 39, fasc. 3, pp. 295–363, dic. 2004, doi: 10.1081/ASR-200030192.
- [41] M. O. Guerrero-Pérez e G. S. Patience, «Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, fasc. 1, pp. 25–33, gen. 2020, doi: 10.1002/cjce.23664.
- [42] J. Ojeda e M. Dittrich, «Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells», *Methods Mol. Biol. Clifton NJ*, vol. 881, pp. 187–211, apr. 2012, doi: 10.1007/978-1-61779-827-6_8.
- [43] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, gen. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [44] K. Sing, «The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187–188, pp. 3–9, ago. 2001, doi: 10.1016/S0927-7757(01)00612-4.

- [45] M. Saberi e P. Rouhi, «Extension of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model for sorption of gas mixtures on the solid substances», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 534, p. 112968, apr. 2021, doi: 10.1016/j.fluid.2021.112968.
- [46] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, e K. Sapag, «Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 200, pp. 68–78, dic. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.017.
- [47] J. Epp, «4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization», in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, e H.-G. Herrmann, A c. di, Woodhead Publishing, 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [48] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, e H. Y. Aboul-Enein, «X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, fasc. 4, pp. 289–299, ott. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [49] S. Gates-Rector e T. Blanton, «The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database», *Powder Diffr.*, vol. 34, fasc. 4, pp. 352–360, 2019, doi: 10.1017/S0885715619000812.
- [50] Y. Cui *et al.*, «Advanced XPS-Based Techniques in the Characterization of Catalytic Materials: A Mini-Review», *Catalysts*, vol. 14, fasc. 9, p. 595, 2024, doi: 10.3390/catal14090595.
- [51] A. M. Venezia, «X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization», *Fundam. Catal. Appl. Environ. Probl.*, vol. 77, fasc. 4, pp. 359–370, gen. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00380-2.
- [52] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, e A. M. Asiri, «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization», in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, A c. di, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113–145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [53] J. Bernardi, «Energy-dispersive X-ray spectroscopy», 2021. doi: 10.1088/978-0-7503-3059-6ch41.
- [54] M. Scimeca, S. Bischetti, e E. Bonanno, «Energy Dispersive X-ray (EDX) Microanalysis in Biomedical Research», *Lett. Health Biol. Sci.*, vol. 1, pp. 10–11, mag. 2016, doi: 10.15436/2475-6245.16.ED945.
- [55] A. J. Medford *et al.*, «From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis», *Spec. Issue Impact Haldor Topsøe Catal.*, vol. 328, pp. 36–42, ago. 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.033.
- [56] E. Pabiś-Mazgaj, T. Gawenda, P. Pichniarczyk, e A. Stempkowska, «Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs», *Minerals*, vol. 11, fasc. 10, p. 1030, 2021, doi: 10.3390/min11101030.
- [57] J. Dědeček, Z. Sobalík, e B. Wichterlová, «Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis», *Catal. Rev.*, vol. 54, fasc. 2, pp. 135–223, apr. 2012, doi: 10.1080/01614940.2012.632662.
- [58] N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. Panahi, F. Atabi, e B. Karimi Shahraki, «Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent», *Environ. Prot. Eng.*, vol. 39, p. 139, gen. 2013, doi: 10.5277/EPE130111.

- [59] E. P. Favvas, C. G. Tsanaktsidis, A. A. Sapolidis, G. T. Tzilantonis, S. K. Papageorgiou, e A. Ch. Mitropoulos, «Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 225, pp. 385–391, mag. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.01.021.
- [60] O. Cadar, M. Senila, M.-A. Hoaghia, D. Scurtu, I. Miu, e E. A. Levei, «Effects of Thermal Treatment on Natural Clinoptilolite-Rich Zeolite Behavior in Simulated Biological Fluids», *Molecules*, vol. 25, fasc. 11, p. 2570, 2020, doi: 10.3390/molecules25112570.
- [61] M. Król, J. Dechnik, P. Szymczak, B. Handke, M. Szumera, e P. Stoch, «Thermal Behavior of Clinoptilolite», *Crystals*, vol. 14, fasc. 7, p. 646, 2024, doi: 10.3390/cryst14070646.
- [62] W. Mozgawa, «The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites», *J. Mol. Struct.*, vol. 555, fasc. 1, pp. 299–304, nov. 2000, doi: 10.1016/S0022-2860(00)00613-X.
- [63] R. Kukobat *et al.*, «Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 341, p. 112101, ago. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112101.
- [64] A. Maijanen, E. G. Derouane, e J. B. Nagy, «FT-IR and solid-state NMR investigation of surface hydroxyl groups on dealuminated ZSM-5», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 75, fasc. 1, pp. 204–212, gen. 1994, doi: 10.1016/0169-4332(94)90160-0.
- [65] B. Bonelli, B. Civalleri, B. Fubini, P. Ugliengo, C. O. Areán, e E. Garrone, «Experimental and Quantum Chemical Studies on the Adsorption of Carbon Dioxide on Alkali-Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolites», *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, fasc. 47, pp. 10978–10988, nov. 2000, doi: 10.1021/jp000555g.
- [66] E. Davarpanah *et al.*, «CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites», *J. Environ. Manage.*, vol. 275, p. 111229, dic. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111229.
- [67] A. Villarreal, P. Castillo-Villalón, e J. Ramirez, «Analysis of the interaction of CO₂ with Na, K, and Ca-exchanged Mordenite. An infrared spectroscopic study», *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 61, pp. 102–108, apr. 2017, doi: 10.29356/jmcs.v61i2.257.
- [68] R. W. Jr. Stevens, R. V. Siriwardane, e J. Logan, «In Situ Fourier Transform Infrared (FTIR) Investigation of CO₂ Adsorption onto Zeolite Materials», *Energy Fuels*, vol. 22, fasc. 5, pp. 3070–3079, set. 2008, doi: 10.1021/ef800209a.
- [69] K. I. Hadjiivanov *et al.*, «Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules», *Chem. Rev.*, vol. 121, fasc. 3, pp. 1286–1424, feb. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00487.
- [70] N. L. Drenchev, B. L. Shivachev, L. D. Dimitrov, e K. I. Hadjiivanov, «Effect of Water on CO₂ Adsorption on CaNaY Zeolite: Formation of Ca²⁺(H₂O)(CO₂), Ca²⁺(H₂O)(CO₂)₂ and Ca²⁺(H₂O)₂(CO₂) Complexes», *Nanomaterials*, vol. 13, fasc. 16, p. 2278, 2023, doi: 10.3390/nano13162278.
- [71] W. Daniell, N.-Y. Topsøe, e H. Knözinger, «An FTIR Study of the Surface Acidity of USY Zeolites: Comparison of CO, CD₃CN, and C₅H₅N Probe Molecules», *Langmuir*, vol. 17, fasc. 20, pp. 6233–6239, ott. 2001, doi: 10.1021/la010345a.

- [72] J. Kotrla, L. Kubelková, C.-C. Lee, e R. J. Gorte, «Calorimetric and FTIR Studies of Acetonitrile on H-[Fe]ZSM-5 and H-[Al]ZSM-5», *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, fasc. 8, pp. 1437–1443, feb. 1998, doi: 10.1021/jp9727299.
- [73] J. Dědeček, E. Tabor, e S. Sklenak, «Tuning the Aluminum Distribution in Zeolites to Increase their Performance in Acid-Catalyzed Reactions», *ChemSusChem*, vol. 12, fasc. 3, pp. 556–576, feb. 2019, doi: 10.1002/cssc.201801959.
- [74] K. Hadjiivanov, «Identification of Neutral and Charged N x O y Surface Species by IR Spectroscopy», *CATAL REV—SCI ENG*, vol. 42(1 & 2), pp. 71–144, feb. 2007, doi: 10.1081/CR-100100260.
- [75] M. Rutkowska, M. Duda, A. Kowalczyk, e L. Chmielarz, «Modification of the physicochemical properties of the commercial CHA zeolite and examination of its activity in nitrogen oxide abatement», *Comptes Rendus Chim.*, vol. 20, fasc. 8, pp. 850–859, ago. 2017, doi: 10.1016/j.crci.2017.05.001.
- [76] M. Kragović, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, G. D. Gatta, e N. Rotiroti, «Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 764–774, ott. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.016.
- [77] A. Szymaszek-Wawryca *et al.*, «Environmental-Benign Catalysts for Selective Catalytic Reduction with Ammonia (NH₃-SCR) Supported on Natural Clinoptilolite Prepared by Solution Combustion Synthesis Method», *ChemCatChem*, vol. 17, fasc. 22, p. e00194, nov. 2025, doi: 10.1002/cctc.202500194.
- [78] M. K. Doula, «Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity», *Chemosphere*, vol. 67, fasc. 4, pp. 731–740, mar. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.10.072.
- [79] H. Lazarova, L. Tsvetanova, B. Barbov, S. Atanasova-Vladimirova, e A. Nikolov, «Characterization of Copper-Modified Clinoptilolite for the Photocatalytic Removal of Congo Red Dye from Wastewater», *Crystals*, vol. 16, fasc. 1, p. 32, 2026, doi: 10.3390/cryst16010032.
- [80] D. Ruiz-Serrano, M. Flores-Acosta, E. Conde-Barajas, D. Ramírez-Rosales, J. M. Yáñez-Limón, e R. Ramírez-Bon, «Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite», *J. Mol. Struct.*, vol. 980, fasc. 1, pp. 149–155, set. 2010, doi: 10.1016/j.molstruc.2010.07.007.
- [81] T.-C. Lin, G. Seshadri, e J. A. Kelber, «A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 119, fasc. 1, pp. 83–92, set. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00167-0.
- [82] H. W. Nesbitt e D. Banerjee, «Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation», vol. 83, fasc. 3–4, pp. 305–315, 1998, doi: 10.2138/am-1998-3-414.
- [83] M. Piumetti, D. Fino, e N. Russo, «Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 277–287, feb. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.012.
- [84] Y. Hu *et al.*, «Coupling catalytic hydrolysis and oxidation of HCN over HZSM-5 modified by metal (Fe,Cu) oxides», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 843–850, gen. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.061.
- [85] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, e R. St. C. Smart, «Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals,

- oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, fasc. 7, pp. 2717–2730, gen. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [86] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, e R. St. C. Smart, «Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, fasc. 3, pp. 887–898, nov. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
- [87] J. P. Tobin, W. Hirschwald, e J. Cunningham, «XPS and XAES studies of transient enhancement of Cu1 at CuO surfaces during vacuum outgassing», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 16, fasc. 3, pp. 441–452, lug. 1983, doi: 10.1016/0378-5963(83)90085-5.
- [88] X. Zheng, R. Zhang, F. Bai, e C. Hua, «Catalytic Decomposition of N₂O over Cu–Zn/ZnAl₂O₄ Catalysts», *Catalysts*, vol. 7, p. 166, mag. 2017, doi: 10.3390/catal7050166.
- [89] G. He, B. Zhang, H. He, X. Chen, e Y. Shan, «Atomic-scale insights into zeolite-based catalysis in N₂O decomposition», *Sci. Total Environ.*, vol. 673, pp. 266–271, lug. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.481.
- [90] F. Lin, T. Andana, Y. Wu, J. Szanyi, Y. Wang, e F. Gao, «Catalytic site requirements for N₂O decomposition on Cu-, Co-, and Fe-SSZ-13 zeolites», *J. Catal.*, vol. 401, pp. 70–80, set. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2021.07.012.
- [91] A. Rizzetto *et al.*, «The Oscillatory Behaviour of Cu-ZSM-5 Catalysts for N₂O Decomposition: Investigation of Cu Species by Complementary Techniques», *ChemPhysChem*, vol. 25, fasc. 15, p. e202400339, ago. 2024, doi: 10.1002/cphc.202400339.