

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Abbattimento fotocatalitico di composti organici volatili**



### **Relatori**

prof. Samir Bensaid  
prof. Marco Piumetti  
prof. Nunzio Russo

### **Candidato**

Carlo Maria Garofalo

Ottobre 2018



## INDICE

Introduzione .....	III
1. Prologo.....	1
1.1. Composti organici volatili ed effetti sull'ambiente e sulla salute umana .....	1
1.2. Fonti di emissioni di VOC in atmosfera.....	2
1.3. Processi e tecnologie per l'abbattimento di VOC .....	4
1.4. Abbattimento fotocatalitico di VOC .....	7
1.4.1. Introduzione alla fotocatalisi.....	7
1.4.1.1. Dipendenza della cinetica dalla massa di catalizzatore.....	10
1.4.1.2. Dipendenza della cinetica dalla lunghezza d'onda .....	10
1.4.1.3. Dipendenza della cinetica dalla concentrazione dei reagenti.....	11
1.4.1.4. Dipendenza della cinetica dalla temperatura.....	11
1.4.1.5. Dipendenza della cinetica dal flusso radiante .....	12
1.4.2. Ossidi di titanio .....	13
2. Sintesi dei fotocatalizzatori.....	15
2.1. Sintesi di Titania pura .....	15
2.2. Sintesi di Titania dopata.....	17
3. Caratterizzazione delle polveri .....	19
3.1. Analisi BET.....	19
3.1.1. Risultati.....	22
3.2. Diffrazione a raggi X.....	27
3.2.1. Risultati.....	29
3.3. Spettroscopia UV-Vis .....	32
3.3.1. Risultati.....	33
3.4. Microscopia FE-SEM.....	35
3.4.1. Risultati EDS .....	35
TiO <sub>2</sub> -m.....	35
TiO <sub>2</sub> -3gg.....	36
P-TiO <sub>2</sub> .....	37
N-TiO <sub>2</sub> .....	38
Zr-TiO <sub>2</sub> .....	39
Zr-N-TiO <sub>2</sub> .....	40
3.4.2. Immagini FE-SEM.....	41
TiO <sub>2</sub> -m.....	41
TiO <sub>2</sub> -3gg.....	42

P-TiO <sub>2</sub> .....	43
N-TiO <sub>2</sub> .....	44
Zr-TiO <sub>2</sub> .....	45
Zr-N-TiO <sub>2</sub> .....	46
4. Test fotocatalitici in radiazione UV .....	48
4.1. Set-up dell'impianto e condizioni operative .....	48
4.1.1. Ossidazione dell'etilene .....	51
4.1.2. Ossidazione del propilene .....	54
5. Test fotocatalitici in radiazione UV-Vis .....	58
5.1. Set-up dell'impianto e condizioni operative .....	58
5.1.1. Ossidazione dell'etilene .....	60
5.1.2. Ossidazione del propilene .....	62
6. Conclusioni .....	65
Bibliografia.....	67

## Introduzione

L'attenzione verso il controllo e la riduzione delle emissioni gassose, sia da fonti mobili che fonti stazionarie, è cresciuta notevolmente negli ultimi decenni. Il rapido sviluppo di varie industrie come quelle chimiche, energetiche, alimentari, dei trasporti e di raffinazione del greggio, ha fatto sì che ancora oggi, seppur in quantità meno rilevante rispetto a prima dell'introduzione di normative specifiche, vengano rilasciate in ambiente notevoli quantitativi di composti inquinanti di diversa natura.

Una classe di composti soggetta a molte attenzioni è quella dei composti organici volatili (VOC), che vengono prodotti e utilizzati in gran parte delle attività industriali. Nella classificazione rientrano un vastissimo numero di composti organici, alcuni dei quali cancerogeni e notevolmente pericolosi per la salute umana e animale. La loro emissione, oltre a comportare un potenziale rischio per l'uomo, comporta sicuramente un perturbamento dei delicati equilibri chimico-fisici che caratterizzano l'atmosfera.

Le tecnologie attuali di abbattimento di VOC in ambito industriale sono numerose e molto diverse fra loro, e consentono sia di separare ed isolare i composti indesiderati (tecniche di adsorbimento, assorbimento e condensazione) sia di eliminare l'inquinante tramite ossidazione (biologica, termica o catalitica).

Attualmente, le combustioni sono tra i processi più comuni utilizzati per l'eliminazione dei VOC in ambito industriale, ma a causa delle alte temperature alle quali lavorano, richiedono notevoli costi di esercizio e monitoraggio.

Una soluzione emergente notevolmente interessante è costituita dall'ossidazione fotocatalitica. Con questo processo, possono essere raggiunte alte efficienze di abbattimento comparabili a quelle di processi già esistenti, ma a temperatura ambiente.

I fotocatalizzatori sono dei semiconduttori che esplicano la loro attività catalitica soltanto se irradiati da una radiazione con una precisa frequenza. L'ossido di titanio si è rivelato un materiale fotocatalitico molto promettente e notevolmente efficace quando irradiato da radiazione ultravioletta. Nel tentativo di sfruttare la frazione di radiazione UV presente nella luce solare e le radiazioni a lunghezza d'onda nel campo del visibile, da diversi anni vengono investigati nuovi materiali a base di ossidi di titanio dopati con diversi elementi. Alcuni di essi risultano particolarmente promettenti in quanto grazie al dopaggio con metalli e non metalli, si riesce ad abbassare il band-gap necessario alla attivazione del fotocatalizzatore, rendendolo quindi attivo anche se irradiato da radiazioni con lunghezze d'onda più elevate.

In questo lavoro sono stati sintetizzati diversi catalizzatori a base di ossidi di titanio, sia in assenza che in presenza di diversi elementi dopanti quali fosforo, azoto, zirconio, azoto-zirconio.

Successivamente sono stati effettuati degli studi di caratterizzazione delle polveri e infine sono state investigate le prestazioni in termini di abbattimento di etilene e propilene, sia in presenza di radiazioni esclusivamente UV che in presenza di luce UV-Visibile.

Per ogni set di esperimenti, i diversi catalizzatori sono stati testati alle stesse condizioni operative di temperatura, portata, concentrazione di inquinante e distanza dalla fonte luminosa, e le loro performance catalitiche sono state confrontate con quelle del campione di titania commerciale P-25.



# 1. Prologo

## 1.1. *Composti organici volatili ed effetti sull'ambiente e sulla salute umana*

I composti organici volatili rappresentano una vastissima classe di sostanze organiche caratterizzate da una spiccata tendenza all'evaporazione anche a temperatura ambiente. Secondo le attuali normative, vengono definiti composti organici volatili tutti i composti organici aventi una tensione di vapore di almeno 0,01 kPa alla temperatura di 293,15 K.

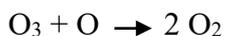
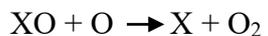
Data la generalità della definizione, fanno parte di questa classificazione diversi idrocarburi saturi, insaturi, ciclici ed aromatici ma anche alcuni idrocarburi contenenti eteroatomi come ossigeno, azoto, zolfo e alogeni.

Tra i più comuni di utilizzo quotidiano, troviamo idrocarburi alifatici come propano, butano ed esano, presenti in combustibili, liquidi refrigeranti e detersivi; idrocarburi alogenati come cloroformio, cloruro di metilene e pentaclorofenolo presenti in pesticidi, sgrassatori e liquidi refrigeranti; idrocarburi aromatici come benzene, toluene e xileni presenti in pitture e vernici, colle e detersivi; alcoli vari possibilmente presenti in adesivi, diluenti, cosmetici e detersivi; aldeidi come acetaldeide e formaldeide presenti in disinfettanti, arredi, fungicidi e germicidi [1].

Essi vengono ampiamente utilizzati e prodotti in gran parte dei processi produttivi industriali, come ad esempio in impianti di produzione di sostanze chimiche, raffinerie di petrolio e in impianti di produzione e lavorazione di materie plastiche.

L'impatto ambientale delle emissioni di composti organici volatili può essere molto negativo, in quanto responsabili dello smog fotochimico. Alcuni di essi possono contribuire all'aumento di concentrazione di cloro, bromo e altre sostanze in atmosfera. Questi elementi, provenienti dalla decomposizione dei VOC alogenati, possono interferire negativamente sugli equilibri di formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera secondo due diversi meccanismi catalitici [2]:

### **Meccanismo 1 [2]**



### **Meccanismo 2 [2]**



Durante gli anni 80 i clorofluorocarburi vennero ampiamente utilizzati in tutto il mondo per la realizzazione di cicli frigoriferi a compressione, grazie alla loro stabilità termica e chimica; tuttavia anni dopo venne dimostrata la correlazione diretta fra diminuzione di concentrazione di ozono in stratosfera e la loro dispersione in ambiente, poiché contribuivano all'aumento di concentrazione di cloro sotto forma di radicale libero in atmosfera [2].

Gli effetti delle esposizioni a composti organici volatili sulla salute umana dipendono notevolmente dal tipo di composto in questione e dalla durata dell'esposizione. Per queste ragioni, le emissioni dei VOC in atmosfera in ambito industriale e civile sono state ampiamente regolamentate dalle direttive europee. Fra le sostanze rientranti nella classificazione, il benzene, la formaldeide e il cloroformio risultano essere le più pericolose per la salute umana ed animale.

### 1.2. Fonti di emissioni di VOC in atmosfera

Come è possibile notare dalla tabella 1.1, una frazione rilevante delle fonti di emissioni di composti organici volatili è data dall'uso e dalla produzione dei solventi e dal settore dei trasporti [3].

**Tabella 1.1:** Fonti di emissioni di VOC negli USA nel 1997 [3].

Fonte di emissione VOC	Emissioni (ton/anno)	% del totale
Combustione di legna	527	2,74
Processi chimici industriali	461	2,4
Processi petroliferi	538	2,8
Altri processi industriali	458	2,38
Utilizzo di solventi	6483	33,74
Settore dei trasporti	9037	47,03
Altre fonti	1712	8,91
<b>Totale</b>	<b>19216</b>	<b>100</b>

Nella percentuale relativa al settore dei trasporti, oltre alle emissioni di idrocarburi incombusti, è compresa la frazione di idrocarburi volatili che vengono persi nel momento in cui si riempie il serbatoio di un qualunque mezzo di trasporto. A seconda della temperatura, all'interno del serbatoio si instaurerà l'equilibrio liquido vapore e dopo un certo tempo l'atmosfera all'interno del serbatoio sarà satura di idrocarburi. Questi idrocarburi volatili verranno inevitabilmente rilasciati in atmosfera nel momento del rifornimento. Ipotizzando nota la composizione media di una benzina e fissando il consumo annuo medio di benzina in Italia a 16 miliardi di litri [4], è possibile individuare, almeno orientativamente, la quantità di alcuni idrocarburi normalmente presenti nelle benzine che vengono dispersi ogni anno in Italia solo a causa del rifornimento in stazione di servizio. Le composizioni dei componenti riportate in tabella 1.2 sono quelle tipiche di una benzina stabilizzata e con alto tenore in aromatici, quindi una benzina molto simile a quella tipicamente presente alle stazioni di

rifornimento. Utilizzando il database del software ASPEN PLUS, è stata calcolata la tensione di vapore di ogni componente della benzina alla temperatura di 20 °C, e tramite la legge di Raoult (1.1) è stata stimata la pressione parziale del componente in fase gas all'equilibrio.

$$P_i = x_i * P_i^0 \quad (1.1)$$

Dalla pressione parziale dell'idrocarburo all'interno del serbatoio è immediato calcolare le moli in fase gas del componente tramite l'equazione dei gas perfetti (1.2).

$$n_i = \frac{P_i * V}{R * T} \quad (1.2)$$

Dalla eguaglianza delle portate volumetriche, risulta che la quantità annuale di benzina consumata sarà uguale alla portata volumetrica di aria satura di idrocarburi emessa dal serbatoio in atmosfera. I risultati del calcolo sono riassunti nella tabella 1.2.

**Tabella 1.2:** Risultati del calcolo delle tonnellate emesse all'anno di alcuni componenti possibilmente presenti nelle benzine [5].

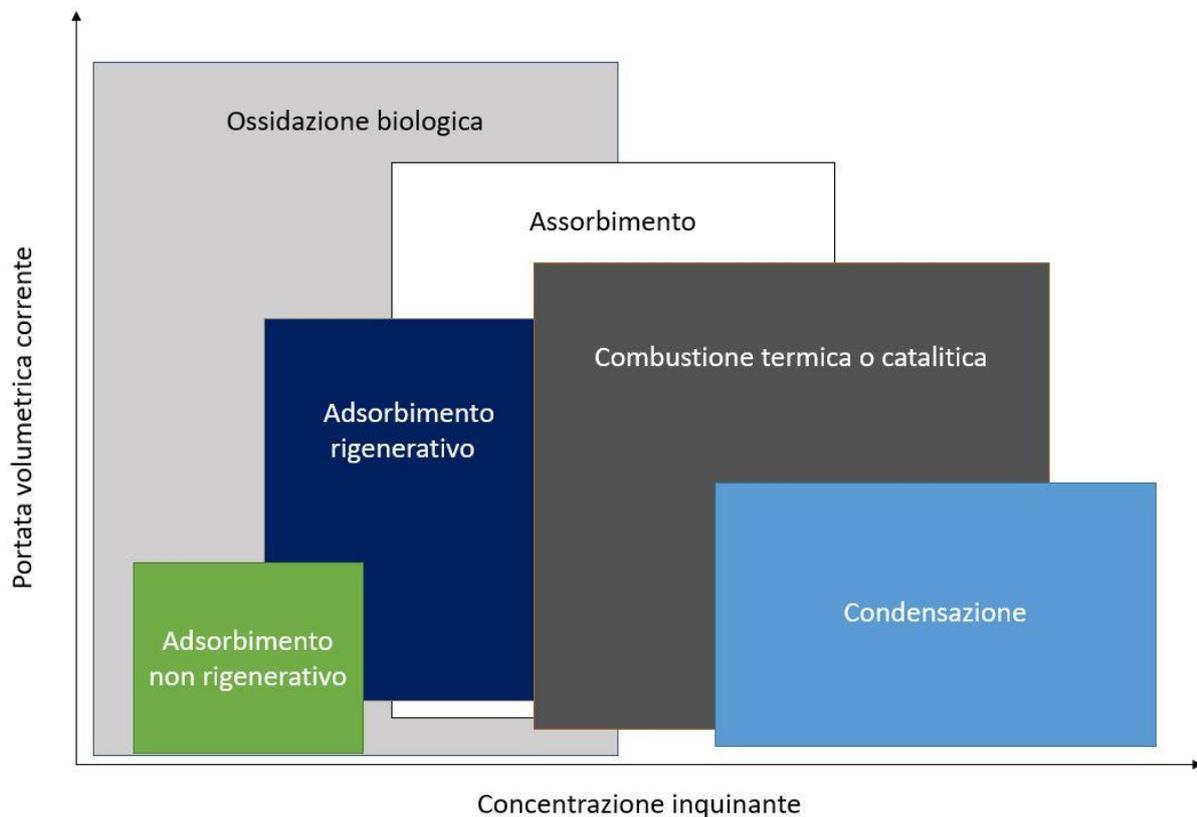
Componente benzina [5]	PM (g/mol)	% Wt [5]	Xi	P° [20 °C] (Atm)	Pi (Atm)	Ton emesse
Isopentano	72,2	2	0,027654	0,7560655	0,020908	1005,298
n-pentano	72,2	0,95	0,013136	0,5586566	0,007338	352,837
Ciclopentano	70,1	0,46	0,006551	0,3418824	0,00224	104,55
2,3-Dimetilbutano	86,2	0,44	0,005096	0,2516014	0,001282	73,598
2-metilpentano	86,2	2	0,023163	0,2249103	0,00521	299,05
3-metilpentano	86,2	2,5	0,028953	0,2011133	0,005823	334,26
n-esano	86,2	2	0,023163	0,1601944	0,003711	213,001
metilciclopentano	84,2	3,5	0,041498	0,1452942	0,006029	338,082
2,2-Dimetilpentano	100,2	1,65	0,016439	0,1104206	0,001815	121,126
Benzene	78,1	1	0,012783	0,0985445	0,00126	65,514
Cicloesano	84,2	3	0,035569	0,1024777	0,003645	204,388
3-Metilesano	100,2	3,6	0,035868	0,0633304	0,002272	151,572
n-eptano	100,2	4,5	0,044834	0,0464179	0,002081	138,868
2,2,4-Trimetilpentano	111,4	5	0,044808	0,0508	0,002276	168,864
Metilcicloesano	98,2	4	0,040665	0,0472661	0,001922	125,694
Toluene	92,1	16,7	0,181019	0,0288789	0,005228	320,629
Metileptano	114,2	6,7	0,05857	0,0206162	0,001207	91,83
n-ottano	114,2	9	0,078676	0,013857	0,00109	82,912
Xileni	106,2	22	0,206807	0,00860693	0,00178	125,88
1,3,5-Trimetilbenzene	120,2	9	0,074749	0,00239767	0,000179	14,346

Soltanto in Italia, a causa dello svuotamento di idrocarburi in fase gas dai serbatoi durante i rifornimenti, vengono emesse all'anno circa 321 tonnellate di toluene, 65.5 di benzene e un totale di 4332 tonnellate di idrocarburi volatili.

Anche l'industria dei solventi contribuisce per una quota rilevante. In questa frazione, rientrano le innumerevoli applicazioni dei solventi come nei processi di verniciatura e incollaggio di qualsiasi manufatto, nei processi di produzione di materiali compositi e nei processi di produzione di materie plastiche.

### 1.3. Processi e tecnologie per l'abbattimento di VOC

Per descrivere i processi e le tecnologie attuali applicate in ambito industriale è necessario specificare che la scelta di un processo piuttosto che un altro è funzione di numerosi fattori, primi fra tutti la portata della corrente da trattare e la concentrazione di inquinante [3].

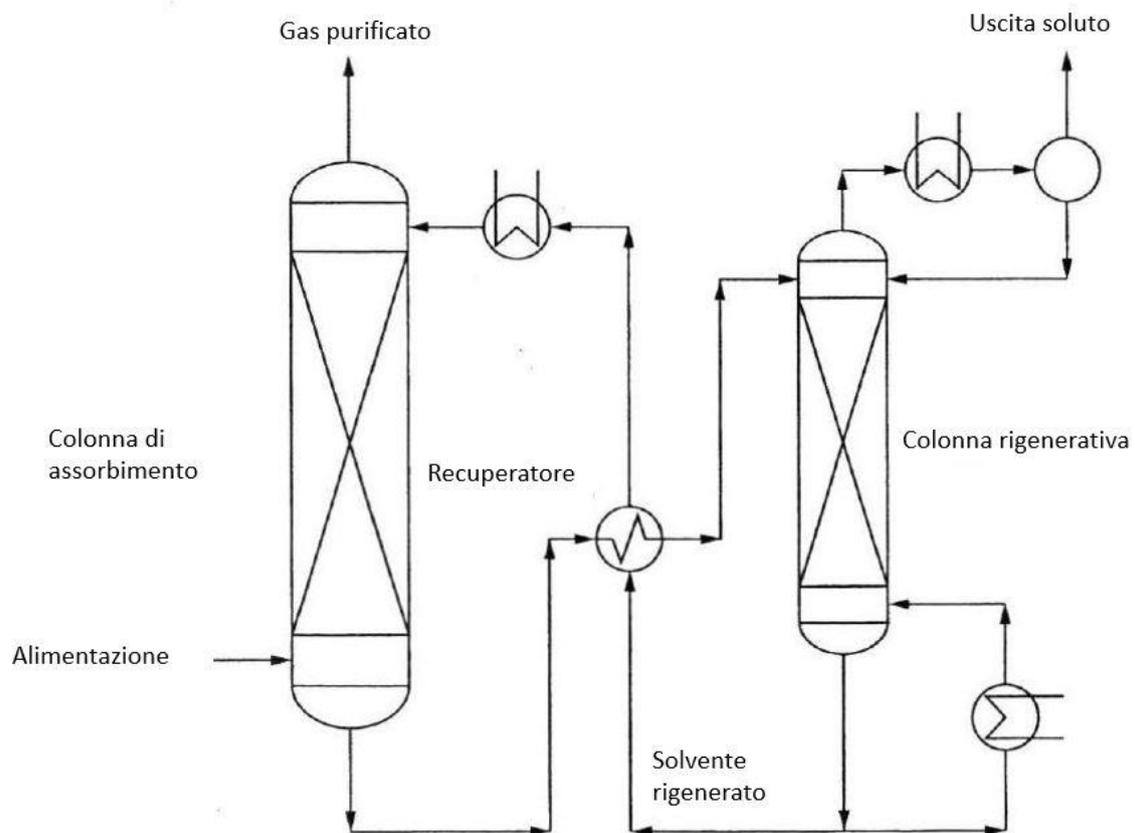


**Figura 1.1:** Dipendenza della scelta del processo di purificazione in funzione di concentrazione di inquinante e portata volumetrica della corrente da trattare [3].

I processi di separazione sono gli adsorbimenti, l'assorbimento e le condensazioni. Questi sono utili quando il composto organico volatile può essere utilizzato o venduto, per cui il recupero e lo stoccaggio potrebbe risultare una strategia conveniente. A basse portate e concentrazioni, spesso si opta per un adsorbimento. I materiali più utilizzati sono dei carboni attivi, che offrono una elevatissima superficie disponibile per l'adsorbimento dell'inquinante sui siti attivi. Le interazioni che si sviluppano fra sito attivo e molecola inquinante sono

principalmente di tipo fisico, per cui i processi di adsorbimento su carbone attivo sono esotermici e dunque favoriti termodinamicamente da basse temperature. È possibile spostare l'equilibrio aumentando la temperatura e desorbire il VOC separato rigenerando quindi il materiale adsorbente. Per poter operare in continuo, si adoperano due colonne che alternano fasi di adsorbimento di VOC a fasi di rigenerazione tramite un gioco di valvole.

Quando la temperatura di condensazione dell'inquinante è idonea, è possibile separarlo per semplice condensazione. Tuttavia, per rendere conveniente la separazione da un punto di vista energetico, è necessario che le portate in gioco siano abbastanza basse e che le concentrazioni di inquinante siano alte. A valori di portata e concentrazione intermedi, è conveniente operare con un assorbimento in colonna, a piatti o a riempimento. Questa soluzione può risultare conveniente se la portata da trattare non è eccessivamente alta: se così non fosse, aumenterebbe anche la portata di solvente necessaria ad ottenere il grado di purezza richiesto e quindi si otterrebbe un diametro di colonna troppo elevato. In maniera analoga è necessario che la concentrazione iniziale di composto organico volatile non sia troppo bassa, dato che la purificazione di correnti diluite è più difficoltosa e sarebbero necessari più stadi di equilibrio, quindi una altezza di colonna eccessiva. Nei più comuni schemi di processo utilizzati, è prevista un'ulteriore colonna necessaria al recupero del solvente come mostrato in figura 1.2.

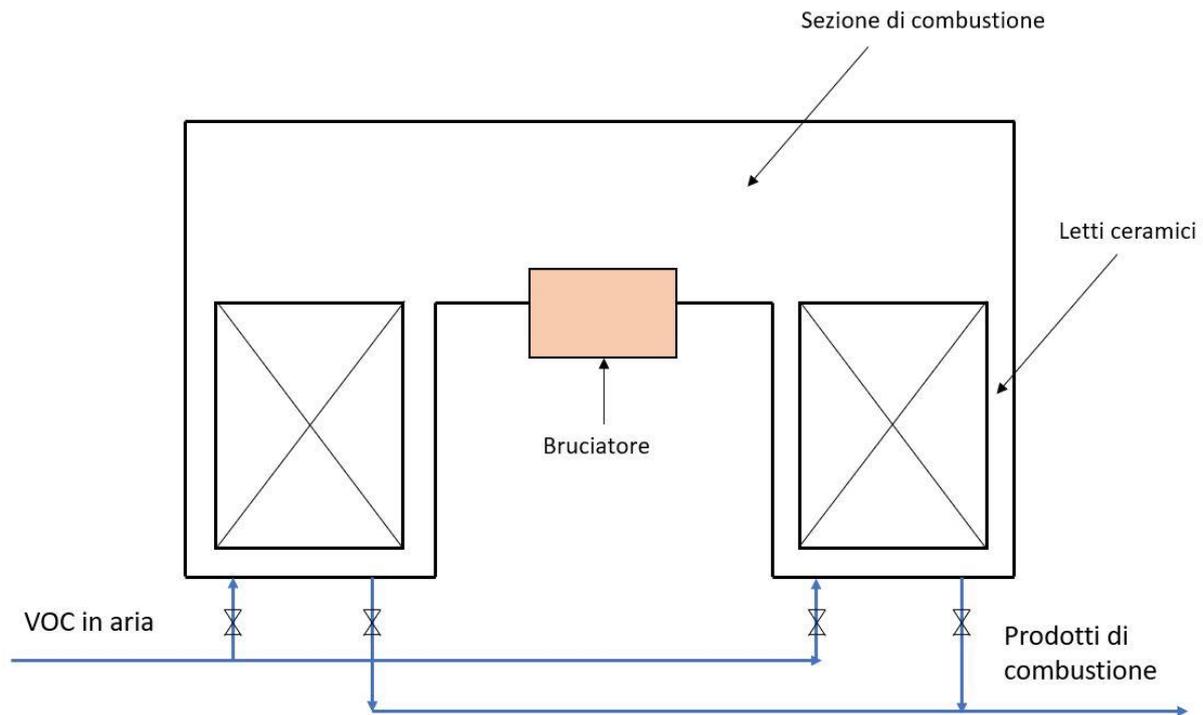


**Figura 1.2:** Schema del processo di rimozione di inquinante tramite assorbimento con rigenerazione del solvente, con modifiche [3].

Quando il composto organico volatile non ha valore commerciale ed è preferibile eliminarlo piuttosto che recuperarlo, si opta per dei processi ossidativi. Le ossidazioni biologiche risultano economiche e vantaggiose quando le portate in gioco sono elevate e le

concentrazioni di inquinanti molto basse. È una soluzione spesso utilizzata per rimuovere VOC responsabili di cattivi odori.

La maggior parte delle correnti industriali gassose contenenti VOC rientrano nel range di portata e concentrazione ideale per essere trattato con la combustione. La combustione termica o catalitica consente di abbattere quasi la totalità di inquinante. Entrambi i metodi hanno bisogno di un combustibile ausiliario per l'avvio e per il mantenimento della corretta temperatura operativa. Per diminuire il consumo di combustibile ausiliario si utilizzano i combustori rigenerativi schematizzati in figura 1.3 [6].



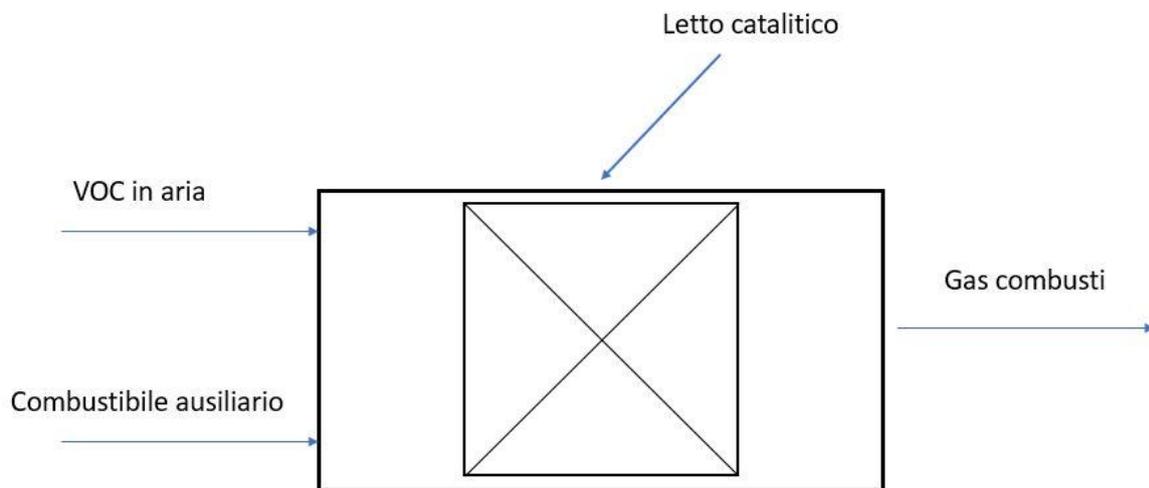
**Figura 1.3:** Rappresentazione di un combustore termico rigenerativo, con modifiche [6].

Il sistema è costituito da due letti in riempimento ceramico che in maniera alternativa preriscaldano la corrente da trattare. In particolare, durante il funzionamento, il secondo letto verrà riscaldato dai gas esausti in uscita dall'apparecchiatura. Una volta raggiunta la temperatura idonea, tramite un gioco di valvole di intercettazione verrà inviata la corrente da trattare attraverso il letto 2, che preriscalderà adesso la corrente da trattare e così via. Le temperature di esercizio sono abbastanza alte e dunque i costi di esercizio sono abbastanza alti se paragonati ad altre tipologie di trattamento.

Per abbassare le temperature di esercizio, vengono impiegati i combustori catalitici. Esistono in commercio tantissime tipologie di catalizzatori con finestra di temperatura operativa molto più bassa. L'applicabilità di questa tecnologia è limitata dalla possibile presenza di veleni nella corrente, che andrebbero a rovinare i catalizzatori diminuendone l'efficienza di abbattimento. Il controllo della temperatura del processo deve essere molto attento, in quanto a temperature inferiori alla minima temperatura operativa del catalizzatore non si ha abbattimento di inquinante, mentre a temperature superiori alla massima temperatura di

esercizio si rischia di rovinare il catalizzatore. I combustori catalitici sono ideati per il trattamento di correnti con portata e concentrazione abbastanza costanti nel tempo. Delle variazioni di concentrazione di inquinante potrebbero provocare picchi di concentrazione di combustibile e quindi di calore sviluppato durante la reazione, possibilmente pericolosi per il catalizzatore; inoltre è opportuno prevedere una filtrazione della corrente in ingresso al reattore: eventuali polveri disperse potrebbero sporcare il catalizzatore e quindi comprometterne l'efficienza [6].

Risulta chiaro che la combustione catalitica presenta notevoli vantaggi tra cui la riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$ , ma la gestione e il controllo del processo devono essere inevitabilmente più attenti e restrittivi.



**Figura 1.4:** Rappresentazione di un combustore catalitico, con modifiche [3].

#### 1.4. Abbattimento fotocatalitico di VOC

Una tecnologia di abbattimento catalitico di VOC emergente è costituita dalla ossidazione fotocatalitica. Questa tecnica consente di abbattere gli inquinanti operando a basse temperature, attivando il catalizzatore con una radiazione elettromagnetica ad una specifica frequenza invece che termicamente. Un processo catalitico efficiente operante a bassa temperatura e attivabile da una radiazione elettromagnetica possibilmente presente nella luce solare, presenterebbe il notevole vantaggio di non utilizzare combustibile ausiliario per l'avvio e per il mantenimento della corretta temperatura di esercizio; inoltre verrebbe evitata l'emissione di ulteriore  $\text{CO}_2$  dovuta alla combustione del combustibile ausiliario.

##### 1.4.1. Introduzione alla fotocatalisi

La fotocatalisi è quel processo in cui la velocità di una reazione chimica viene aumentata grazie alla presenza di un particolare catalizzatore, che esplica la sua azione catalitica solo se irradiato da una radiazione elettromagnetica con opportuna frequenza. Le applicazioni della fotocatalisi sono svariate, e spaziano in vari campi industriali e civili. Trova applicazione

nella rimozione di inquinanti in fase acquosa e gassosa, nella produzione di pannelli e superfici autopulenti e nella eliminazione di odori.

In fotocatalisi eterogenea, in analogia alla catalisi eterogenea, l'intero processo è schematizzabile in diversi step:

1. Migrazione dei reagenti dalla fase fluida alla superficie del catalizzatore
2. Adsorbimento dei reagenti sui siti attivi
3. Reazione in fase adsorbita
4. Desorbimento dei prodotti
5. Migrazione dei prodotti dalla superficie alla fase fluida

La principale differenza fra fotocatalisi eterogenea e catalisi eterogenea è che nel primo caso l'energia di attivazione viene fornita dal contenuto energetico di una radiazione elettromagnetica, nel secondo caso invece l'attivazione è di natura termica. I fotocatalizzatori sono tipicamente dei semiconduttori, che una volta irradiati da una radiazione con contenuto energetico pari o superiore al band-gap, passano dallo stato di valenza allo stato di conduzione. Lo step riguardante la reazione in fase adsorbita è, nel caso di fotocatalisi, suddiviso in tre ulteriori stadi [7]:

- Assorbimento dei fotoni nel bulk del solido
- Passaggio dalla banda di valenza a quella di conduzione
- Processi di trasferimento elettronico

Quando un fotone con un opportuno contenuto energetico viene assorbito dal semiconduttore un elettrone è in grado di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, formando di conseguenza una buca di potenziale. Questa coppia elettrone-buca di potenziale è in grado di dar via ai processi di riduzione e ossidazione delle specie presenti in fase adsorbita; infatti avvengono dei processi di trasferimento elettronico che possono tradursi in formazione di radicali liberi altamente reattivi che saranno i veri responsabili dell'abbattimento dei composti organici volatili [7,8]. Queste tre fasi caratterizzanti i processi fotocatalitici sono riassunte in figura 1.5.

L'efficienza fotocatalitica può essere ridotta dal fenomeno della ricombinazione fra elettrone e buca di potenziale. Fra tutte le coppie formate ci sarà una frazione che non sarà utile alla riduzione o ossidazione delle specie adsorbite in superficie, ma che andrà incontro a ricombinazione con conseguente rilascio di energia, sotto forma di calore o luminescenza [9].

L'entità di questo fenomeno dipende dai materiali utilizzati e può essere ridotto con diverse strategie in fase di preparazione del fotocatalizzatore, come per esempio dopaggio con determinati ioni, creazione di nanostrutture orientate oppure deposizione di elementi di varia natura in superficie [10]. Il fenomeno della ricombinazione può avvenire nel bulk del catalizzatore o in superficie, ed è mostrato in figura 1.6.

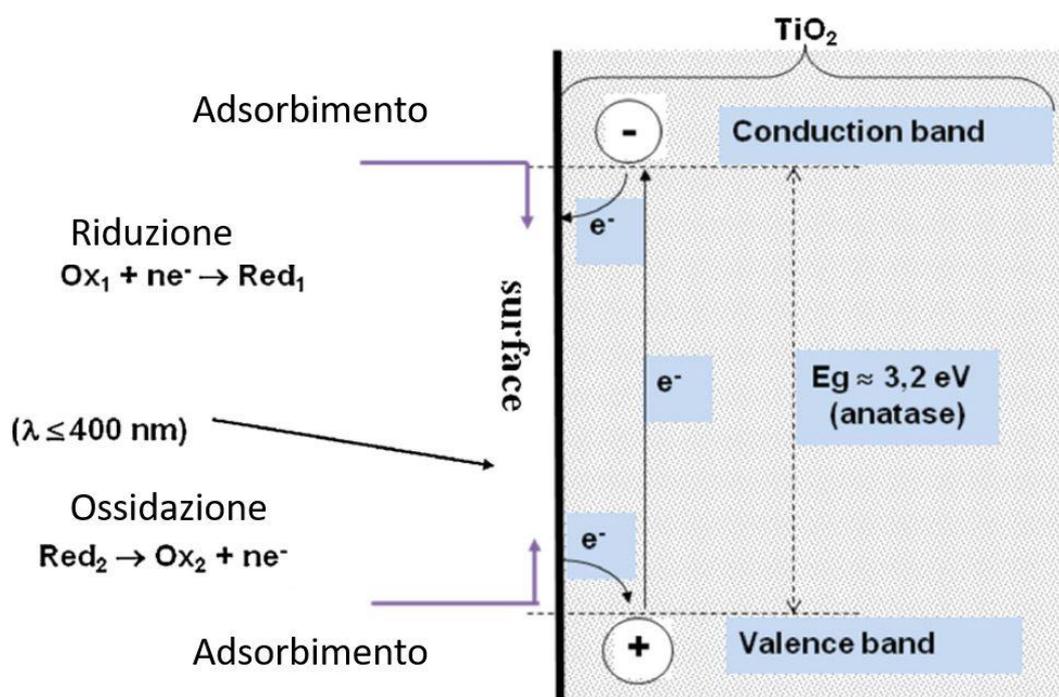


Figura 1.5: Meccanismo di attivazione fotocatalitica, con modifiche [7,8].

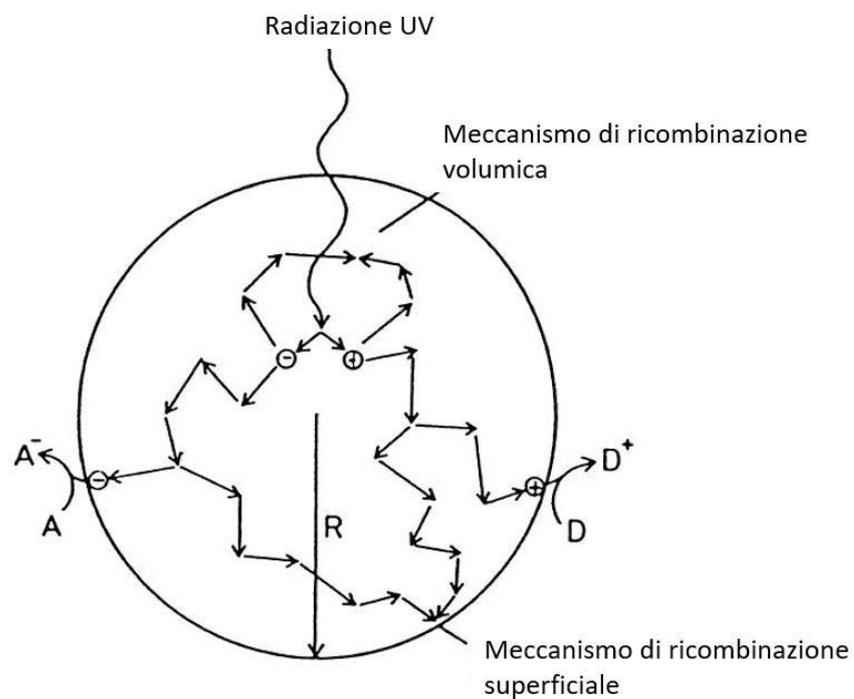


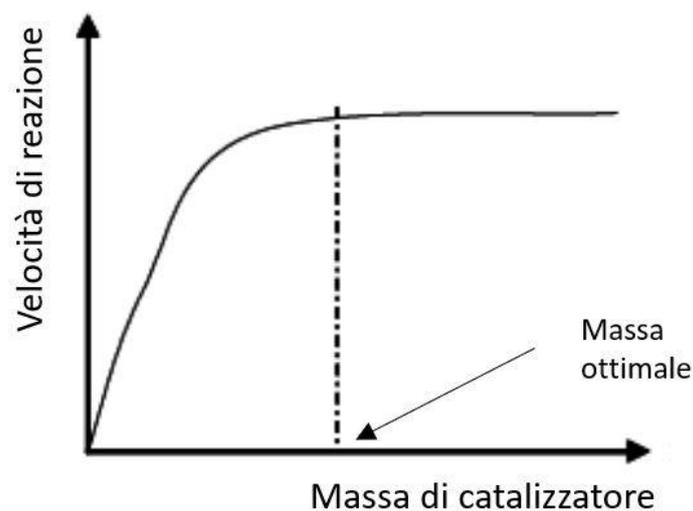
Figura 1.6: Meccanismo di ricombinazione elettrone-buca di potenziale, con modifiche [9].

I principali parametri di processo che influiscono sulla cinetica di abbattimento fotocatalitico di VOC sono la massa di catalizzatore utilizzato, la lunghezza d'onda della radiazione, la concentrazione dei reagenti, la temperatura di esercizio e il flusso radiante [9].

#### 1.4.1.1. Dipendenza della cinetica dalla massa di catalizzatore

Dagli esperimenti condotti in diverse configurazioni reattoristiche, è emerso che la velocità di reazione è inizialmente direttamente proporzionale alla massa di catalizzatore utilizzata, per poi tendere asintoticamente a un preciso valore di velocità di reazione come mostrato in figura 1.7.

Questo andamento implica che esiste un valore di massa di catalizzatore ottimale, oltre il quale non si ha un incremento significativo di velocità di reazione con la massa di fotocatalizzatore utilizzata. Questo valore di massa corrisponde alla situazione in cui tutte le particelle sono ben illuminate e quindi attive. Aumentando la quantità di catalizzatore, l'aumento della velocità di reazione è meno marcato a causa del fatto che diminuisce la frazione di superficie disponibile illuminata in maniera efficace [9].



**Figura 1.7:** Dipendenza della velocità di reazione dalla massa di catalizzatore, con modifiche [9].

#### 1.4.1.2. Dipendenza della cinetica dalla lunghezza d'onda

La velocità di reazione è funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente, in quanto il contenuto energetico della radiazione deve essere maggiore o uguale al band-gap del materiale.

Considerando a titolo d'esempio il biossido di titanio, che ha un band-gap di 3,2 eV (anatasio), risulta immediato calcolare la lunghezza d'onda necessaria ad attivare il materiale combinando la (1.3) e la (1.4), ottenendo una lunghezza d'onda di almeno 400 nm, corrispondente al campo UV [9].

$$E = h * \nu \quad (1.3)$$

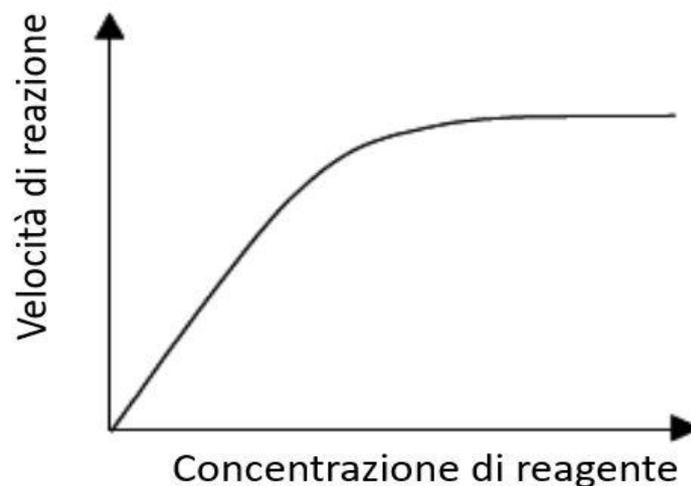
$$c = \lambda * v \quad (1.4)$$

#### 1.4.1.3. Dipendenza della cinetica dalla concentrazione dei reagenti

Il modello che meglio interpreta le reazioni di questo tipo è il modello di Langmuir-Hinshelwood, che implica la proporzionalità diretta fra velocità di reazione e grado di ricoprimento  $\theta$ . La figura 1.8 riporta l'andamento della velocità di reazione con la concentrazione iniziale di reagente.

$$r = k * \theta = k * \frac{K * C}{1 + KC} \quad (1.5)$$

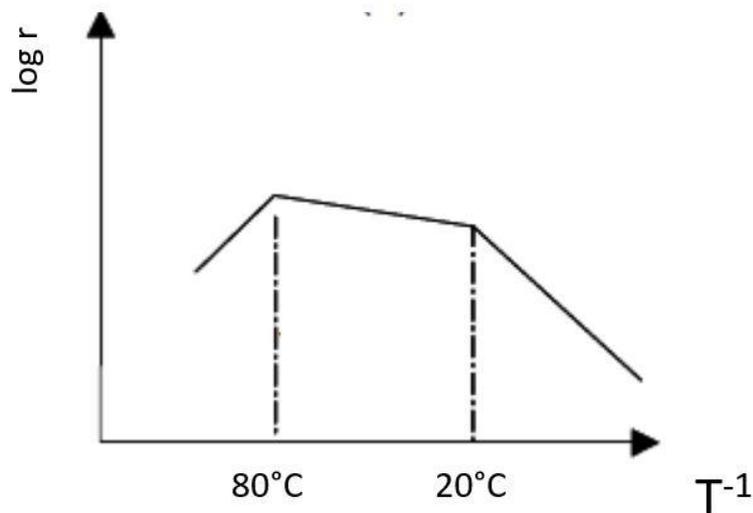
K rappresenta la costante di equilibrio del processo di adsorbimento e k la costante cinetica della reazione. Per concentrazioni molto basse, il termine KC al denominatore diventa trascurabile rispetto all'unità, per cui la reazione può essere considerata del primo ordine. Per concentrazioni molto elevate invece, il termine KC risulta molto superiore all'unità, per cui la cinetica della reazione può essere considerata di ordine 0 [9].



**Figura 1.8:** Dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione iniziale di reagente, con modifiche [9].

#### 1.4.1.4. Dipendenza della cinetica dalla temperatura

A temperature comprese fra i 20 e gli 80 °C l'energia di attivazione è molto bassa e quindi la velocità di reazione non è molto dipendente dalla temperatura. Per questo motivo i processi fotocatalitici vengono condotti a temperature comprese in questo range operativo. A temperature più alte, si osserva una diminuzione della velocità di reazione: questo fenomeno è dovuto alla esotermicità dell'adsorbimento. Aumentando la temperatura, lo step cineticamente limitante è l'adsorbimento, in quanto favorito da basse temperature. In maniera analoga, si osserva che a temperature molto basse, comprese fra 0 e i -40 °C, la velocità di reazione diminuisce. Questo è dovuto al fatto che a basse temperature il desorbimento dei prodotti diventa lo stadio cineticamente limitante [9]. Il comportamento è riassunto in figura 1.9.

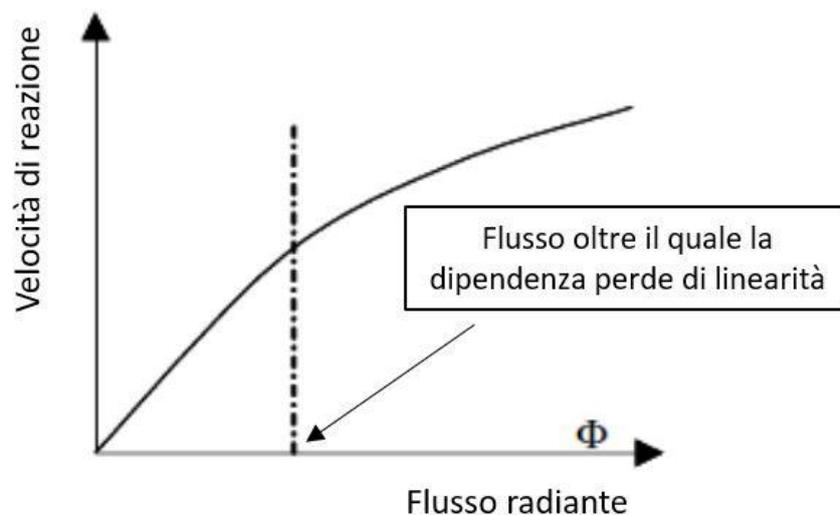


**Figura 1.9:** Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, con modifiche [9].

#### 1.4.1.5. Dipendenza della cinetica dal flusso radiante

La velocità di reazione risulta inizialmente proporzionale al flusso radiante ed esiste un valore di flusso oltre il quale la proporzionalità è rispettata con la radice del flusso.

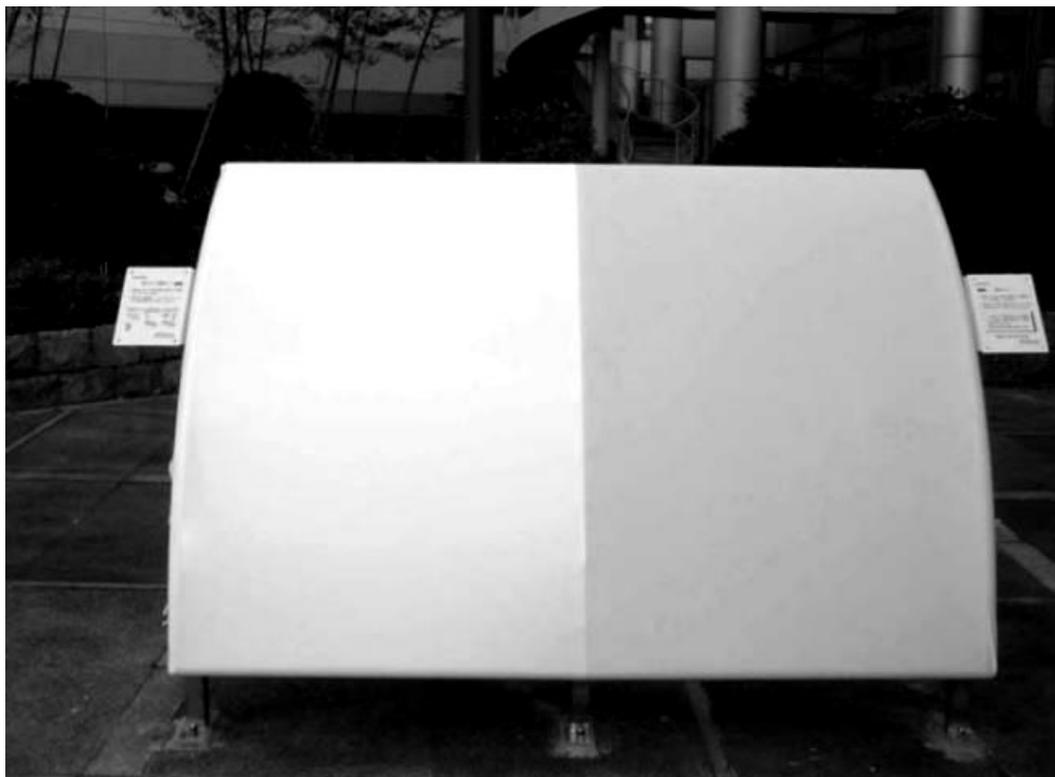
Questo comportamento è una ulteriore conferma dei meccanismi di attivazione catalitici caratteristici dei processi fotocatalitici, infatti risulta intuitivo pensare che la velocità di reazione aumenti, oltre che all'aumentare della frequenza della radiazione, anche all'aumentare del flusso radiante [9].



**Figura 1.10:** Dipendenza della velocità di reazione dal flusso radiante, con modifiche [9].

#### 1.4.2. Ossidi di titanio

I materiali attualmente più studiati e promettenti in fotocatalisi sono gli ossidi di titanio. La titania è un materiale chimicamente stabile, relativamente economico da produrre e disponibile commercialmente grazie al suo attuale utilizzo in diversi ambiti, per esempio come pigmento bianco nelle vernici e nelle materie plastiche. Le sue proprietà fotocatalitiche sono già state impiegate per la produzione di pannelli autopulenti in grado di degradare, quando esposti alla luce solare, gli inquinanti organici responsabili dell'imbrunimento tipico da smog [11].

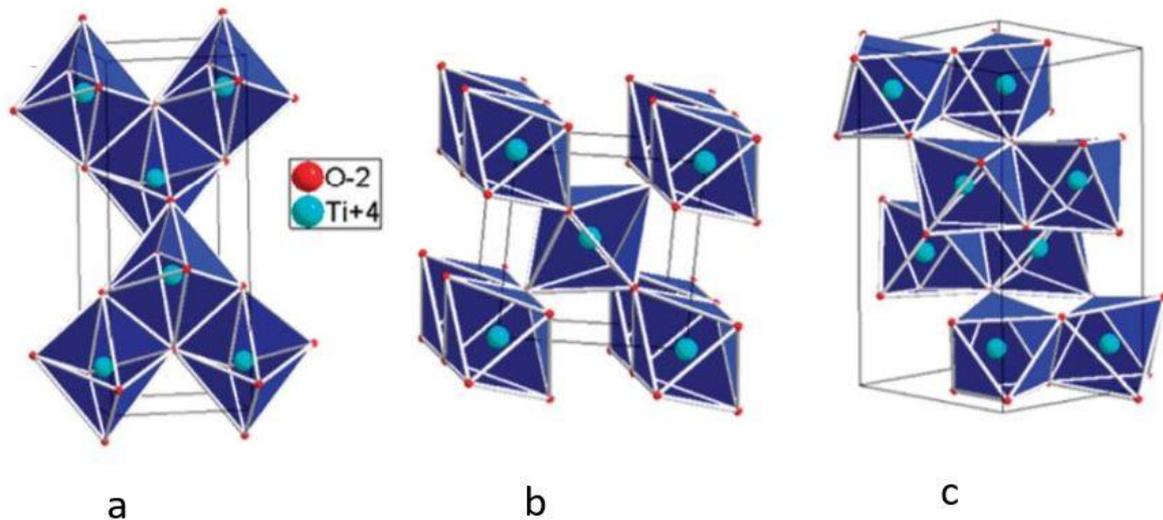


**Figura 1.11:** Fotografia di un pannello autopulente confrontato con un pannello non rivestito da particelle di titania, dopo 2 mesi di esposizione allo smog, con modifiche [11].

Il band-gap della titania pura, può essere superato tramite irraggiamento UV, o eventualmente sfruttando la piccola frazione di UV presente nello spettro solare. Gli attuali studi sui dopaggi con metalli e non metalli sono tesi alla produzione di polveri di titania con minori band-gap, in modo tale da aumentare la loro attività sfruttando maggiormente la luce solare.

In natura la titania esiste sotto forma di differenti forme cristalline, e le più comuni sono anatasio, rutilio e brookite. La figura 1.12 mostra la differente disposizione spaziale degli atomi all'interno delle diverse strutture cristalline.

Il parametro chiave che governa la formazione delle diverse forme cristalline è la temperatura. In particolare, a temperature di calcinazione inferiori ai 600°, la fase cristallina preponderante risulta essere l'anatasio [9].



**Figura 1.12:** Diverse strutture cristalline della titania: a) Anatasio, b) Rutilio, c) Brookite, con modifiche [12].

I costituenti della titania sono estremamente abbondanti in natura, e data la sua versatilità di applicazione, è ampiamente studiata per l'abbattimento di inquinanti organici sia in fase gas che in fase acquosa. Il campione commerciale P-25 viene comunemente utilizzato come termine di paragone per le prestazioni fotocatalitiche. Esso è costituito da un mix di anatasio e rutilio, con percentuale di anatasio di circa il 75% e la restante parte formata da rutilio e fase amorfa. In ogni caso, il meccanismo con il quale il materiale esplica la sua azione fotocatalitica è quello della formazione della coppia buca di potenziale-elettrone. I veri responsabili dell'abbattimento di inquinanti organici sono il radicale ossidrilico e superossido. Il primo si forma a partire dall'acqua adsorbita in superficie tramite la buca di potenziale, il secondo invece si forma dalla riduzione di ossigeno adsorbito tramite l'elettrone disponibile [13, 14].



## 2. Sintesi dei fotocatalizzatori

In questo lavoro sono stati sintetizzati sei campioni di polveri catalitiche di titania, quattro dei quali dopati con diversi elementi e utilizzando diverse metodologie di sintesi:

- Titania mesoporosa pura, con sintesi in 7 giorni ( $\text{TiO}_2\text{-m}$ )
- Titania mesoporosa pura, con sintesi in 3 giorni ( $\text{TiO}_2\text{-3gg}$ )
- Titania mesoporosa dopata con fosforo, con sintesi in 7 giorni ( $\text{P-TiO}_2$ )
- Titania mesoporosa dopata con azoto, con sintesi in 3 giorni ( $\text{N-TiO}_2$ )
- Titania mesoporosa dopata con zirconio, con sintesi in 3 giorni ( $\text{Zr-TiO}_2$ )
- Titania mesoporosa dopata con zirconio e azoto, con sintesi in 3 giorni ( $\text{Zr-N-TiO}_2$ )

Le tecniche di preparazione utilizzate rientrano nella classe di sintesi SOL-GEL, utilizzatissima per la produzione di diversi materiali ceramici e vetrosi. Con questa sintesi si ottengono dei materiali molto puri, con elevata omogeneità strutturale e porosità; inoltre il processo risulta di facile controllo e le temperature di sintesi sono mantenute basse se paragonate ad altre tipologie di sintesi di materiali ceramici.

Il metodo prevede la preparazione di una soluzione tramite miscelazione di opportuni reagenti, che formerà a causa della reazione chimica un sol, ovvero una sospensione colloidale costituita da particelle solide disperse in una matrice liquida. La seconda fase prevede la formazione di un gel, ovvero una dispersione costituita da un liquido disperso in una matrice solida, in seguito a processi di polimerizzazione e idrolisi. La terza e ultima fase prevede dei trattamenti termici per rimuovere le molecole di solvente, precursore e altre impurità. La modalità con cui viene effettuato questo ultimo step determina le caratteristiche strutturali del materiale finale [15].

Mediante l'aggiunta in fase di sintesi di altri reagenti, è possibile ottenere all'interno della struttura cristallina finale diversi elementi, che possono tradursi in diverse caratteristiche funzionali e morfologiche. Sintesi di questo tipo possono essere utilizzate, oltre che per la produzione di titania pura e dopata, anche per produrre silice, ossidi di alluminio e altri ossidi metallici.

### 2.1. Sintesi di Titania pura

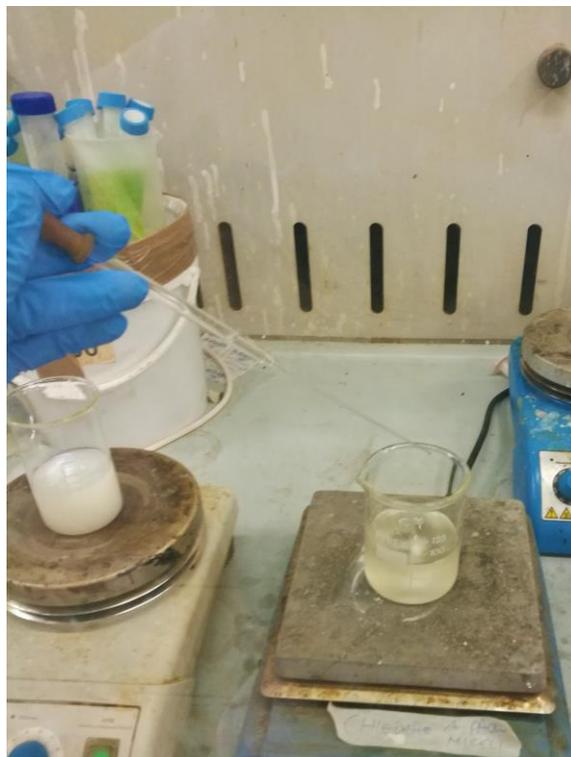
La  $\text{TiO}_2\text{-m}$  è stata sintetizzata utilizzando la seguente procedura [16]:

1. Preparazione della soluzione 1: aggiunta goccia a goccia di 10 g di butossido di titanio a 60 ml di una soluzione acquosa di acido acetico al 20% in volume, mantenendo in agitazione vigorosa a temperatura ambiente per circa 4 ore
2. Preparazione della soluzione 2: aggiunta di circa 6 g di Pluronic 123 a 40 ml di etanolo anidro, mantenendo in agitazione vigorosa per circa 4 ore a temperatura ambiente

3. Aggiunta goccia a goccia della soluzione 2 nella soluzione 1, mantenendo in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente
4. Inserimento del gel in una autoclave in teflon, per poi porre il tutto in forno a 85 °C per 48 ore
5. Essiccamento a 80 °C
6. Calcinazione a 450 °C per 4 ore, utilizzando una rampa di riscaldamento di 1,8 °C al minuto

La  $\text{TiO}_2$ -3gg è stata sintetizzata utilizzando la seguente procedura [17]:

1. Preparazione della soluzione 1: aggiunta di 1 ml di acqua a 40 ml di etanolo anidro, in agitazione
2. Preparazione della soluzione 2: aggiunta di 1 ml di HCl 12 M a 12 ml di butossido di titanio, in agitazione
3. Aggiunta goccia a goccia della soluzione 2 alla soluzione 1, mantenendo la soluzione in agitazione vigorosa per 24 ore a temperatura ambiente
4. Essiccamento a 100 °C
5. Calcinazione a 450 °C per 4 ore, utilizzando una rampa di riscaldamento di 1,8 °C al minuto



**Figura 2.1:** Aggiunta goccia a goccia della soluzione 2 nella soluzione 1.

## 2.2. Sintesi di Titania dopata

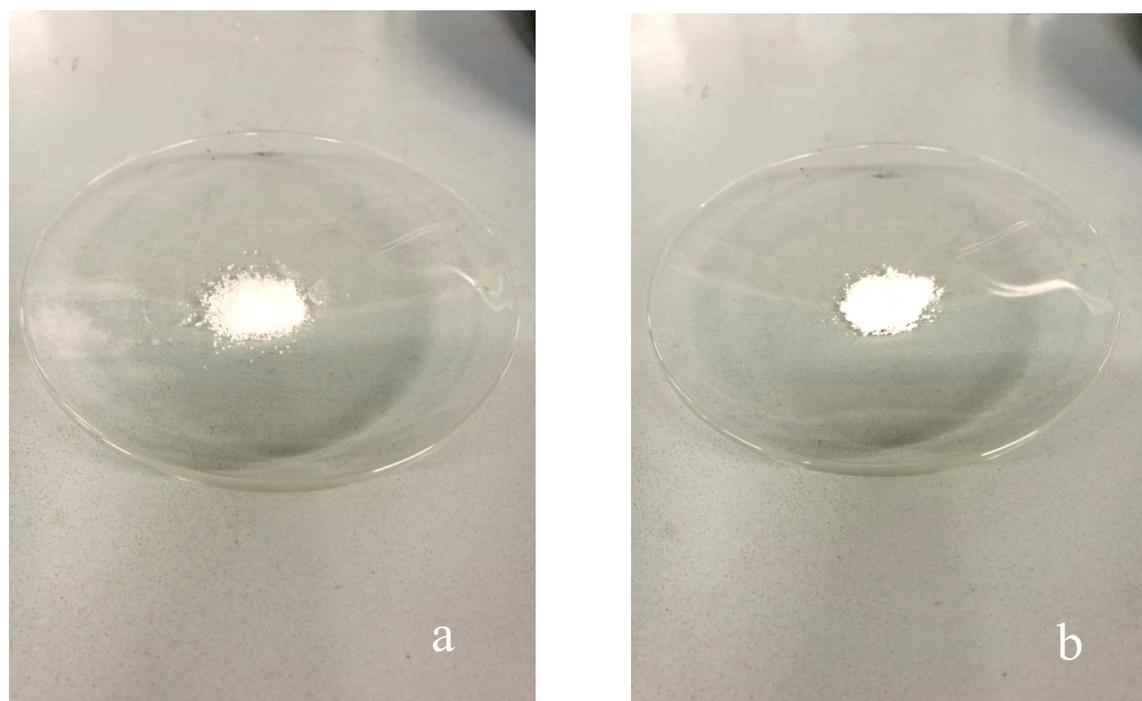
La P-TiO<sub>2</sub> è stata sintetizzata seguendo la procedura descritta per la sintesi della TiO<sub>2</sub>-m [16], con la sola aggiunta alla soluzione 1 di 0,17 g di acido ortofosforico all' 85% in peso, al fine di ottenere nel prodotto finale un rapporto atomico fra fosforo e titanio di 0,05.

La N-TiO<sub>2</sub> è stata sintetizzata seguendo la procedura descritta per la sintesi della TiO<sub>2</sub>-3gg, con la sola aggiunta di 0,45 ml di NH<sub>3</sub> al 30% in volume alla soluzione risultante dal miscelamento della soluzione 2 alla soluzione 1, al fine di ottenere nel prodotto finale un rapporto atomico azoto e titanio di 0,2 [17].

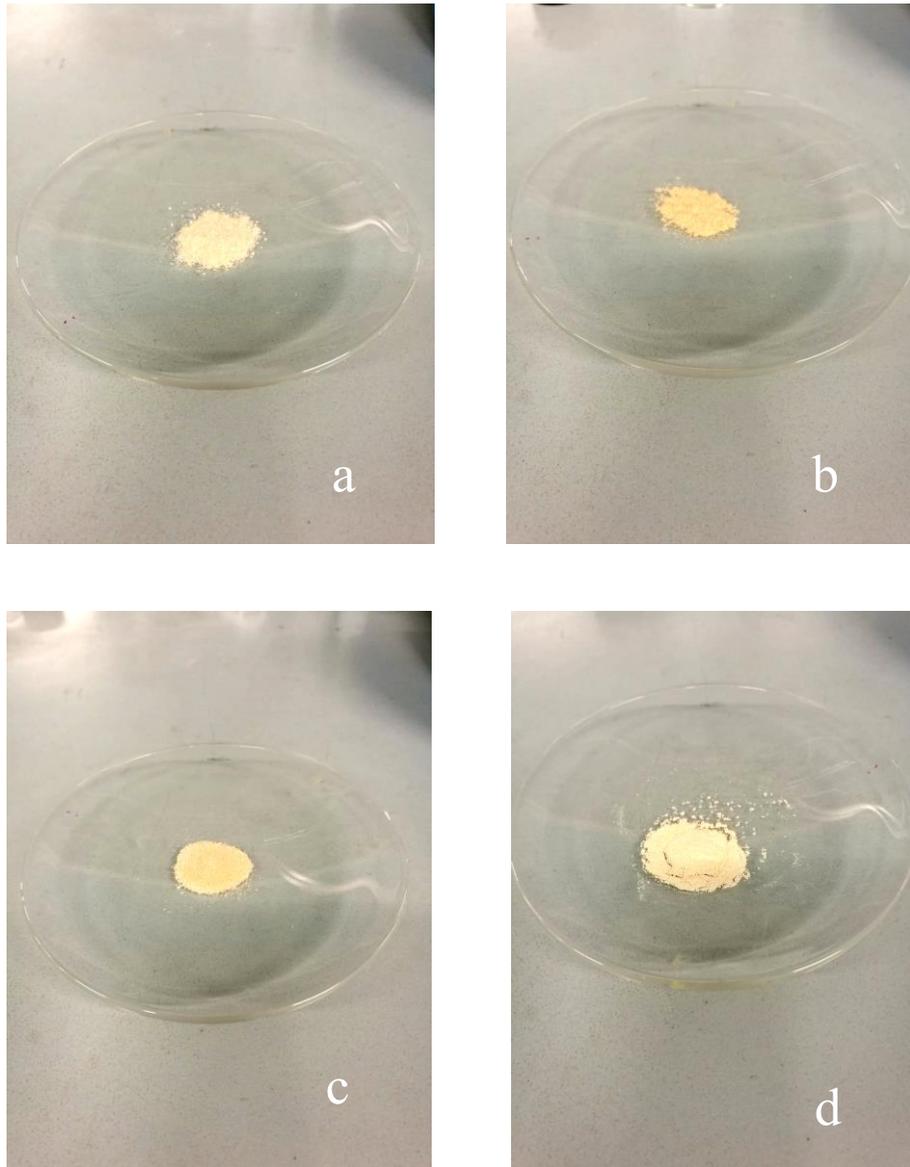
La Zr-TiO<sub>2</sub> è stata sintetizzata seguendo la procedura descritta per la sintesi della TiO<sub>2</sub>-3gg, con la sola aggiunta di 2,27 g di cloruro di zirconio ottaidrato alla soluzione 1. La quantità di cloruro di zirconio è stata calcolata per ottenere un rapporto Zr/Ti di 0,2 [17].

La Zr-N-TiO<sub>2</sub> è stata sintetizzata seguendo la procedura descritta per la sintesi della TiO<sub>2</sub>-3gg, con la sola aggiunta di 1,71 g di cloruro di zirconio ottaidrato alla soluzione 1. Una volta unite goccia a goccia le soluzioni 1 e 2, sono stati aggiunti 0,34 ml di NH<sub>3</sub> al 30% in volume. Le quantità sono state calcolate per ottenere dei rapporti Zr/Ti e N/Ti di 0,15 [17].

Le masse dei catalizzatori ottenute con queste metodologie di sintesi sono riassunte in tabella 2.1.



**Figura 2.2:** Campioni di titania pura sintetizzati: a) TiO<sub>2</sub>-m b) TiO<sub>2</sub>-3gg.



**Figura 2.3:** Campioni di titania dopata sintetizzati: a) P-TiO<sub>2</sub> b) N-TiO<sub>2</sub> c) Zr-TiO<sub>2</sub> d) Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

**Tabella 2.1:** Masse di catalizzatore ottenute.

Catalizzatore	Massa di catalizzatore (g)
TiO <sub>2</sub> -m	1,9
TiO <sub>2</sub> -3gg	2,75
N-TiO <sub>2</sub>	2,58
P-TiO <sub>2</sub>	1,91
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	3,2
Zr-TiO <sub>2</sub>	3,81

### 3. Caratterizzazione delle polveri

#### 3.1. Analisi BET

La porosimetria ad azoto consente di ottenere delle informazioni sulle polveri molto importanti in catalisi quali superficie specifica, volume dei pori e dimensioni dei pori. Il calcolo di queste ultime proprietà è possibile grazie alla teoria di Brunauer-Emmett-Teller.

La procedura prevede un degasaggio delle polveri, in modo tale da far desorbire eventuali impurezze adsorbite all'interno dei pori del materiale, condotto a 200 °C per circa 2 ore. Successivamente si inseriscono i campioni in un apparecchio che utilizza l'adsorbimento e il desorbimento di azoto liquido sulla superficie dei campioni a 77 K per il calcolo delle proprietà superficiali.

Il calcolo della superficie specifica viene effettuato a partire dalla equazione BET [18] (3.1)

$$\frac{P/P^0}{n * (1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{C - 1}{n_m * C} * (P/P^0) \quad (3.1)$$

In cui:

- n è la quantità in moli di gas adsorbito
- n<sub>m</sub> è la quantità in moli del gas adsorbito sul monostrato
- P è la pressione
- P° è la tensione di vapore del gas alla temperatura di esercizio
- C è una costante legata alla entalpia di adsorbimento

Una volta calcolato n<sub>m</sub>, si procede al calcolo della superficie specifica BET tramite l'equazione (3.2).

$$S_{BET} = \frac{n_m * L * a_m}{m} \quad (3.2)$$

In cui

- L è il numero di Avogadro
- m è la massa di catalizzatore
- a<sub>m</sub> è l'area occupata da una molecola di azoto adsorbita in superficie (0,162 nm<sup>2</sup>)

Il calcolo di  $n_m$  e  $C$  viene effettuato tramite linearizzazione dell'equazione (3.1), interpolando i dati sperimentali, ponendo in ordinata  $X/[(1-X)n]$  e in ascissa  $X$ , dove  $X = P/P^\circ$ , ottenendo l'equazione (3.3).

$$y = \frac{1}{C * n_m} + \frac{C - 1}{C * n_m} * x \quad (3.3)$$

Risulta immediato il calcolo di  $C$  e  $n_m$  dalla analisi della pendenza e dell'intercetta della retta ottenuta sperimentalmente [18, 19, 20]. Il calcolo della distribuzione della dimensione dei pori viene effettuato a partire dai risultati delle isoterme di adsorbimento o desorbimento utilizzando il metodo di integrazione numerica BJH, grazie al quale si ottiene la distribuzione del diametro (e del volume) dei pori a partire dalla equazione di Kelvin. Questa procedura di calcolo è direttamente implementata nel software di comando della apparecchiatura utilizzata.

Le ipotesi che il metodo BET utilizza, sono le seguenti [20]:

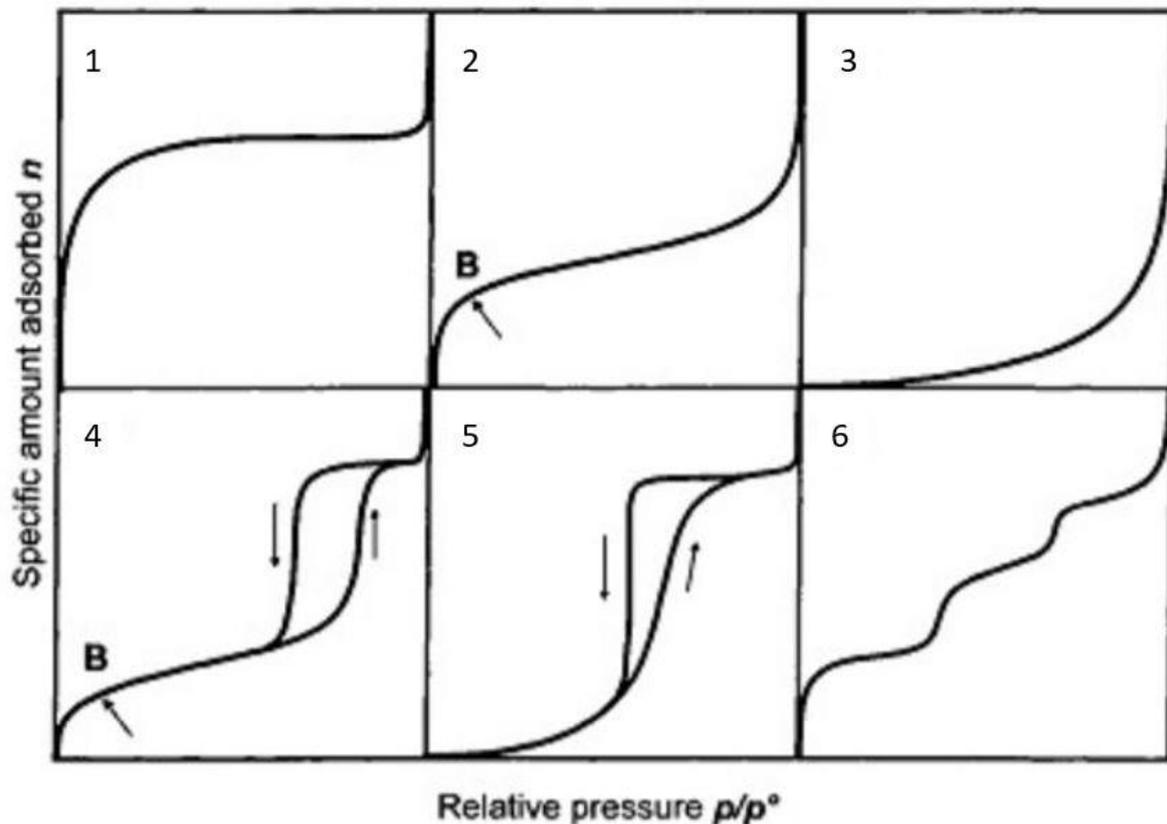
- Costanza del calore di adsorbimento nella formazione del primo monostrato
- Le interazioni fra molecole adsorbite appartenenti allo stesso strato, sono trascurabili
- Possibilità di formazione di multistrati
- Il calore di adsorbimento nella formazione degli strati successivi al primo, è uguale al calore di condensazione

In figura 3.1 sono mostrate le apparecchiature utilizzate per il degasaggio e per la porosimetria ad azoto.



**Figura 3.1:** Strumento utilizzato per il degasaggio (a sinistra), strumento utilizzato per la analisi BET (a destra).

L'analisi fornisce delle isoterme di adsorbimento, che confrontate alle isoterme di adsorbimento fornite dalla classificazione IUPAC riportate in figura 3.2, forniscono informazioni importanti sulla dimensione dei pori e sulle interazioni che si sviluppano fra molecole adsorbite e materiale adsorbente.



**Figura 3.2:** Isotherme di adsorbimento fornite dalla IUPAC, con modifiche [21].

Le isoterme di tipo 1 sono tipiche di materiali fortemente microporosi. Questo giustifica la presenza del plateau, indice del fatto che la quantità di molecole adsorbite all'interno dei pori è molto maggiore rispetto alla quantità di molecole adsorbite sulla superficie esterna.

Le isoterme di tipo 2 sono tipiche dei materiali non porosi o macroporosi. Il punto B è un punto caratteristico in corrispondenza del quale l'adsorbimento cessa di essere monostrato e inizia ad essere multistrato.

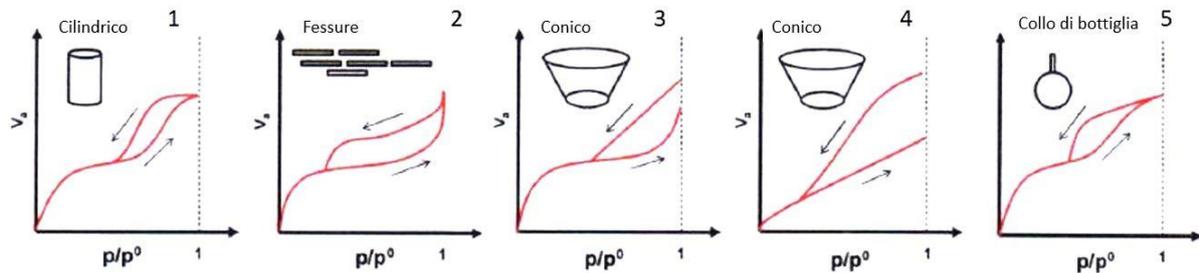
Le isoterme di tipo 3 sono comuni in quei materiali in cui le interazioni specifiche fra materiale adsorbente e molecole adsorbite sono blande, infatti è necessaria una elevata pressione di gas da adsorbire per ottenere un elevato numero di molecole adsorbite.

Le isoterme di tipo 4 sono caratteristiche di materiali mesoporosi. Anche in questo caso è distinguibile un punto oltre il quale l'adsorbimento è multistrato. Ad un certo valore di pressione relativa, il gas inizia a condensare e si manifesta un forte aumento dell'adsorbimento.

Le isoterme di tipo 5 sono tipiche di quei materiali mesoporosi le cui interazioni con le molecole adsorbite sono blande.

Le isoterme di tipo 6 si manifestano in quei materiali non porosi caratterizzati da elevata regolarità superficiale [20, 21].

I cicli di isteresi possibilmente presenti sono utili alla identificazione della geometria dei pori nei materiali mesoporosi. Come mostrato in figura 3.3, a ogni forma dell'isteresi è associata una precisa geometria dei pori del materiale [21].



**Figura 3.3:** Geometria dei pori a seconda dei cicli di isteresi rilevati nelle isoterme di adsorbimento, con modifiche [21].

### 3.1.1. Risultati

Le analisi BET sono state effettuate su tutti i campioni sintetizzati e sul campione Degussa P-25, e i risultati sono riassunti in tabella 3.1. Di seguito si riportano le figure contenenti le isoterme di adsorbimento.

**Tabella 3.1:** Risultati della porosimetria ad azoto per i 7 campioni.

	Area BET m <sup>2</sup> /g	Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g)	Dimensione dei pori (nm)
TiO <sub>2</sub> -m	120	0,34	12
TiO <sub>2</sub> -3gg	48	0,1	5,2
P-TiO <sub>2</sub>	153	0,74	15,5
N-TiO <sub>2</sub>	56	0,11	4,4
Zr-TiO <sub>2</sub>	136	0,13	3
P-25	50	0,19	13
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	102	0,16	4,2

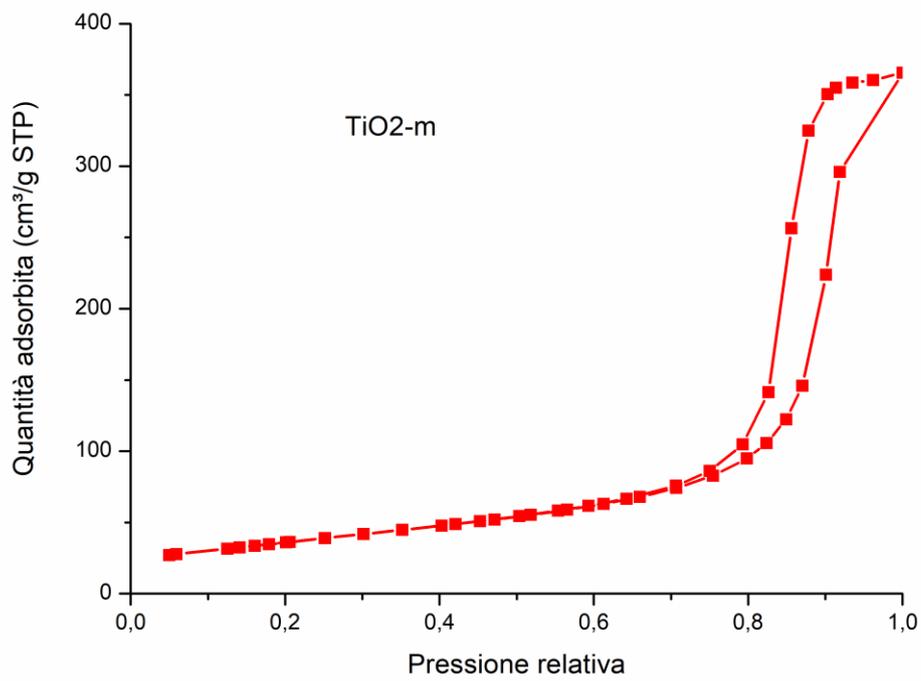


Figura 3.4: Isotherma di adsorbimento del campione TiO<sub>2</sub>-m.

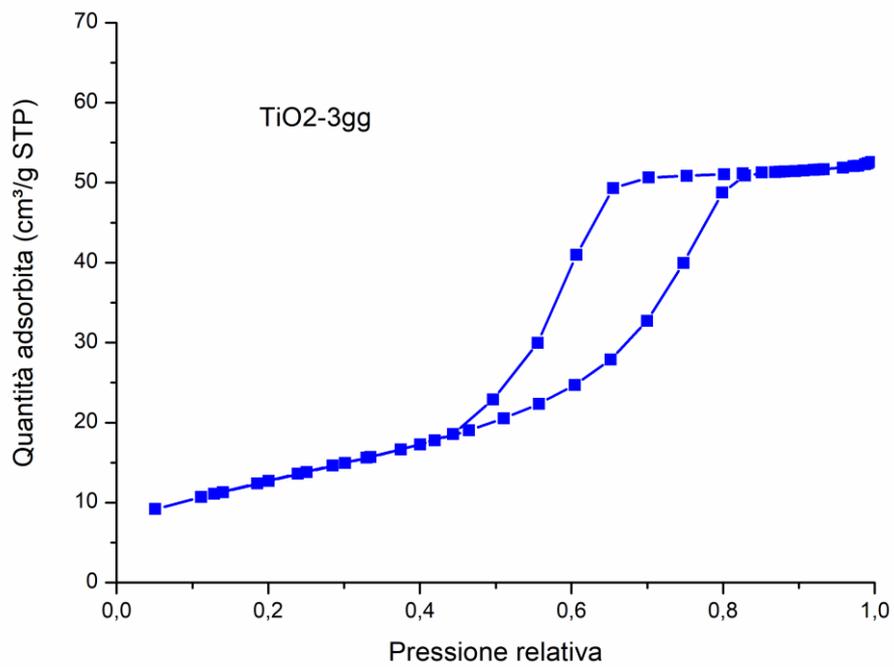
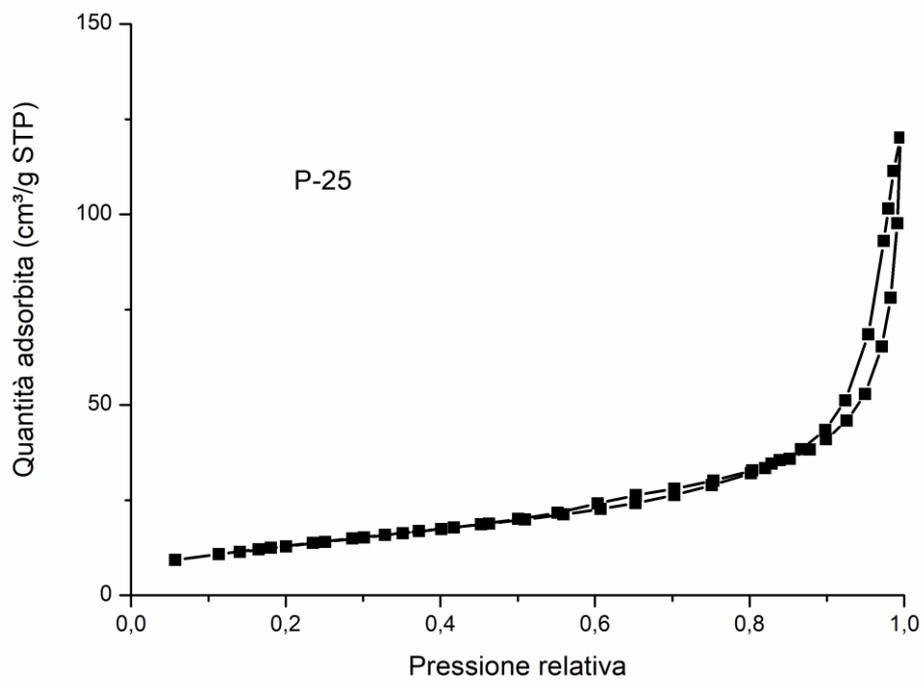
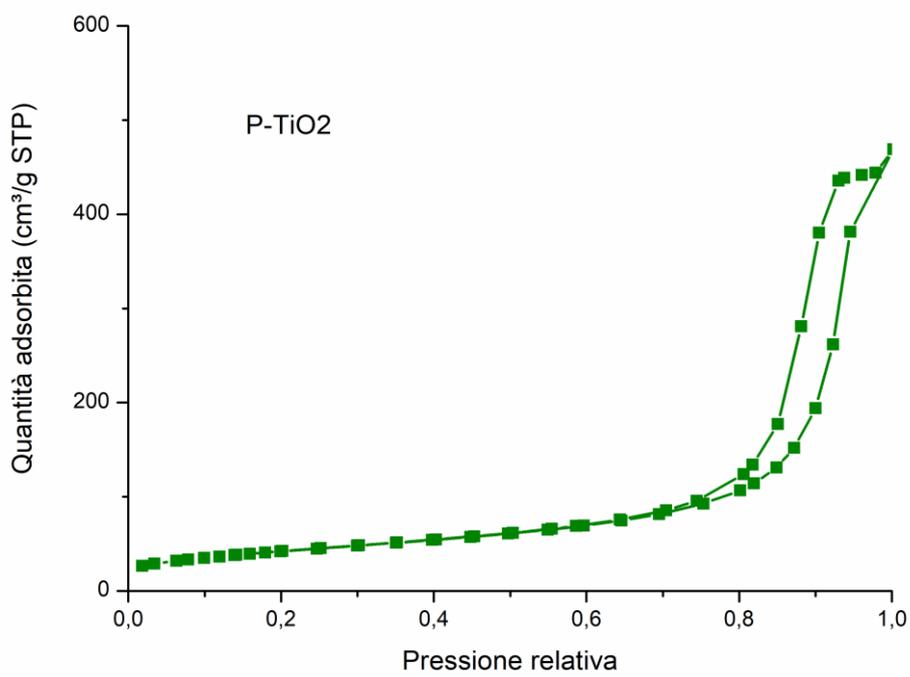


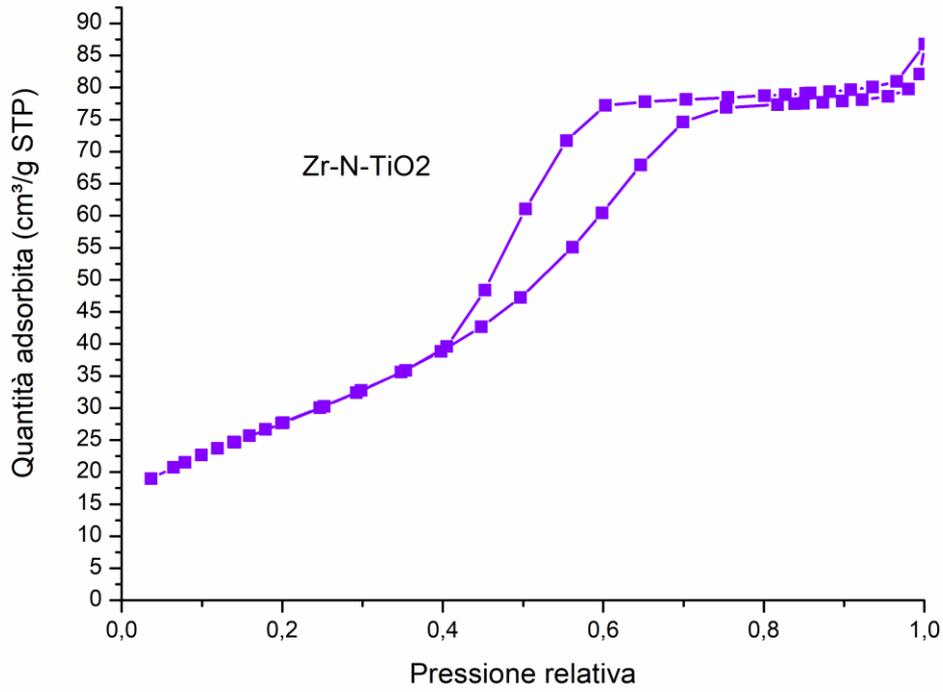
Figura 3.5: Isotherma di adsorbimento del campione TiO<sub>2</sub>-3gg.



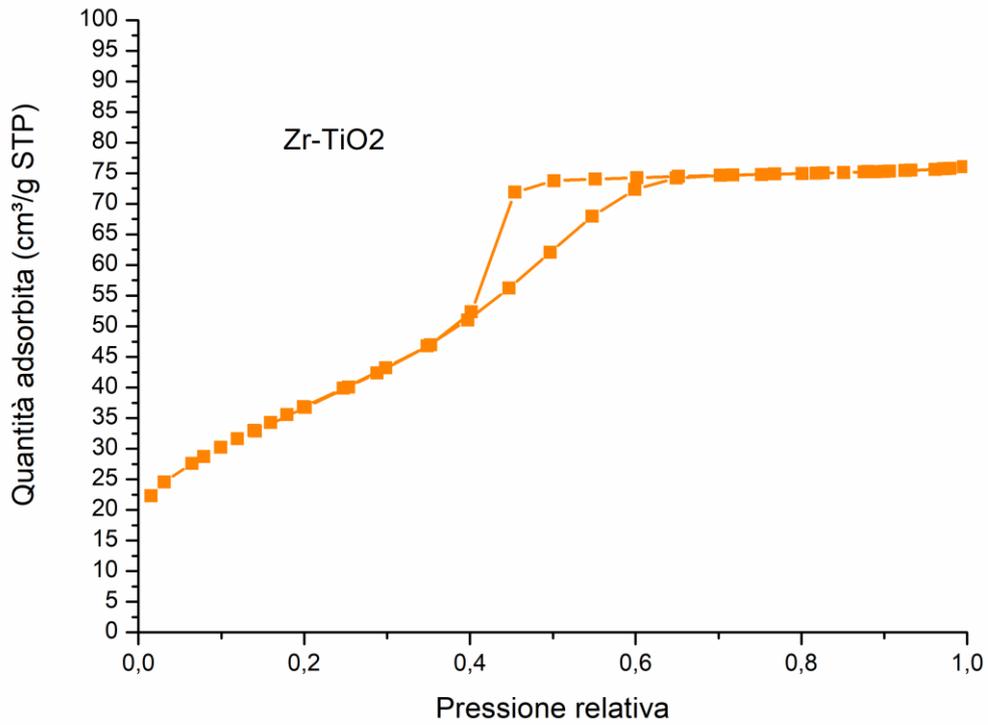
**Figura 3.6:** Isotherma di adsorbimento del campione P-25.



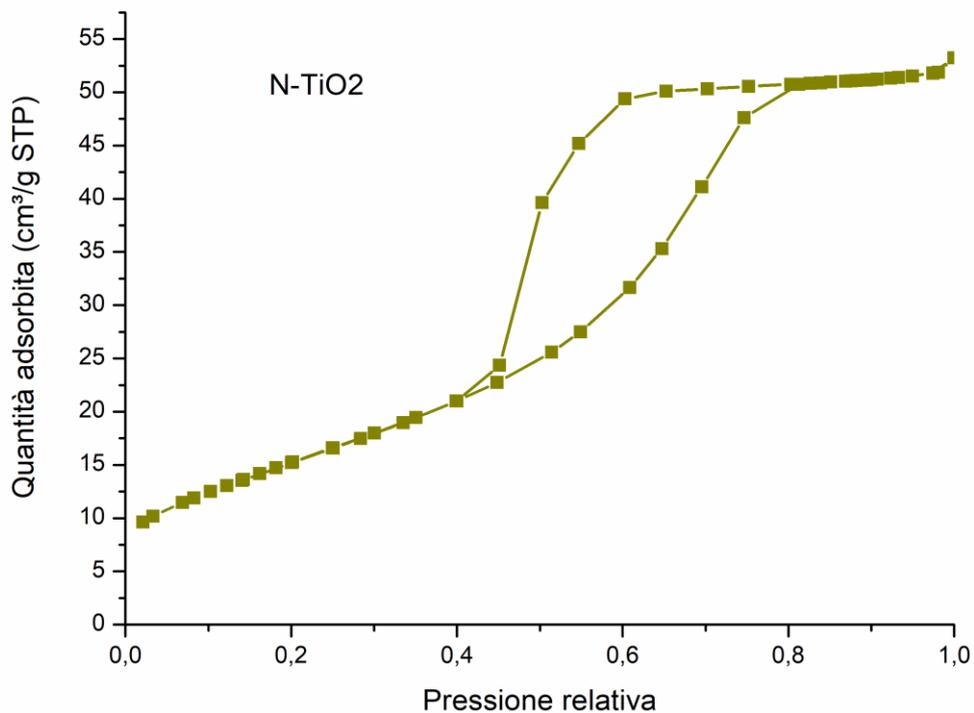
**Figura 3.7:** Isotherma di adsorbimento del campione P-TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.8:** Isotherma di adsorbimento del campione Zr-N-TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.9:** Isotherma di adsorbimento del campione Zr-TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.10:** Isotherma di adsorbimento del campione N-TiO<sub>2</sub>.

Dai risultati delle analisi BET si evince che i campioni di TiO<sub>2</sub>-m e P-TiO<sub>2</sub> sintetizzati con il primo metodo di sintesi, hanno una capacità di adsorbimento notevolmente superiore rispetto agli altri campioni, andamento giustificato da una elevata superficie specifica.

Tutti i campioni rientrano nella classificazione di materiali mesoporosi, quindi con dimensione dei pori compresa fra i 2 e i 50 nanometri.

Dal confronto con i cicli di isteresi classificati dalla IUPAC, sembrerebbe che i campioni sintetizzati abbiano pori con geometrie prevalentemente coniche e cilindriche.

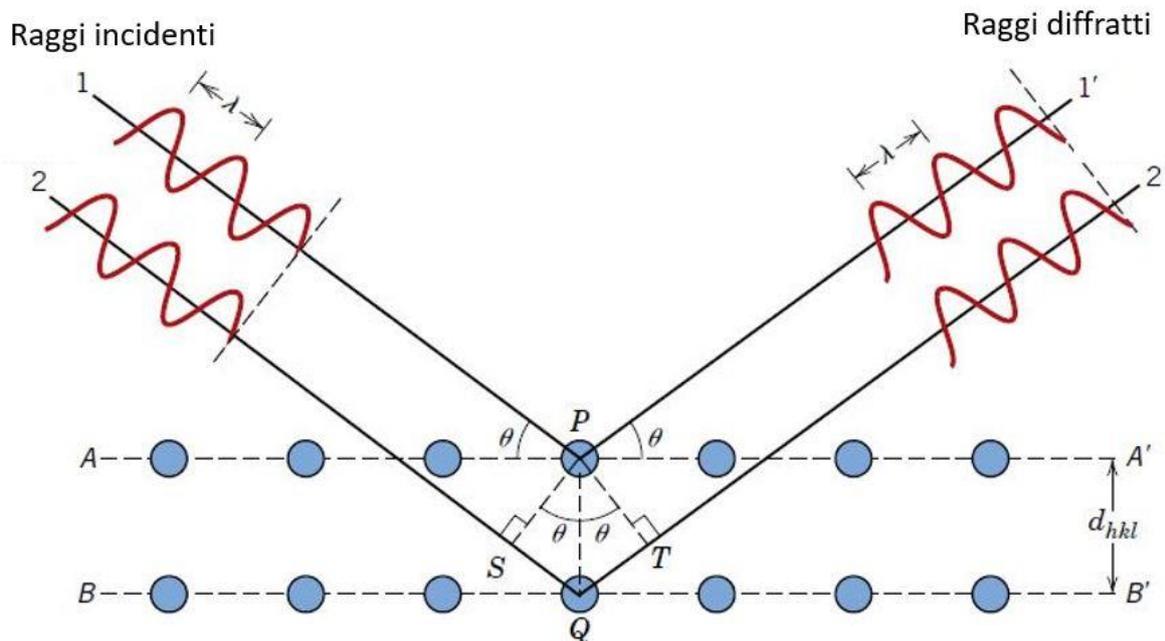
### 3.2. Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi che consente di capire di quali strutture cristalline è costituito un solido. La tecnica consiste nell'irradiare un materiale cristallino con un fascio di raggi X e misurare la deviazione del raggio in uscita e l'intensità.

Irradiando un materiale con una radiazione con lunghezza d'onda paragonabile alla distanza fra i piani del reticolo cristallino del materiale da analizzare, possono prodursi, a seconda delle condizioni geometriche, delle diffrazioni di diversa intensità. All'entità di queste radiazioni riflesse, sono associate le caratteristiche della forma cristallina irradiata.

L'apparecchio con il quale vengono prodotti i raggi X è formato da un catodo e un anodo posti in sottovuoto, tra i quali viene applicata una differenza di potenziale di circa 35 kV. Gli elettroni emessi dal catodo verranno accelerati dal sottovuoto e dalla elevata differenza di potenziale verso l'anodo, e i raggi X vengono generati quando gli elettroni emessi impattano l'anodo metallico [22].

Affinché si abbia produzione di raggi diffratti, l'angolo di incidenza deve essere tale da garantire che la radiazione incidente e la radiazione diffratta siano in fase. Per il calcolo dell'angolo con il quale si assicura che le radiazioni siano in fase, si utilizza l'equazione di Bragg, che deriva da considerazioni prevalentemente di tipo geometrico [22].



**Figura 3.11:** Schematizzazione di una radiazione incidente su un piano cristallino, con modifiche [23].

Sia  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione incidente e sia  $d_{hkl}$  la distanza fra i piani cristallini del materiale da analizzare.

Affinché si abbia diffrazione deve verificarsi che le radiazioni 1 e 1', 2 e 2' siano in fase. Per assicurare ciò, deve verificarsi che:

$$SQ + QT = k\lambda \quad (3.4)$$

Ovvero che  $SQ + QT$  sia multiplo della lunghezza d'onda  $\lambda$ .

È possibile esprimere i segmenti in funzione dell'angolo  $\theta$  e della distanza fra i piani  $d_{khl}$  tramite le semplici relazioni trigonometriche, ottenendo l'equazione di Bragg:

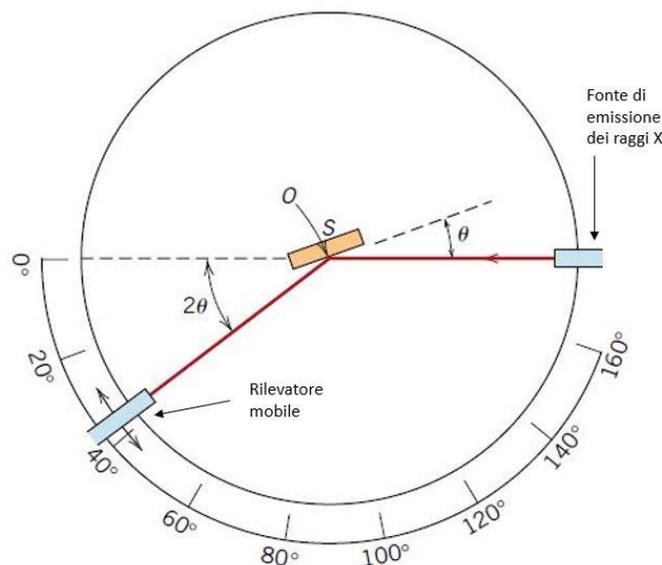
$$k\lambda = d \sin\theta + d \sin\theta = 2 d \sin\theta \quad (3.5)$$

Si produrranno raggi diffratti per ogni valore di angolo di incidenza compatibile con l'equazione di Bragg [22, 23].

Lo strumento utilizzato per analizzare le polveri sintetizzate in questo studio è l'X PertPhilips PW3040, che è in grado di rilevare l'intensità della radiazione diffratta grazie a un rivelatore mobile posto su un goniometro circolare.

Il rispetto delle condizioni geometriche imposte dalla equazione di Bragg è assicurato dal fatto che i campioni analizzati sono polverizzati e quindi i cristalli sono stati posti con disposizione ed orientamento casuale. Statisticamente è sempre presente una frazione di cristalli irradiati con un angolo tale da assicurare che le radiazioni incidenti e quelle diffratte siano in fase [22].

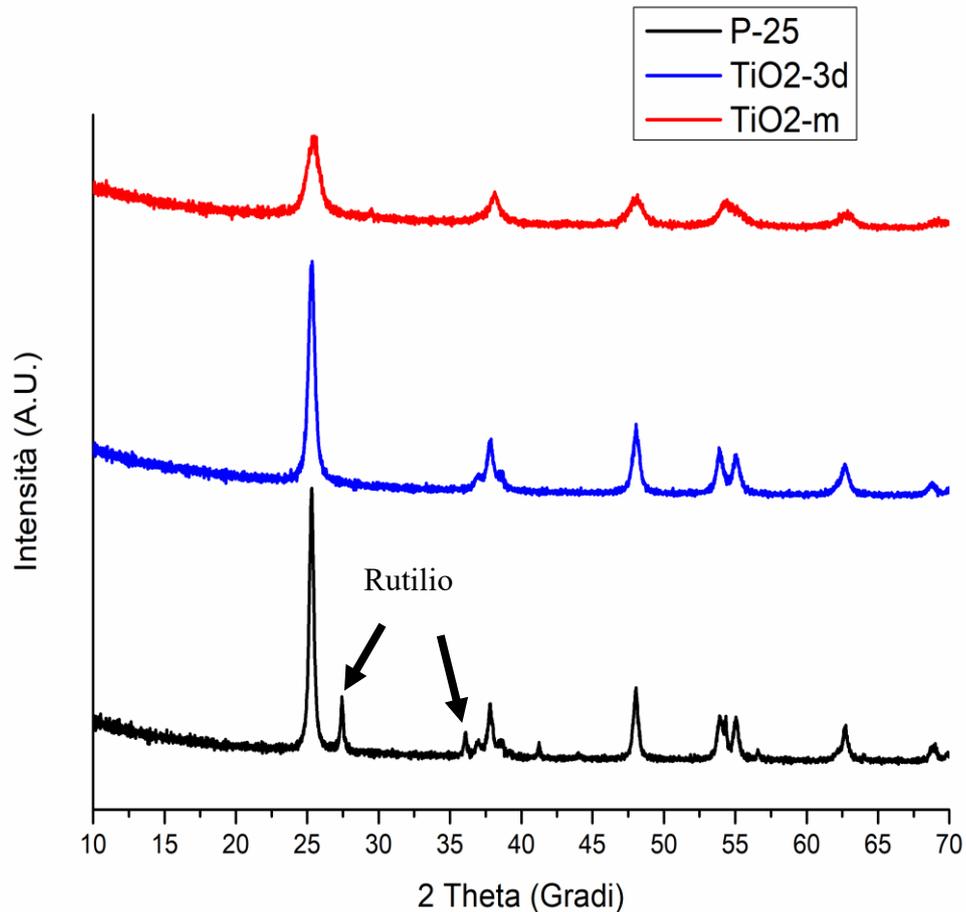
In figura 3.12 è schematizzato il posizionamento della sorgente di raggi X e del rivelatore.



**Figura 3.12:** Posizionamento del rivelatore mobile rispetto alla radiazione incidente, con modifiche [23].

I diagrammi forniti dall'apparecchio riportano in ascisse il valore  $2\theta$  e in ordinate il valore dell'intensità del segnale diffratto.

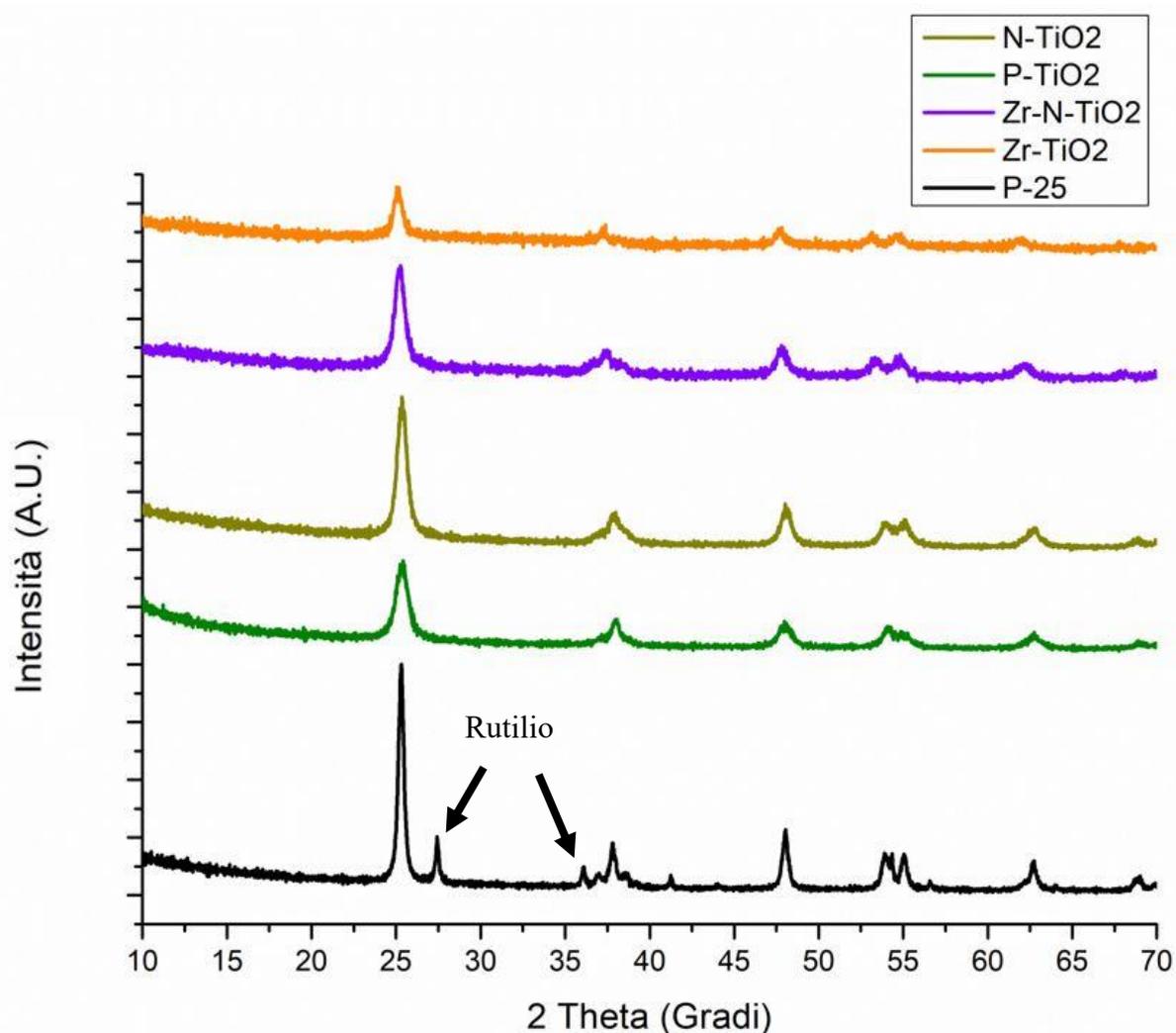
### 3.2.1. Risultati



**Figura 3.13:** Risultati della analisi XRD sui campioni di titania pura confrontati con P-25.

In figura 3.13 è riportato il risultato della analisi spettrometrica XRD di  $\text{TiO}_2\text{-m}$  e  $\text{TiO}_2\text{-3gg}$ , confrontato con quello della titania commerciale P-25. Risulta evidente che i campioni sintetizzati risultano costituiti quasi al 100% da anatasio, mentre invece esiste il 25% di fase rutilio nel campione P-25. Alcuni studi hanno evidenziato come la fase anatasio sia più attiva in fotocatalisi rispetto alla fase rutilio [9], tuttavia, dati i risultati di altri lavori, è possibile che delle fasi cristalline miste anatasio-rutilio abbiano un effetto benefico in termini di inibizione della ricombinazione elettrone-buca di potenziale [13].

Lo step più delicato dal punto di vista della formazione delle fasi cristalline è la calcinazione. In questo lavoro è stata effettuata per tutti i campioni una calcinazione a 450 °C per 4,5 ore, condizioni alle quali la formazione dell'anatasio è favorita cinematicamente rispetto a quella del rutilio.



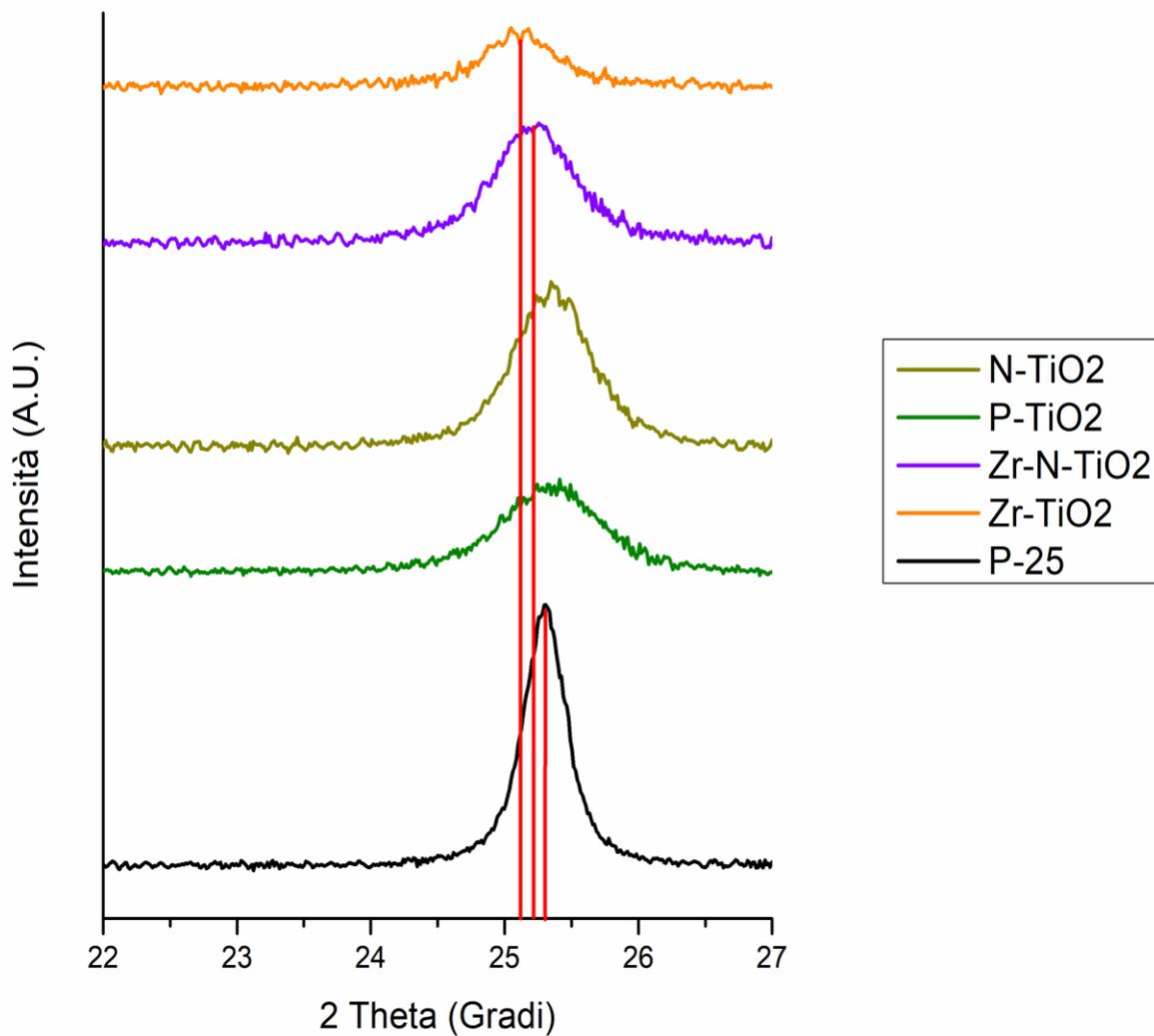
**Figura 3.14:** Risultati della analisi XRD sui campioni di titania dopata confrontati con P-25.

In figura 3.14 sono riportati i risultati della analisi diffrattometrica di P-TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>, Zr-TiO<sub>2</sub> e Zr-N-TiO<sub>2</sub>, confrontati anche in questo caso con il campione di titania commerciale P-25. Anche in questi campioni non si apprezzano quantità rilevanti di rutilio e l'anatasio sembra essere la fase cristallina preponderante in tutte le titanie dopate.

È interessante notare che, in alcuni casi, il dopaggio del materiale con un altro elemento ha causato una traslazione orizzontale della posizione dei picchi dell'anatasio. Questo effetto è dovuto ai cambiamenti che l'aggiunta di un elemento nella struttura cristallina impone, e, in particolare, alle deformazioni del reticolo che possono formarsi a causa della sostituzione dell'elemento dopante con un atomo di titanio.

Dall'immagine riportata in figura 3.15 si osserva che lo shift maggiore si ha nelle polveri dopate con lo zirconio, probabilmente a causa del fatto che lo zirconio e il titanio occupano un volume comparabile. Questo consente la sostituzione del titanio con lo zirconio all'interno del reticolo cristallino [17].

Per quanto riguarda le polveri dopate con fosforo e azoto invece, l'effetto di shift è assente.



**Figura 3.15:** Traslazione orizzontale del primo picco a causa degli elementi dopanti.

Dalle informazioni ricavate dalla analisi spettrometrica è possibile stimare le dimensioni dei cristalliti tramite l'equazione di Sherrer [21].

In tabella 3.2 sono riassunti i risultati del calcolo della dimensione dei cristalliti per ogni catalizzatore.

**Tabella 3.2:** Dimensione dei cristalliti per ogni campione.

Catalizzatore	Dimensione Cristalliti (nm)
P-25	30
TiO <sub>2</sub> -3gg	16
TiO <sub>2</sub> -m	11
N-TiO <sub>2</sub>	21
P-TiO <sub>2</sub>	12
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	13
Zr-TiO <sub>2</sub>	15

### 3.3. Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Visibile è una tecnica di caratterizzazione fondamentale in fotocatalisi perché fornisce informazioni sulla capacità di un materiale di interagire con una radiazione nel campo di lunghezze d'onda corrispondenti all'UV-visibile.

La valutazione dell'assorbanza a diverse lunghezze d'onda è molto utile perché è in grado di fornire informazioni più precise sulla lunghezza d'onda della radiazione incidente necessaria alla attivazione del fotocatalizzatore. È già noto che la titania è un materiale molto attivo nel campo dell'UV, ma è utile osservare se il dopaggio con altri elementi abbia effettivamente migliorato l'attività del materiale quando è colpito da radiazioni con lunghezze d'onda comprese nella regione del visibile.

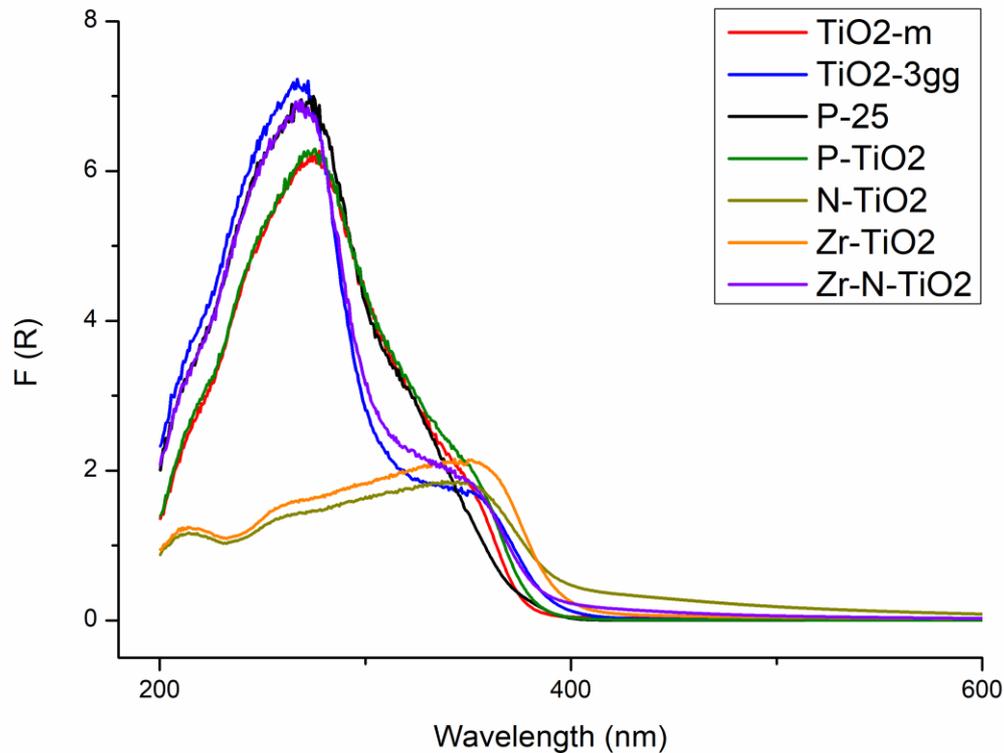
L'eventuale presenza di impurezze nel materiale potrebbe influire sulla sua attività sotto irraggiamento UV-Vis, per cui una analisi di questo tipo risulta sempre utile date le incertezze riguardo possibili contaminazioni, anche minime, in fase di sintesi.

Con i risultati ottenuti dalla spettroscopia UV-Vis è possibile risalire al valore di band-gap caratteristico utilizzando il metodo "Tauc plot".

Grazie a questa tecnica, è possibile verificare se il dopaggio con gli elementi nelle polveri di P-TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>, Zr-TiO<sub>2</sub> e Zr-N-TiO<sub>2</sub> abbia effettivamente portato ad un abbassamento del valore di energia della radiazione necessario alla formazione delle coppie elettrone-buca di potenziale.

I risultati di questa analisi sono presentati sotto forma di grafici che riportano in ascissa la lunghezza d'onda della radiazione incidente nel campo UV-Vis, in ordinata l'assorbanza del materiale.

### 3.3.1. Risultati

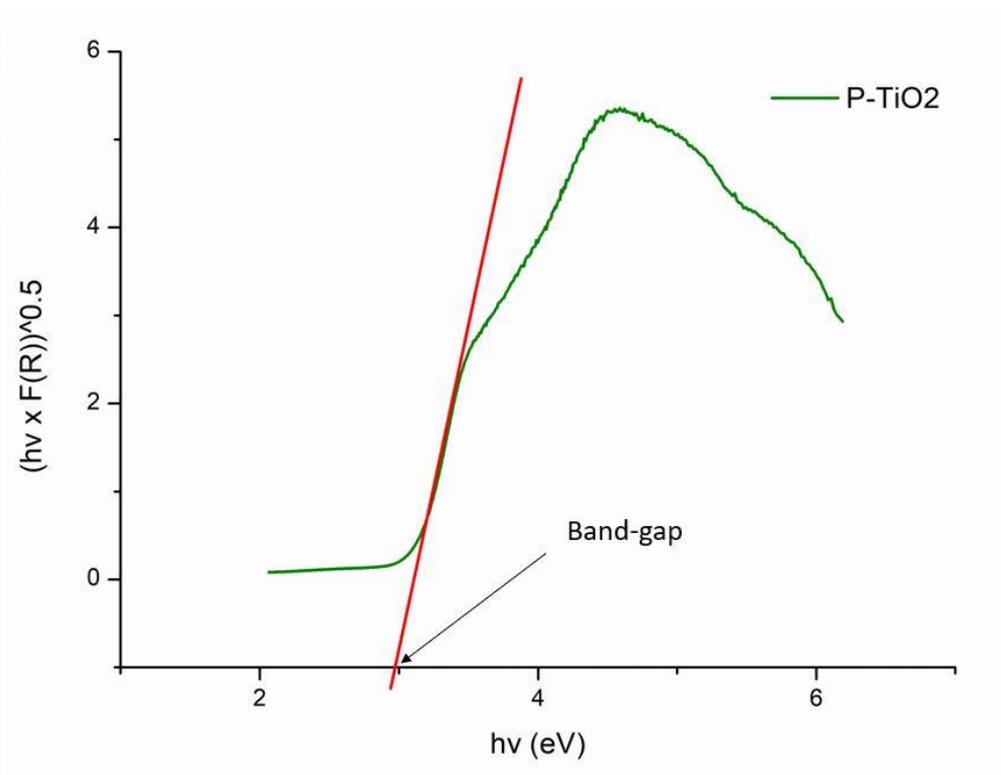


**Figura 3.16:** Risultati della spettroscopia UV-Vis per ogni campione.

Dalla figura 3.16, è evidente che tutti i campioni sintetizzati risultano attivi nel campo UV. L'assorbanza maggiore è risultata nei campioni di titania pura  $\text{TiO}_2\text{-3gg}$  e  $\text{P-25}$ , ma anche nei campioni  $\text{TiO}_2\text{-m}$ ,  $\text{P-TiO}_2$  e  $\text{Zr-N-TiO}_2$ . I campioni dopati con azoto e zirconio si sono rivelati attivi nel campo UV, ma in minor misura rispetto a tutti gli altri.

È interessante osservare come l'effetto del dopaggio abbia portato, come previsto, a dei valori di assorbanza maggiori nel range visibile rispetto alle titanie pure.

Per il calcolo del band-gap è stato impiegato il metodo grafico di Tauc, utilizzando i risultati della spettroscopia UV-Vis. Riportando in ascisse  $h\nu$ , ovvero il contenuto energetico in elettronvolt della radiazione incidente, e in ordinate la funzione di Tauc  $(h\nu \cdot F)^{0.5}$ , si ottiene un grafico in cui l'intercetta con l'ascissa della tangente al primo tratto crescente della curva restituisce il valore di band-gap in elettronvolt [16]. Il tutto è schematizzato in figura 3.17, in cui è riportato il grafico per il calcolo del band-gap della polvere di  $\text{P-TiO}_2$ .



**Figura 3.17:** Esempio di calcolo del band-gap tramite la procedura grafica di Tauc [16].

In tabella 3.3 sono riportati i valori calcolati con lo stesso metodo per tutte le polveri sintetizzate.

**Tabella 3.3:** Risultati del calcolo del band-gap per ogni campione.

Catalizzatore	Band-Gap (eV)
P-25	3,1
TiO <sub>2</sub> -m	3,02
TiO <sub>2</sub> -3gg	2,92
P-TiO <sub>2</sub>	3
N-TiO <sub>2</sub>	2,82
Zr-TiO <sub>2</sub>	2,9
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	2,97

Il valore di band-gap maggiore è risultato nel campione commerciale P-25. L'effetto del dopaggio è risultato utile in tutti i campioni, specialmente per il campione N-TiO<sub>2</sub>. Tutti gli altri campioni hanno mostrato valori di band-gap intermedi. È quindi ragionevole aspettarsi delle buone performance catalitiche di abbattimento VOC sotto luce UV da tutti i campioni, UV-Visibile dai campioni dopati.

### 3.4. Microscopia FE-SEM

La microscopia elettronica FE-SEM è una tecnica di caratterizzazione dei materiali molto diffusa nell'ingegneria. Essa consente di ottenere informazioni importanti sulla morfologia dei materiali, sulle caratteristiche superficiali ed è anche molto utilizzata per l'analisi delle fratture. Grazie a questo strumento è possibile caratterizzare le fratture e capire se la propagazione sia avvenuta o meno attraverso i bordi di grano [22].

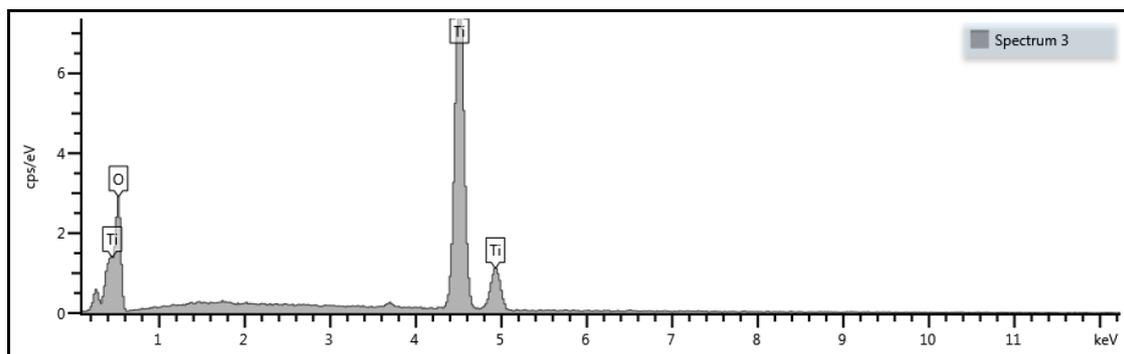
L'apparecchio genera un fascio di elettroni che viene indirizzato tramite una serie di lenti condensatrici al campione da analizzare. Il flusso degli elettroni è aiutato dal grado di vuoto che viene generato all'interno dell'apparecchiatura. È presente un rilevatore che riceve i segnali elettronici che il provino emette. Grazie agli elettroni secondari, ovvero quelli emessi dal materiale in seguito al bombardamento di elettroni primari, si producono dei segnali elettronici che, dopo opportuna elaborazione, forniscono delle immagini della superficie del materiale ad elevata risoluzione [22].

Quando il fascio di elettroni primario colpisce la superficie del provino, oltre all'emissione degli elettroni secondari, avviene l'emissione di raggi X. Alcuni elettroni di valenza del materiale colpito vengono eccitati, e il ritorno allo stato energetico fondamentale di questi elettroni avviene rilasciando energia sotto forma di raggi X. I raggi X emessi sono direttamente correlabili alla composizione del materiale. Lo scopo dell'analisi EDS è quello di rilevare i raggi X emessi dal materiale e di stabilire la composizione atomica del provino analizzato [21].

I risultati della analisi EDS vengono riprodotti da uno spettro e ad ogni picco corrisponde la presenza di un determinato elemento. Il software associato all'apparecchio calcola in automatico le percentuali relative individuate.

#### 3.4.1. Risultati EDS

TiO<sub>2</sub>-m



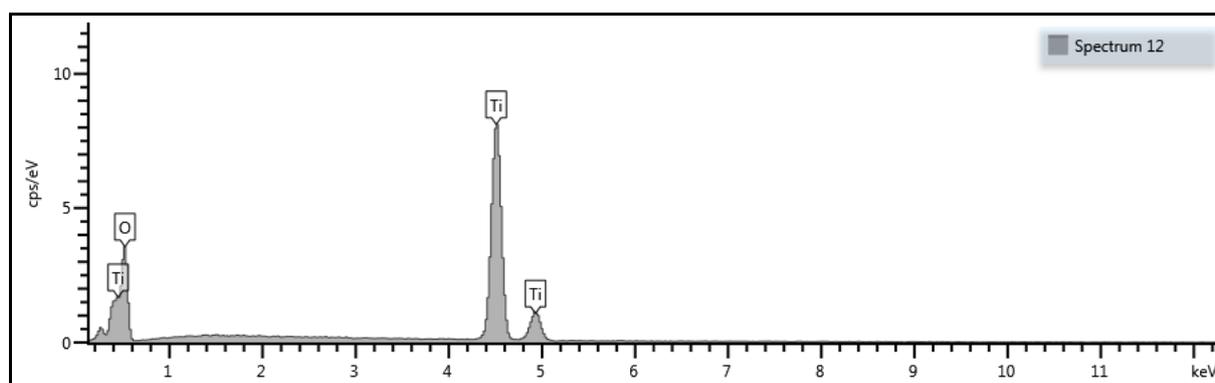
**Figura 3.18:** Spettro EDS per il campione TiO<sub>2</sub>-m.

**Tabella 3.4:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione TiO<sub>2</sub>-m.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
O	41.47	0.66
Ti	58.53	0.66
<b>Totale</b>	<b>100.00</b>	

Per il campione TiO<sub>2</sub>-m non sono state rilevate impurezze e la percentuale in peso del titanio all'interno del materiale è risultata di quasi il 60%.

TiO<sub>2</sub>-3gg



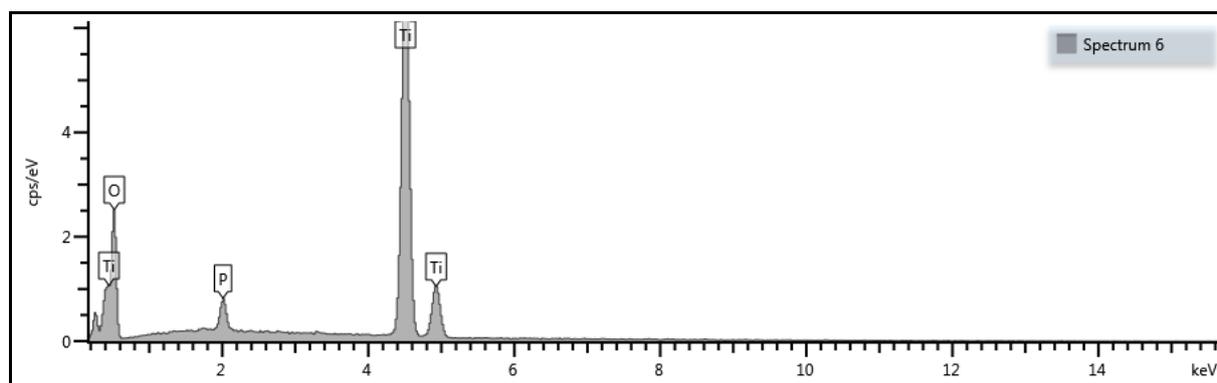
**Figura 3.19:** Spettro EDS per il campione TiO<sub>2</sub>-3gg.

**Tabella 3.5:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione TiO<sub>2</sub>-3gg.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
O	45.56	0.53
Ti	54.44	0.53
<b>Totale</b>	<b>100.00</b>	

Anche per il campione TiO<sub>2</sub>-3gg non sono state rilevate impurezze e la quantità di titanio all'interno del materiale è di circa il 55% in peso, leggermente diversa dalla percentuale rilevata nella TiO<sub>2</sub>-m.

## P-TiO<sub>2</sub>



**Figura 3.20:** Spettro EDS per il campione P-TiO<sub>2</sub>.

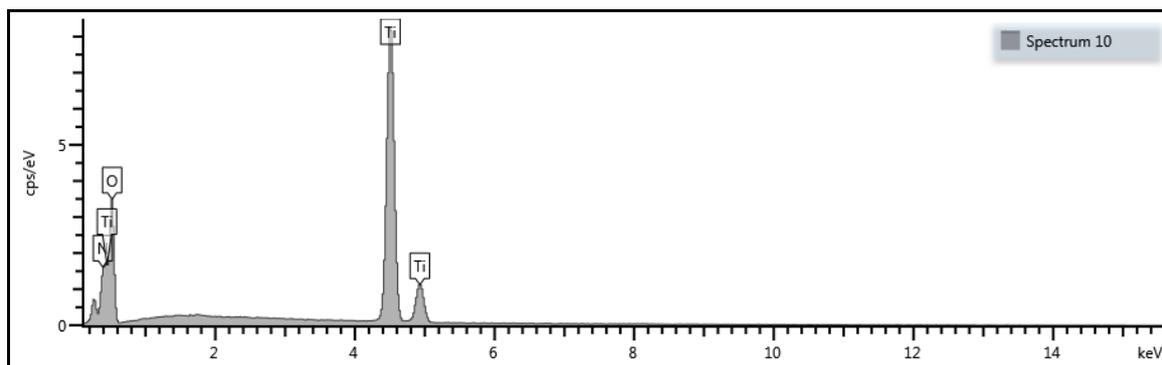
**Tabella 3.6:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione P-TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
O	40.37	0.52
P	1.70	0.07
Ti	57.93	0.51
<b>Totale</b>	<b>100.00</b>	

È interessante notare che l'analisi EDS conferma la presenza di fosforo all'interno del campione P-TiO<sub>2</sub>. Analizzando le percentuali in peso degli elementi rilevati, risulta immediato il calcolo della percentuale atomica dei vari elementi all'interno del materiale, considerando i pesi atomici degli elementi.

Il rapporto atomico fra fosforo e titanio è risultato 0,0443. Il rapporto cercato in fase di sintesi era di 0,05; quindi, a meno di piccole imprecisioni, l'obiettivo prefissato in fase di sintesi è stato raggiunto.

N-TiO<sub>2</sub>



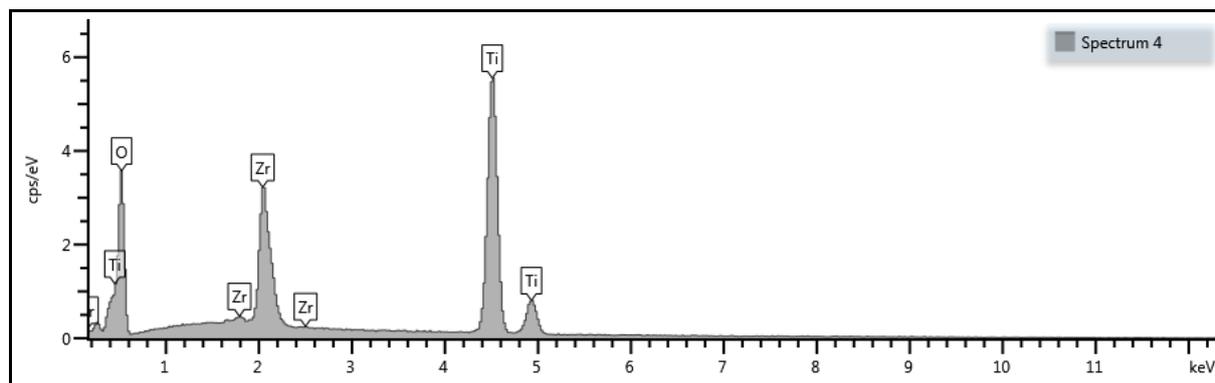
**Figura 3.21:** Spettro EDS per il campione N-TiO<sub>2</sub>.

**Tabella 3.7:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione N-TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
N	0.00	0.00
O	45.49	0.34
Ti	54.51	0.34
<b>Totale</b>	<b>100.00</b>	

Per il campione N-TiO<sub>2</sub>, l'analisi EDS non è riuscita a confermare i rapporti atomici prefissati in fase di sintesi. Questo è dovuto al fatto che l'apparecchio non è sensibile agli elementi con basso peso atomico, tuttavia riesce comunque a rilevarne la presenza in tracce nello spettro EDS.

## Zr-TiO<sub>2</sub>

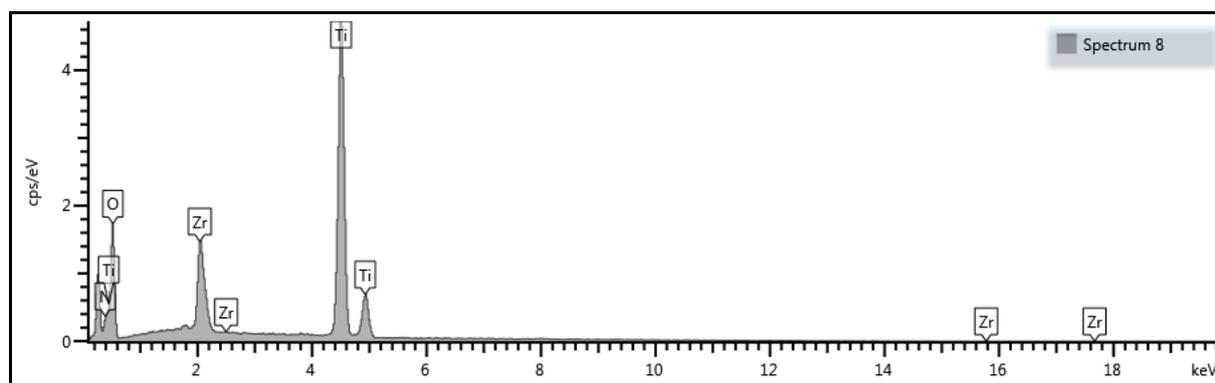


**Figura 3.22:** Spettro EDS per il campione Zr-TiO<sub>2</sub>.

La percentuale in peso di zirconio rilevata dall'analisi è di circa il 17%, che corrisponde a un rapporto atomico di 0,226. Il rapporto atomico ricercato in fase di sintesi è 0,2, per cui l'obiettivo preposto in fase di sintesi è stato raggiunto.

**Tabella 3.8:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione Zr-TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
O	43.50	0.42
Ti	39.24	0.34
Zr	17.26	0.29
<b>Totale</b>	100.00	



**Figura 3.23:** Spettro EDS per il campione Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

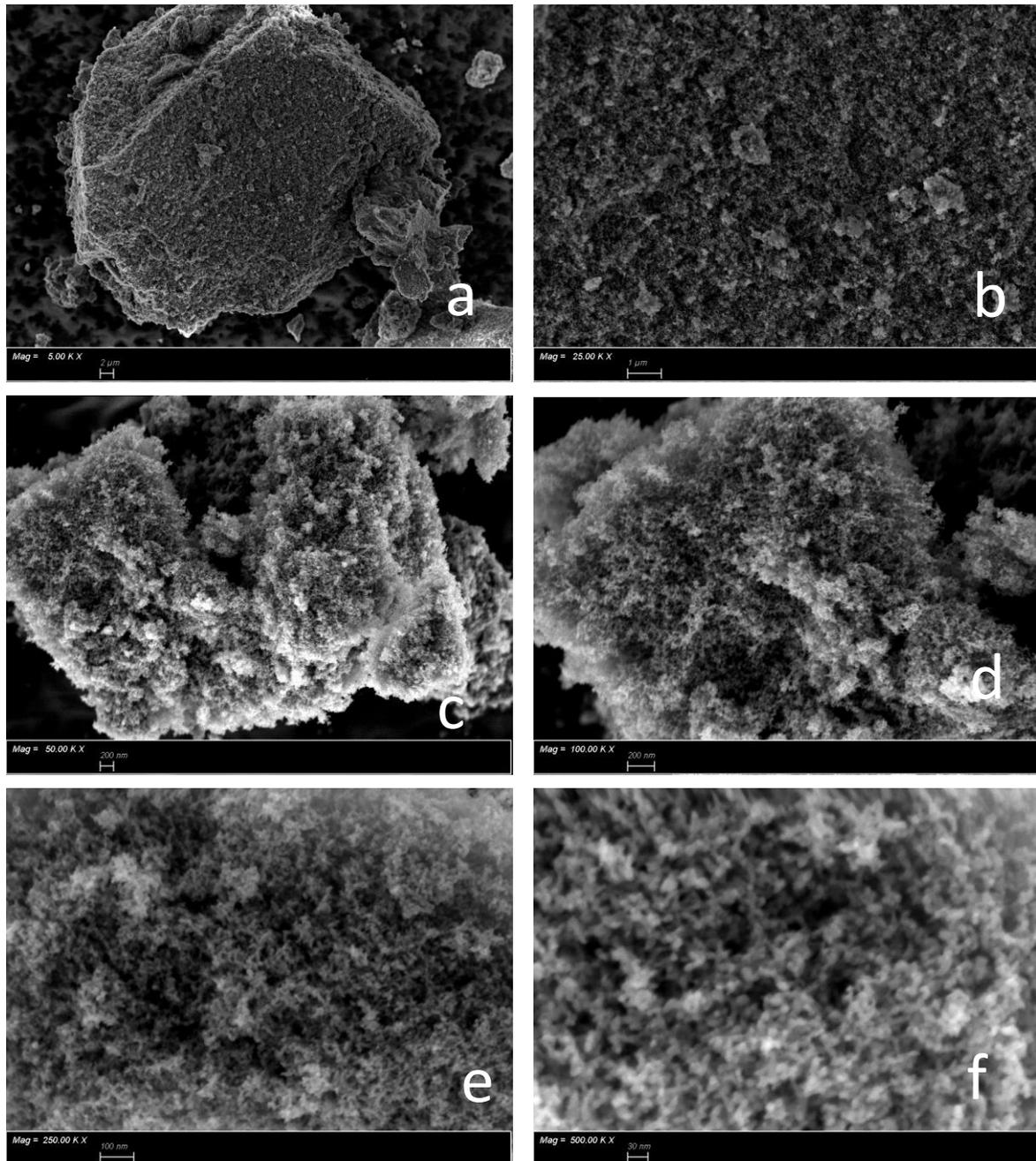
Anche in questo caso lo strumento è riuscito a individuare la presenza di azoto, ma non è riuscito a calcolarne la percentuale in peso. Per quanto riguarda la frazione atomica dello zirconio, è risultata essere 0,126. Il rapporto atomico fra titanio e zirconio era stato fissato, in fase di sintesi, a 0,15.

**Tabella 3.9:** Percentuale in peso degli elementi risultante dalla analisi EDS del campione Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Wt %	Wt% Sigma
N	0.00	0.00
O	39.10	0.50
Ti	49.07	0.44
Zr	11.83	0.27
<b>Totale</b>	<b>100.00</b>	

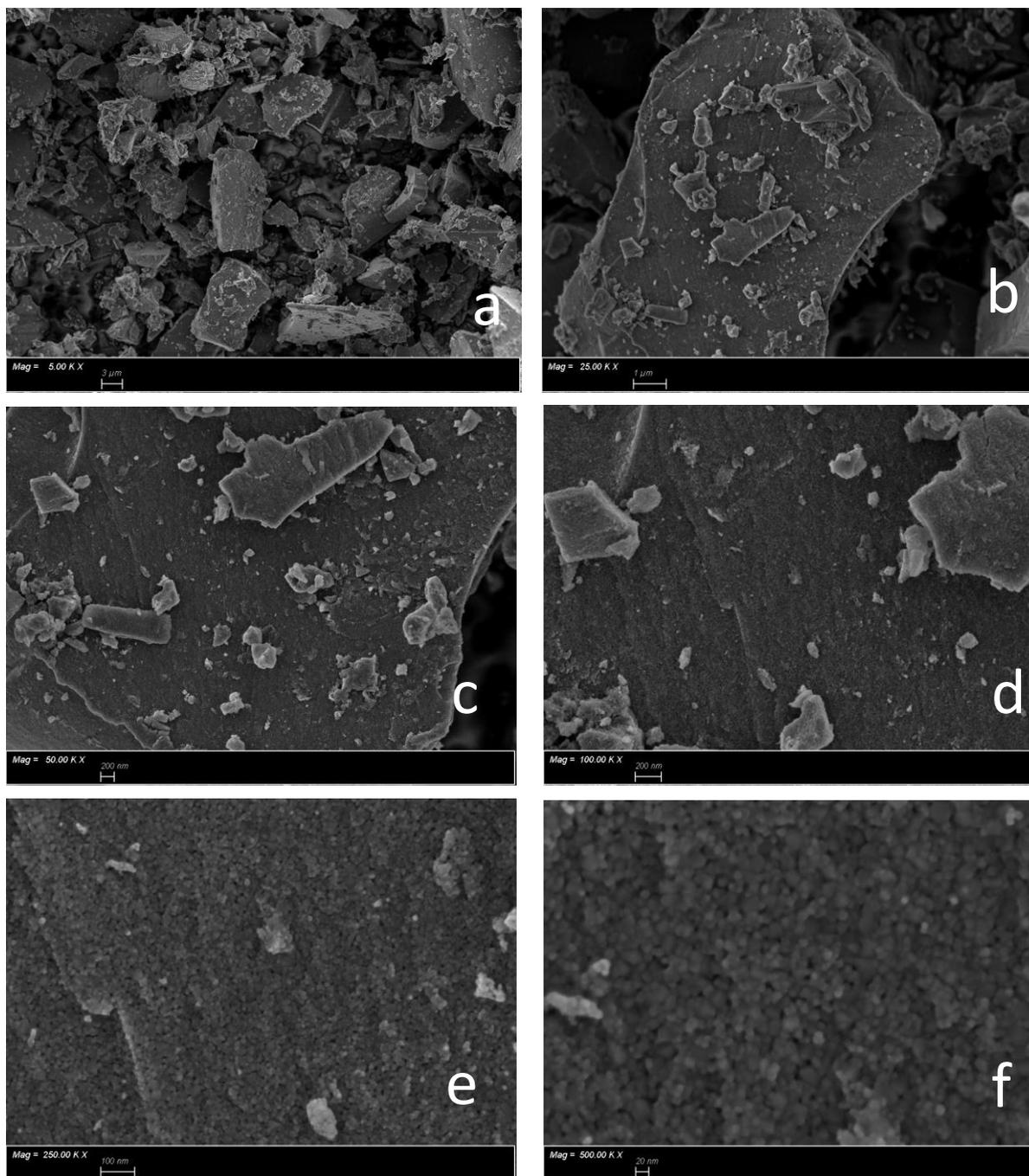
### 3.4.2. Immagini FE-SEM

TiO<sub>2</sub>-m



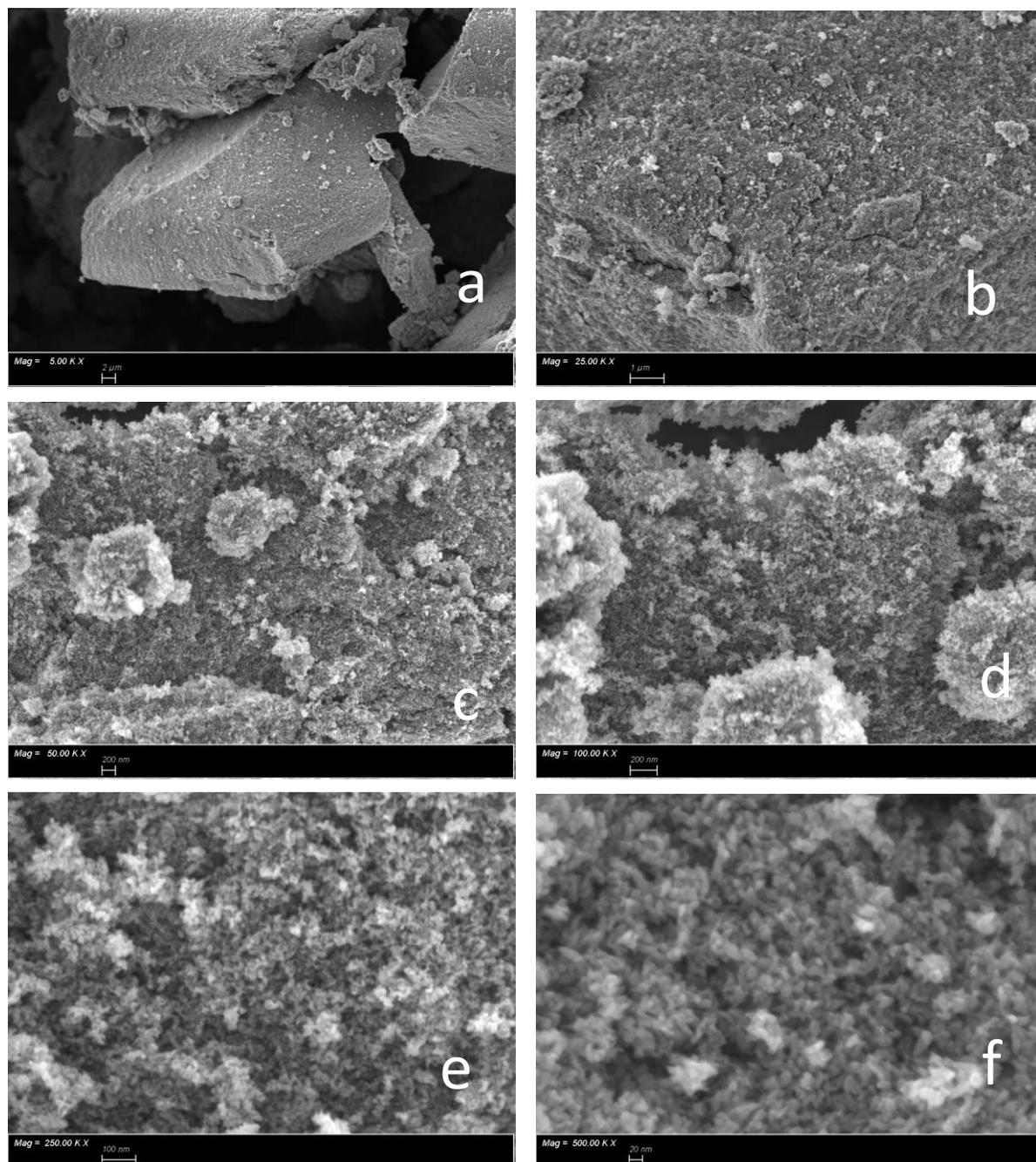
**Figura 3.24:** Immagini FE-SEM del campione TiO<sub>2</sub>-m a diversi ingrandimenti: a) 5K X, b) 25K X, c) 50K X, d) 100K X, e) 250K X, f) 500K X.

TiO<sub>2</sub>-3gg



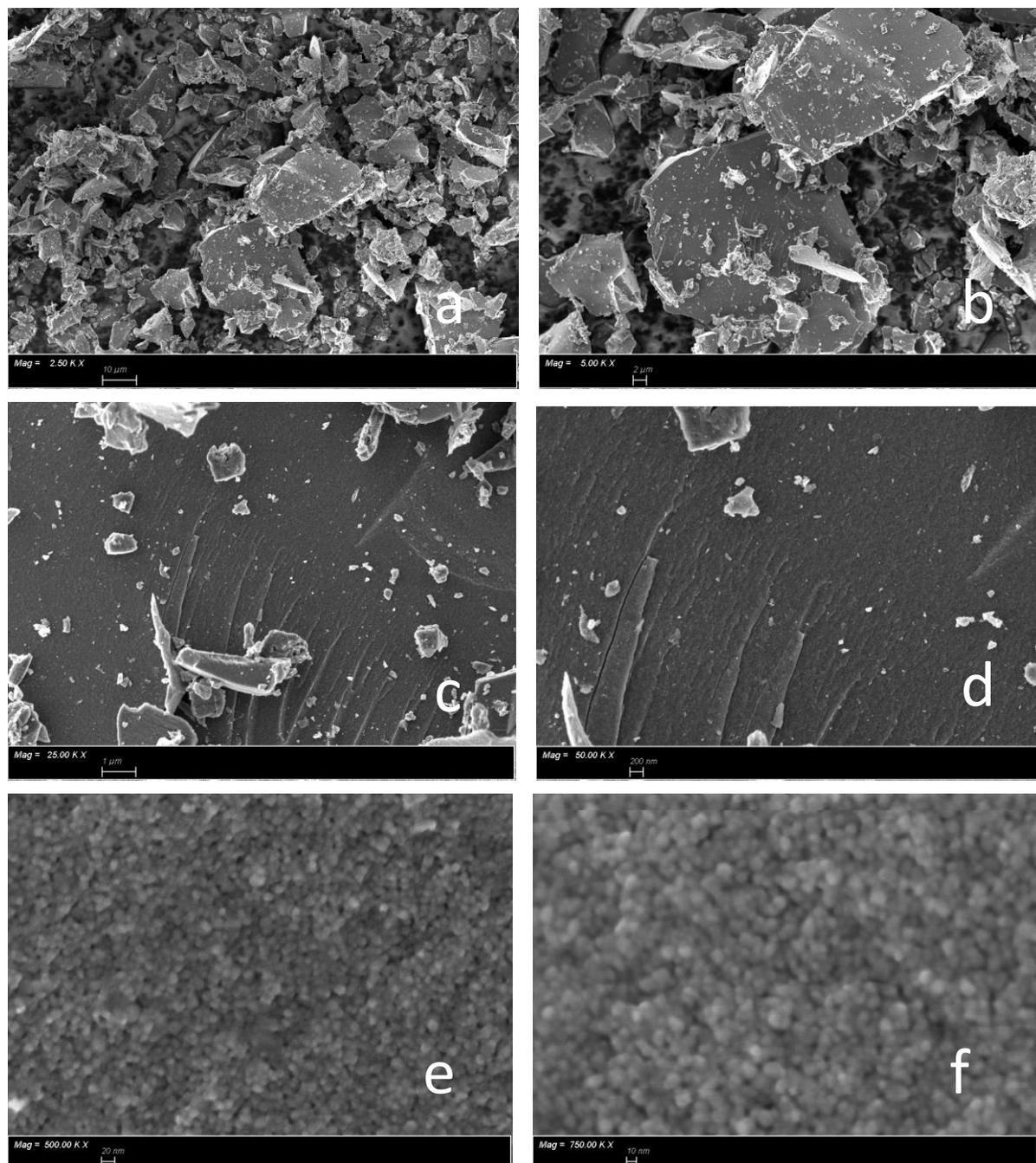
**Figura 3.25:** Immagini FE-SEM del campione TiO<sub>2</sub>-3gg a diversi ingrandimenti: a) 5K X, b) 25K X, c) 50K X, d) 100K X, e) 250K X, f) 500K X.

P-TiO<sub>2</sub>



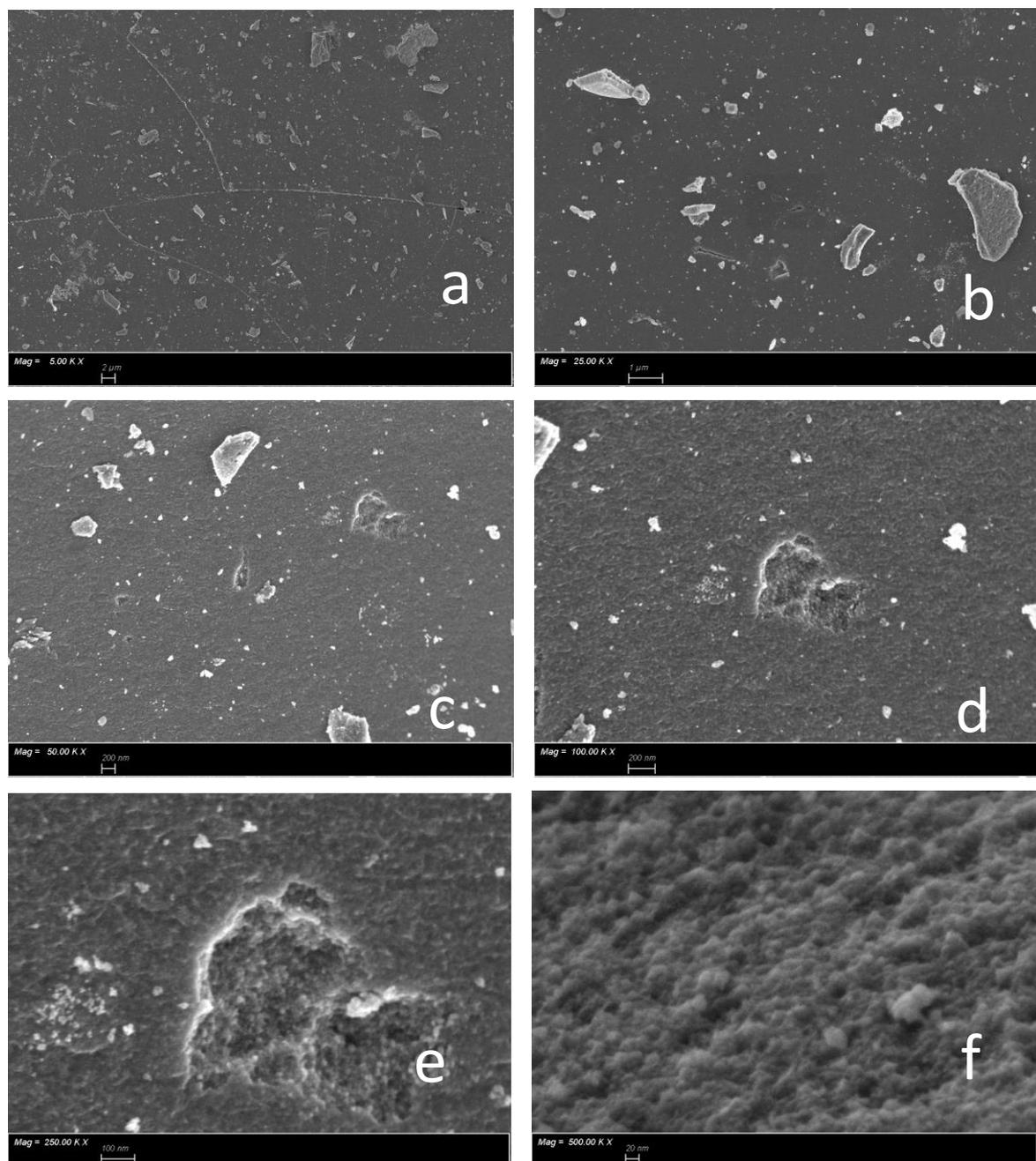
**Figura 3.26:** Immagini FE-SEM del campione P-TiO<sub>2</sub> a diversi ingrandimenti: a) 5K X, b) 25K X, c) 50K X, d) 100K X, e) 250K X, f) 500K X.

N-TiO<sub>2</sub>

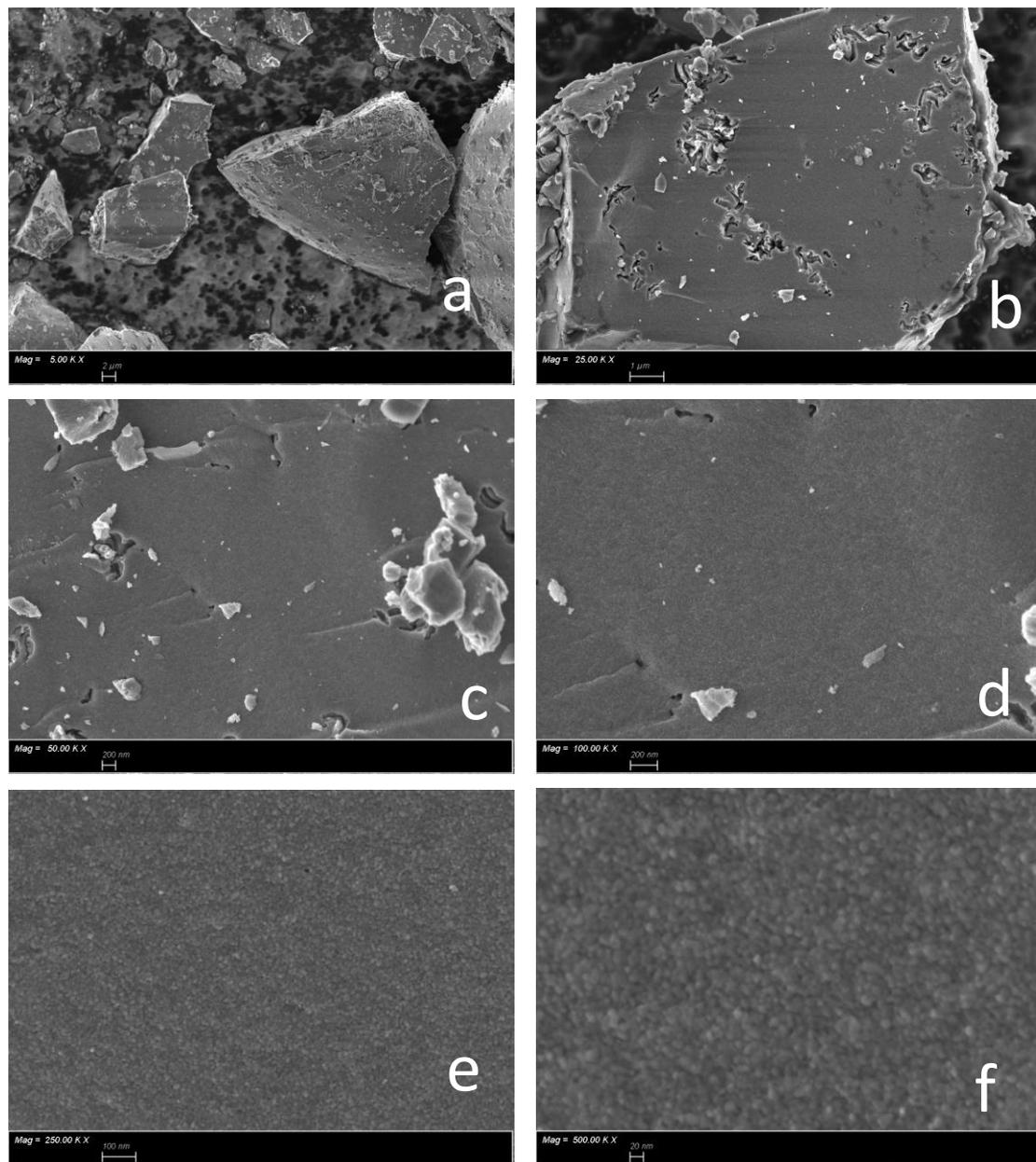


**Figura 3.27:** Immagini FE-SEM del campione N-TiO<sub>2</sub> a diversi ingrandimenti: a) 2,5K X, b) 5K X, c) 25K X, d) 50K X, e) 500K X, f) 750K X.

Zr-TiO<sub>2</sub>



**Figura 3.28:** Immagini FE-SEM del campione Zr-TiO<sub>2</sub> a diversi ingrandimenti: a) 5K X, b) 25K X, c) 50K X, d) 100K X, e) 250K X, f) 500K X.



**Figura 3.29:** Immagini FE-SEM del campione Zr-N-TiO<sub>2</sub> a diversi ingrandimenti: a) 5K X, b) 25K X, c) 50K X, d) 100K X, e) 250K X, f) 500K X.

I risultati delle immagini FE-SEM hanno messo in evidenza come per i campioni  $\text{TiO}_2\text{-m}$  e  $\text{P-TiO}_2$ , sintetizzati entrambi con la metodologia di sintesi più lunga, si siano ottenute delle superfici più porose rispetto agli altri campioni. Analizzando gli ingrandimenti 500K X delle due polveri, si nota che le strutture superficiali sono molto simili. Questo è anche confermato dai risultati della porosimetria ad azoto, che ha riportato delle aree BET di  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  per la  $\text{TiO}_2\text{-m}$  e  $153 \text{ m}^2/\text{g}$  per la  $\text{P-TiO}_2$ . Una ulteriore conferma è data dal volume e dalle dimensioni dei pori, risultati assolutamente comparabili.

Invece i campioni sintetizzati con la procedura di tre giorni hanno mostrato delle superfici più regolari e meno porose. In particolare, analizzando le immagini FE-SEM dei campioni  $\text{TiO}_2\text{-3gg}$  e  $\text{N-TiO}_2$ , si osservano superfici molto simili con porosità comparabili, risultato confermato dalla porosimetria che ha fornito aree BET di rispettivamente  $48$  e  $56 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Per quanto riguarda invece i campioni dopati con zirconio, si osservano delle superfici notevolmente più compatte e regolari degli altri campioni. Nonostante questi risultati delle immagini FE-SEM, l'analisi BET ha fornito delle aree superficiali abbastanza alte,  $136$  per il campione  $\text{Zr-TiO}_2$  e  $102$  per il campione  $\text{Zr-N-TiO}_2$ . Questi risultati possono essere spiegati dal fatto che le dimensioni dei pori di questi due campioni sono risultate molto più piccole rispetto agli altri, effetto che contribuisce all'aumento di superficie specifica pur presentando una elevata regolarità e compattezza superficiale.

Durante la sintesi con il metodo SOL-GEL, una fase delicata dal punto di vista della morfologia del materiale finale, è la calcinazione. È ragionevole pensare che la frazione di materiale che durante la fase di calcinazione si trovava a contatto con le superfici del contenitore riporti, a sintesi completata, spiccata regolarità e bassa porosità.

L'analisi FE-SEM è stata eseguita per ogni campione in diverse zone e sono state memorizzate diverse immagini per ogni analisi. I risultati ottenuti per i campioni  $\text{Zr-TiO}_2$  e  $\text{Zr-N-TiO}_2$  si sono rivelati molto simili; quindi l'ipotesi secondo la quale, l'elevata regolarità superficiale dei campioni dopati con lo zirconio sia dovuta al fatto che la porzione di campione analizzata fosse a contatto con la superficie del contenitore in fase di calcinazione, è presumibilmente da scartare.

## 4. Test fotocatalitici in radiazione UV

### 4.1. Set-up dell'impianto e condizioni operative

I test fotocatalitici sulle polveri sintetizzate sono stati effettuati inviando la miscela di inquinante e aria all'interno di un impianto costituito da un reattore in Pyrex trasparente alla radiazione ultravioletta irradiato da luce UV prodotta da una lampada (Osram ULTRA-VITALUX 300 W) in una camera oscurata. L'inquinante presente in una bombola in miscela con azoto è stato miscelato con una portata d'aria da rete in maniera tale da ottenere una miscela inquinante-aria con dei valori di portata e composizione fissati per tutti gli esperimenti. La miscelazione è stata ottenuta grazie a due controllori di portata (MFC, Bronkhorst high tech). La lampada UV utilizzata irradia con un mix di radiazioni aventi lunghezza d'onda comprese fra 320 e 400 nm (UVA) e fra 290 e 320 nm (UVB).

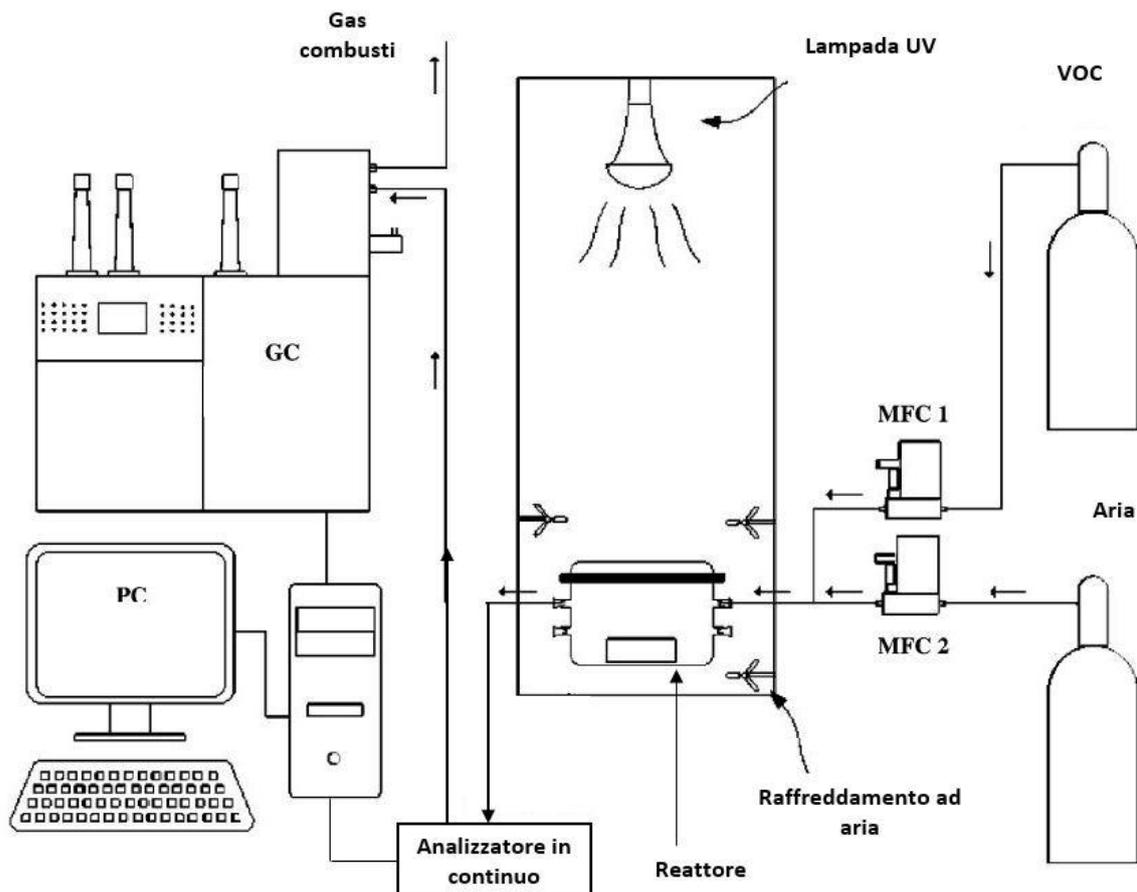


Figura 4.1: Schematizzazione dell'impianto utilizzato, con modifiche [13].

La temperatura del reattore è stata controllata e tenuta fissa grazie a un sistema di refrigerazione ad aria. I fumi in uscita dal reattore sono stati inviati prima ad un analizzatore in continuo di CO e CO<sub>2</sub> Hartmann & Braun, che forniva i valori di concentrazione delle due sostanze ogni 10 s, successivamente i fumi sono stati inviati a un gascromatografo Varian CP-3800 dotato di metanizzatore. In questo modo è stato possibile ottenere informazioni sulla

conversione di inquinante ottenuta e sulla selettività dei catalizzatori per quanto riguarda la conversione a CO e CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.2:** Gascromatografo Varian CP-3800.



**Figura 4.3:** Reattore in Pyrex, con catalizzatore disposto in un diametro di 10 cm.

Tutti gli esperimenti sono stati condotti alle stesse condizioni operative:

- Temperatura del reattore fissa a 60 °C
- Concentrazione di inquinante di 500 ppmv
- Portata totale di 100 ml/min
- Distanza fra lampada e letto catalitico di 22 cm
- Massa di catalizzatore di 0,5 g
- Disposizione della polvere in un cerchio di 10 cm di diametro

Per far sì che i valori di conversione ottenuti non fossero influenzati dallo step catalitico di adsorbimento, ogni esperimento è stato condotto seguendo tre diverse fasi consecutive:

1. Fase buia di adsorbimento di circa 3 ore, in cui si assicurava il raggiungimento della saturazione da parte dei reagenti. In questa fase non avveniva reazione chimica
2. Fase di riscaldamento della lampada di circa 3 minuti, in cui si accendeva la lampada ma il flusso di reagenti veniva by-passato verso gli analizzatori
3. Fase reattiva di circa 3 ore in cui si riprendeva a inviare i reagenti all'interno del reattore con la lampada accesa.

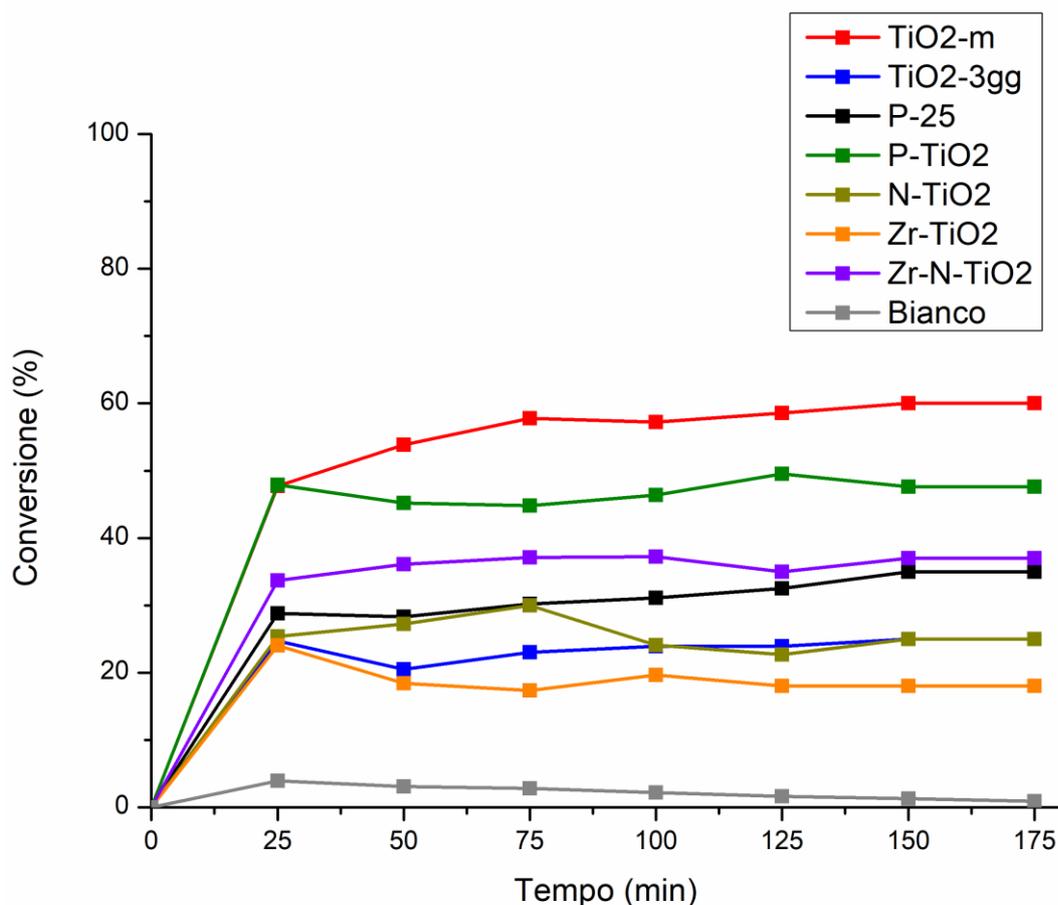
L'analizzatore in continuo memorizzava le concentrazioni di CO e CO<sub>2</sub> ogni 10 secondi, mentre il gascromatografo provvedeva all'analisi delle iniezioni ogni 25 minuti.

L'attività catalitica delle polveri è stata valutata su due composti organici volatili di riferimento, ovvero etilene e propilene.

Oltre a confrontare le prestazioni di abbattimento degli inquinanti delle polveri con il campione di titania commerciale P-25, è stata effettuata per ogni inquinante una prova di abbattimento in bianco, in assenza di catalizzatore. Questo perché, seppur in minima parte rispetto alle prove in presenza di fotocatalizzatore, ci si aspetta una conversione diversa da zero in quanto alcune molecole possono andare incontro a degradazione causata dalla presenza degli ultravioletti.

Per quanto riguarda gli andamenti di concentrazione di CO<sub>2</sub> forniti dall'analizzatore in continuo, i risultati sono stati normalizzati rispetto alla concentrazione di CO<sub>2</sub> presente all'interno dell'aria utilizzata come fonte di ossigeno in tutti gli esperimenti.

#### 4.1.1. Ossidazione dell'etilene



**Figura 4.4:** Conversioni ottenute durante i test catalitici in UV con etilene.

I catalizzatori con le migliori prestazioni sono risultati essere  $\text{TiO}_2\text{-m}$ ,  $\text{P-TiO}_2$  e  $\text{Zr-N-TiO}_2$ , con valori di conversione ottenuti rispettivamente del 60, 48 e 37%. I primi due catalizzatori, come è possibile notare dalle isoterme della porosimetria ad azoto, sono quelli con le maggiori capacità di adsorbimento, fattore probabilmente responsabile delle buone performance dimostrate da questi due campioni per quanto riguarda l'abbattimento di etilene.

È interessante notare come il campione  $\text{Zr-N-TiO}_2$  abbia mostrato delle migliori prestazioni rispetto ai campioni dopati esclusivamente con azoto o zirconio. Nonostante la maggiore superficie specifica rispetto a  $\text{Zr-N-TiO}_2$ , con il campione  $\text{Zr-TiO}_2$  si è ottenuta una conversione del 18%. Risulta chiaro che la superficie specifica è un parametro fondamentale in fotocatalisi, ma non l'unico da considerare.

È possibile che l'effetto del co-dopaggio con azoto e zirconio sia quello di diminuire i fenomeni di ricombinazione buca di potenziale-elettrone, possibili responsabili delle scarse performance catalitiche dimostrate da  $\text{Zr-TiO}_2$ ; infatti il dopaggio della titania con alcuni elementi può aiutare a ridurre il band-gap necessario alla attivazione del materiale, ma contemporaneamente, le distorsioni nel reticolo cristallino causate dalle diverse dimensioni

degli elementi dopanti potrebbero portare ad un aumento del fenomeno di ricombinazione e quindi, nel complesso, ad una diminuzione della attività fotocatalitica.

Il campione TiO<sub>2</sub>-3gg ha portato alla conversione del 25% dell'etilene inviato, risultato identico a quello ottenuto con il campione dopato con azoto. Queste due differenti polveri hanno mostrato caratteristiche morfologiche molto simili, per cui è ragionevole aspettarsi comportamenti analoghi quando irradiati da radiazioni UV.

Il campione commerciale P-25 ha consentito il raggiungimento di conversione pari al 35%. Il risultato è migliore rispetto al campione di titania pura TiO<sub>2</sub>-3gg, nonostante dei valori di area specifica praticamente uguali. Questo comportamento sembrerebbe accreditare l'ipotesi secondo la quale un mix di rutilio ed anatasio all'interno della struttura cristallina possa giovare alle prestazioni fotocatalitiche rispetto alle strutture contenenti soltanto anatasio o rutilio [14].

Analizzando gli andamenti di CO<sub>2</sub> e CO in uscita dall'analizzatore in continuo riportati in figura 4.5 e in figura 4.6, si può notare come la conversione di etilene in tutti i campioni testati sia quasi del 100 % selettiva a CO e CO<sub>2</sub>.

Nonostante si siano ottenuti dei valori di conversione maggiori con i campioni TiO<sub>2</sub>-m, P-TiO<sub>2</sub> e Zr-N-TiO<sub>2</sub> rispetto al campione commerciale P-25, quest'ultimo presenta una concentrazione allo stazionario di CO maggiore rispetto a tutti i campioni, quindi la selettività a CO mostrata dal P-25 è molto maggiore rispetto agli altri.

In tabella 4.1 vengono riassunti i valori di conversione e selettività a CO<sub>2</sub> ottenuti dopo 175 minuti di test.

**Tabella 4.1:** Conversioni e selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di test.

<b>Catalizzatore</b>	<b>Conversione % di etilene dopo 175 minuti di test</b>	<b>Selettività % a CO<sub>2</sub></b>
<b>TiO<sub>2</sub>-m</b>	60	98,4
<b>TiO<sub>2</sub>-3gg</b>	25	97,8
<b>P-25</b>	35	93
<b>P-TiO<sub>2</sub></b>	48	95,5
<b>N-TiO<sub>2</sub></b>	25	99
<b>Zr-TiO<sub>2</sub></b>	18	96,7
<b>Zr-N-TiO<sub>2</sub></b>	37	95,7
<b>Bianco</b>	0,93	-

È interessante notare come, nei primi minuti di test, si registri un picco di concentrazione di CO e CO<sub>2</sub>. Questo andamento può essere giustificato dalla seconda fase durante la conduzione dei test: una volta passate le 3 ore di adsorbimento buie, veniva chiusa la valvola di alimentazione e si accendeva la lampada per qualche minuto per farla scaldare. Una volta riscaldata la lampada, la valvola di alimentazione veniva riaperta e da questo momento in poi iniziava la fase reattiva. Il picco di concentrazione potrebbe essere dovuto alla piccola fase in batch che fa registrare dei valori di conversione maggiori degli effettivi raggiunti allo

stazionario. L'effetto tende a svanire gradualmente prima dei 25 minuti necessari alla prima iniezione utile, per cui non è rilevato dal gascromatografo.

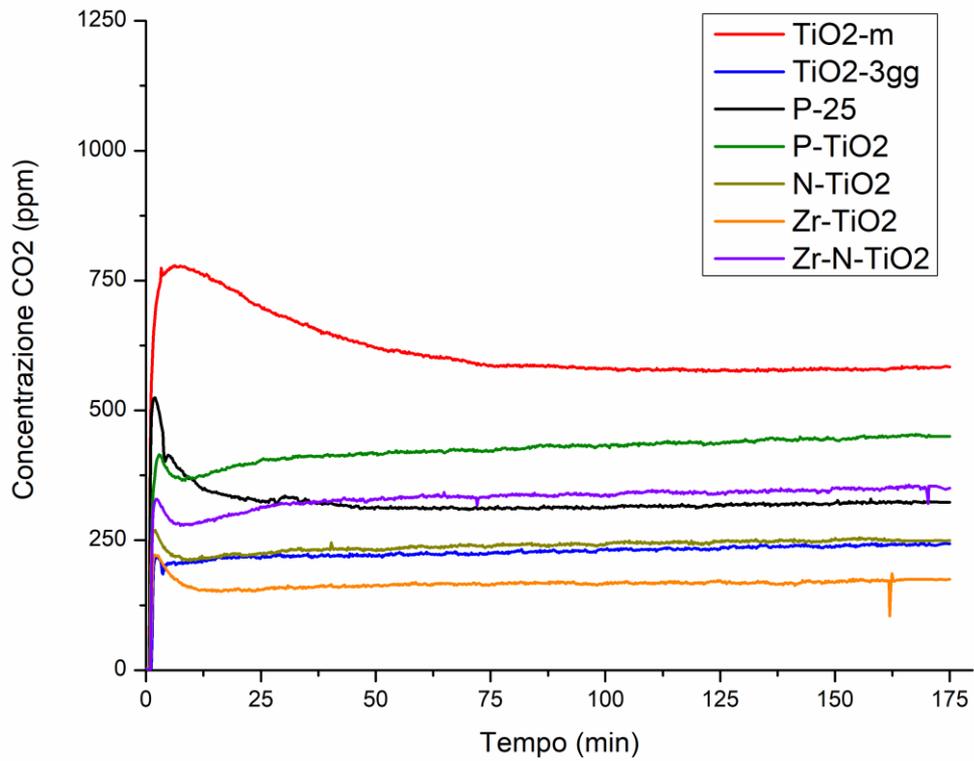


Figura 4.5: Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> durante i test in UV con etilene.

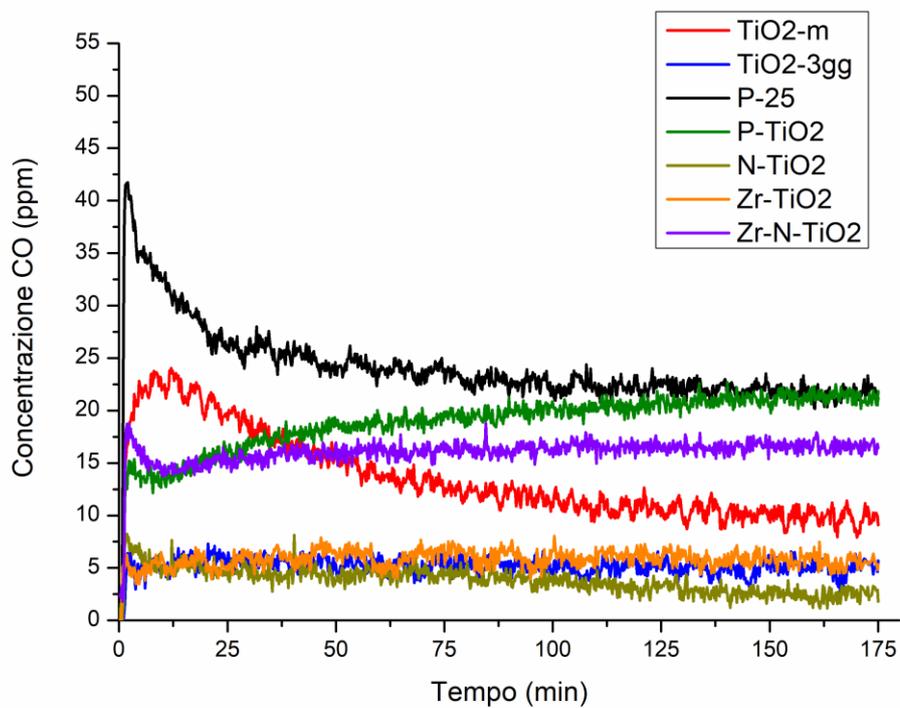
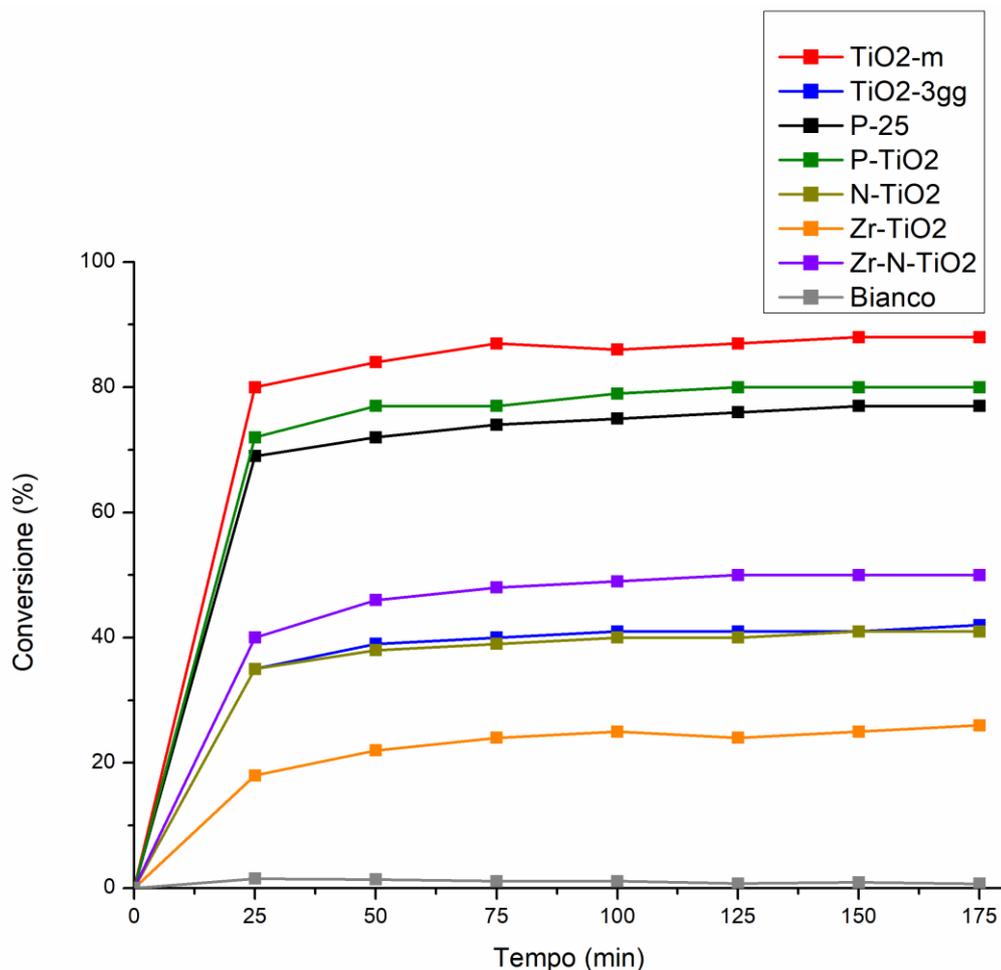


Figura 4.6: Andamento della concentrazione di CO durante i test in UV con etilene.

#### 4.1.2. Ossidazione del propilene

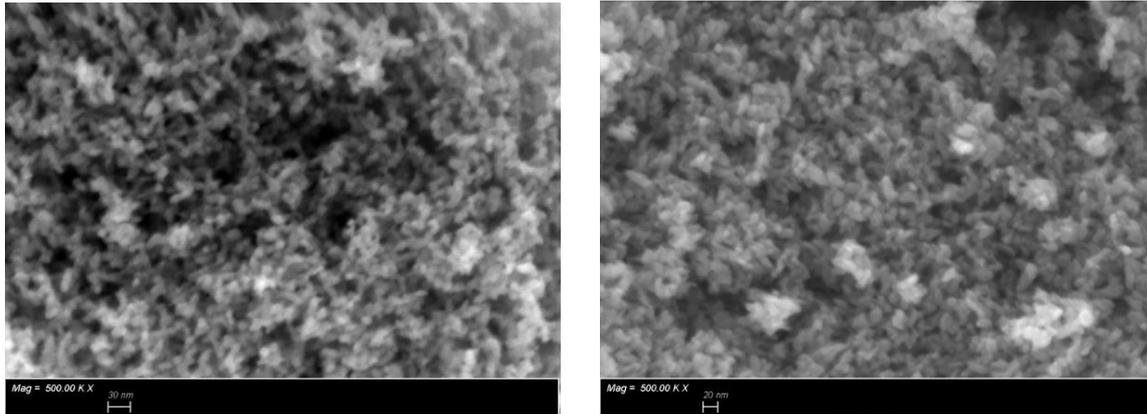


**Figura 4.7:** Conversioni ottenute durante i test catalitici in UV con propilene.

Le conversioni raggiunte utilizzando propilene come inquinante sono decisamente maggiori rispetto a quelle ottenute con l'etilene. Questo effetto è dovuto al fatto che idrocarburi lineari volatili a catena crescente risultano più facili da abbattere grazie alla maggior presenza di carbonio disponibile alla reazione con ossigeno.

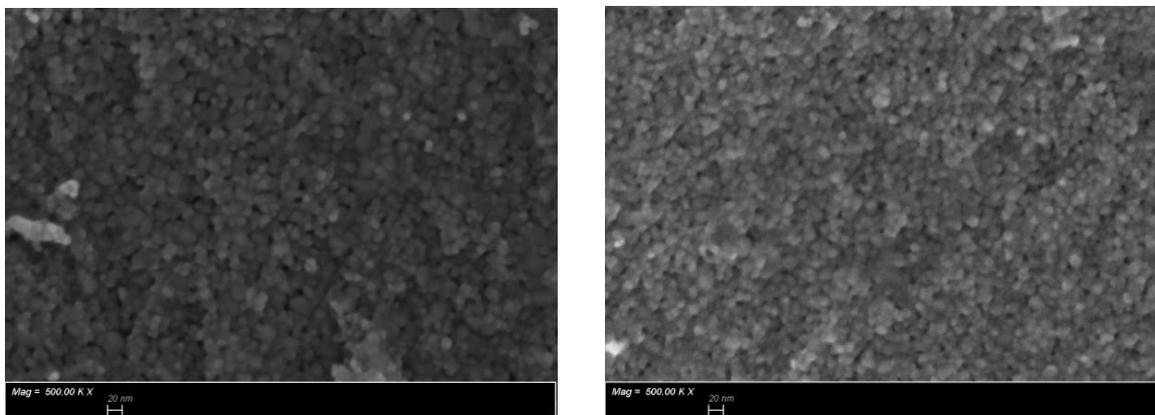
I campioni più performanti sono risultati in questo caso la TiO<sub>2</sub>-m e la P-TiO<sub>2</sub>, che hanno fatto registrare conversioni rispettivamente dell'88 e 80%. La similitudine fra le prestazioni di questi due campioni può essere attribuita, come nel caso di abbattimento di etilene, alla similitudine morfologica delle superfici, figura 4.8.

A differenza dei test effettuati con l'etilene, in cui il terzo campione più performante è risultato Zr-N-TiO<sub>2</sub>, il terzo campione più performante è risultato essere la titania commerciale P-25, registrando una conversione del 77%.



**Figura 4.8:** Confronto immagini FE-SEM dei campioni  $\text{TiO}_2\text{-m}$  a sinistra e  $\text{P-TiO}_2$  a destra, con ingrandimento di 500K X.

Anche in questo caso i campioni  $\text{N-TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-3gg}$  hanno mostrato dei comportamenti in termini di abbattimento di inquinanti praticamente sovrapponibili. Analogamente alla spiegazione fornita per i test con etilene, il comportamento è da attribuire alle simili proprietà delle due polveri in termini di superficie specifica e dimensione dei pori mostrate dalla porosimetria ad azoto. Anche le immagini FE-SEM riportano una notevole somiglianza delle superfici dei due materiali, come riportato in figura 4.9.



**Figura 4.9:** Confronto immagini FE-SEM dei campioni  $\text{TiO}_2\text{-3gg}$  a sinistra e  $\text{N-TiO}_2$  a destra, con ingrandimento di 500K X.

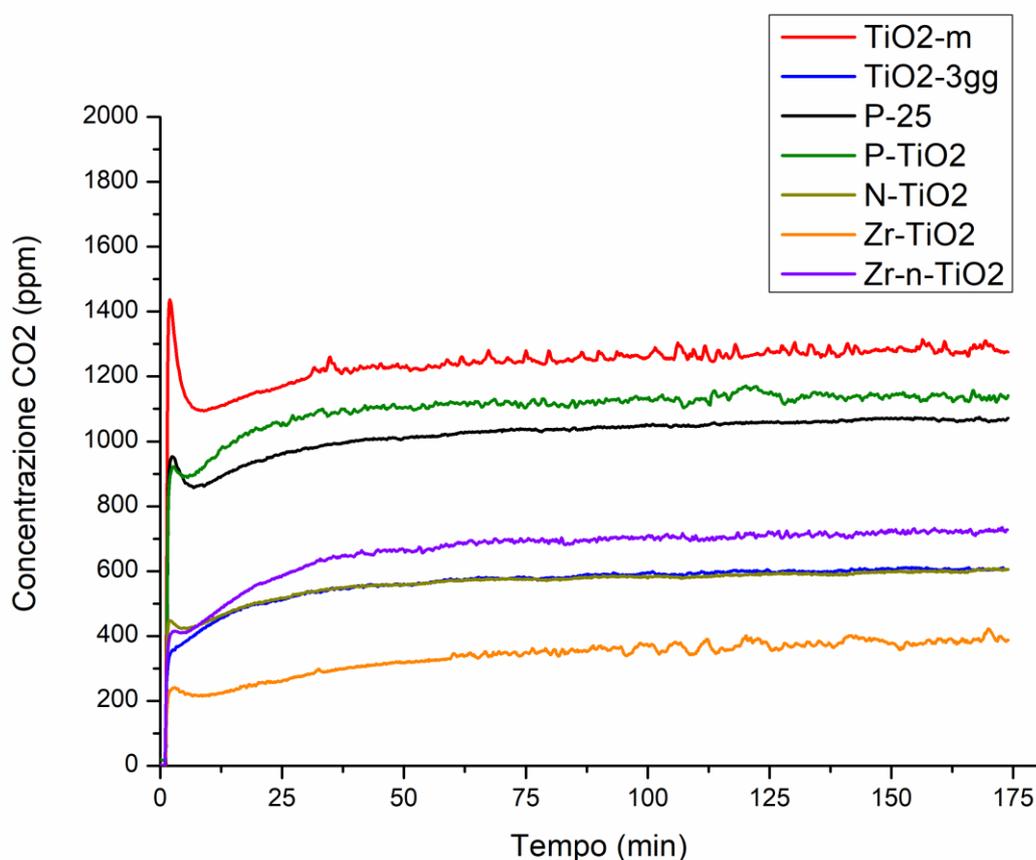
Viste le scadenti performance del campione  $\text{Zr-TiO}_2$  anche in termini di abbattimento del propilene, è possibile che la notevole compattezza della superficie, renda il materiale poco idoneo a questa specifica applicazione.

Ciò potrebbe essere dovuto sia a un possibile effetto notevole di ricombinazione indotto dal dopaggio con il solo zirconio, sia ad una non idonea illuminazione dei pori possibilmente causata dalle caratteristiche morfologiche del materiale e quindi, nonostante l'elevata area superficiale, la superficie attiva risulta molto minore.

Nonostante il campione P-25 abbia registrato una elevata conversione, si nota che, come nel set di esperimenti con l'etilene, la selettività a CO è notevolmente maggiore rispetto a tutte le altre polveri, perfino maggiore rispetto ai campioni che hanno riscontrato più alte conversioni come P-TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-m.

Un effetto simile si nota mettendo a confronto le polveri più performanti: TiO<sub>2</sub>-m, nonostante la conversione raggiunta dell'88%, mostra una concentrazione di CO allo stazionario minore rispetto al campione P-TiO<sub>2</sub>, con conversione raggiunta dell'80%.

La selettività riscontrata da tutti i campioni rispetto a CO e CO<sub>2</sub> è, in ogni caso, quasi totale.

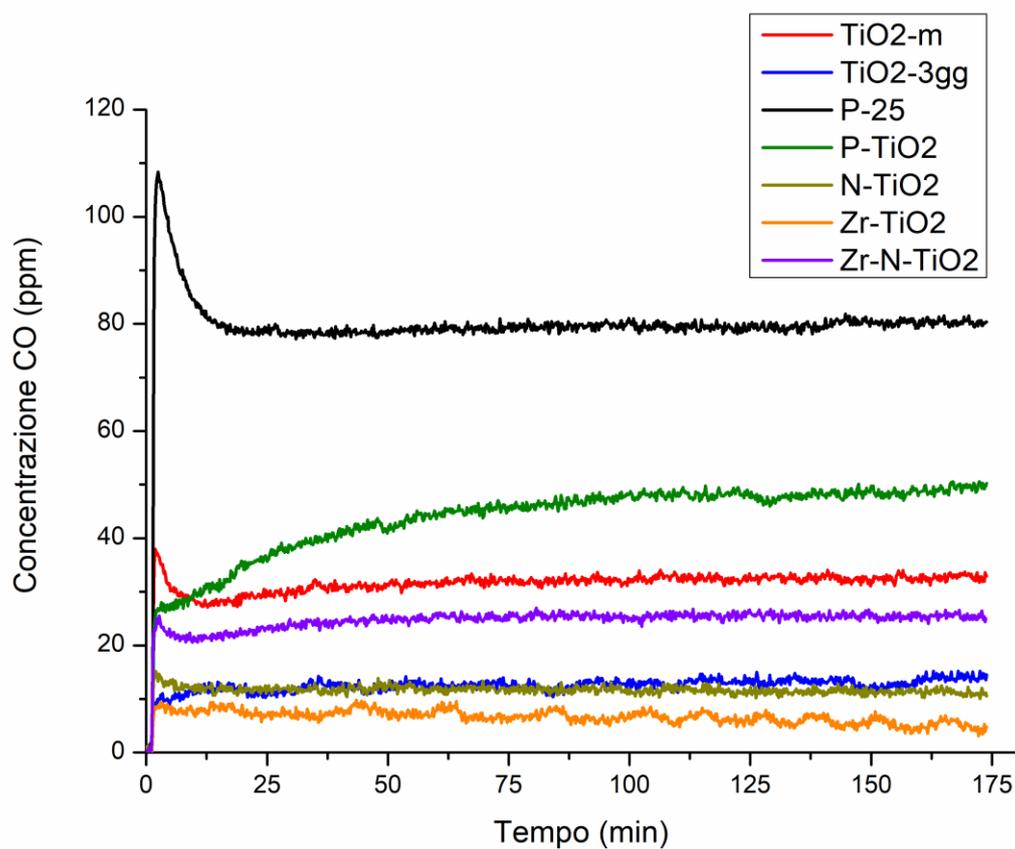


**Figura 4.10:** Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> durante i test in UV con propilene.

Anche in questo set di esperimenti è possibile notare come siano presenti dei picchi di concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> nei primi minuti di test.

Questo fatto accredita l'ipotesi esposta nel capitolo dell'ossidazione dell'etilene.

In tabella 4.2 sono riassunte le conversioni e le selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di esperimento.



**Figura 4.11:** Andamento della concentrazione di CO durante i test in UV con propilene.

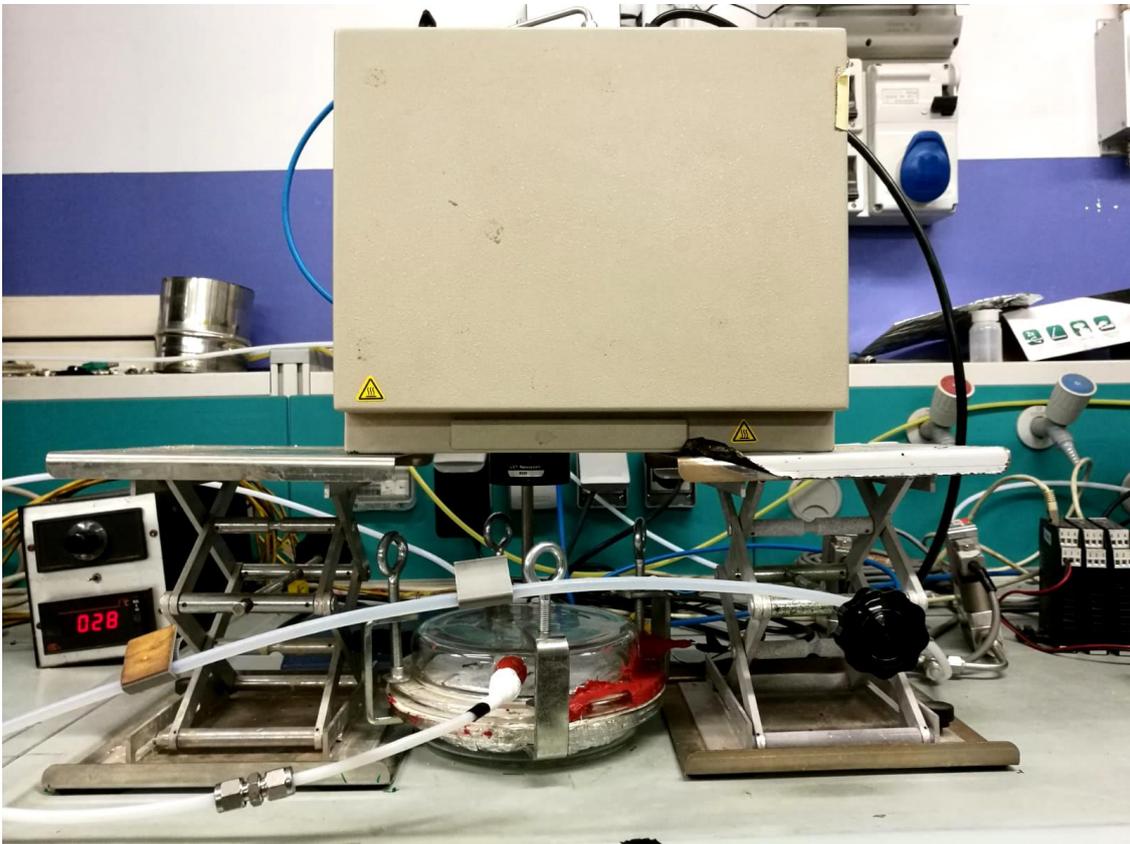
**Tabella 4.2:** Conversioni e selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di test.

Catalizzatore	Conversione % di propilene dopo 175 minuti di test	Selettività % a CO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> -m	88	97,5
TiO <sub>2</sub> -3gg	42	97,7
P-25	77	93
P-TiO <sub>2</sub>	80	95,8
N-TiO <sub>2</sub>	41	98
Zr-TiO <sub>2</sub>	26	99
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	50	96,7
Bianco	0,7	-

## 5. Test fotocatalitici in radiazione UV-Vis

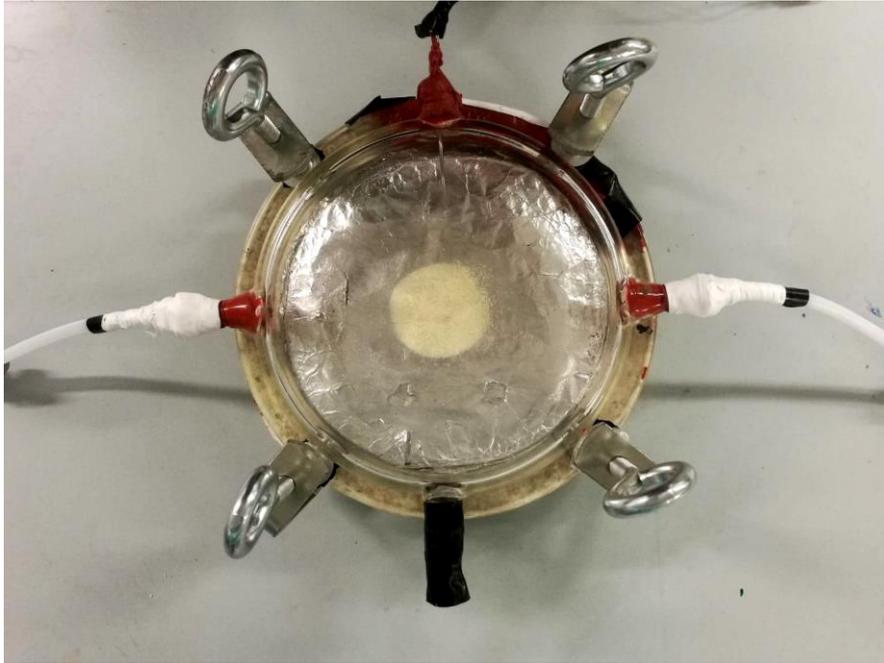
### 5.1. Set-up dell'impianto e condizioni operative

La configurazione dell'impianto adottata per questi set di esperimenti è molto simile concettualmente a quella utilizzata per i test in luce UV, ad eccezione della sola lampada. In questo caso è stata utilizzata una lampada Newport, che emetteva delle radiazioni con lunghezze d'onda comprese fra i 400 e 1050 nm, posta ad una distanza dal letto tale da assicurare la corretta illuminazione della polvere, come mostrato in figura 5.1. Per minimizzare i disturbi luminosi, i test sono stati condotti a luce di laboratorio spenta e si è provveduto all'installazione di pannelli oscuranti.



**Figura 5.1:** Configurazione dell'impianto utilizzato per i test in luce UV-Vis.

Anche in questo caso le polveri dei catalizzatori sono state uniformemente distribuite sul reattore in maniera circolare, questa volta però la disposizione è avvenuta entro un diametro molto minore, in quanto la superficie di reattore illuminata utilizzando questa configurazione è risultata più ristretta. Per massimizzare l'efficienza di attivazione fotocatalitica si è optato per distribuire le polveri uniformemente entro un diametro di 4 cm, come mostrato in figura 5.2.



**Figura 5.2:** Reattore in Pyrex, con catalizzatore disposto in un diametro di 4 cm.

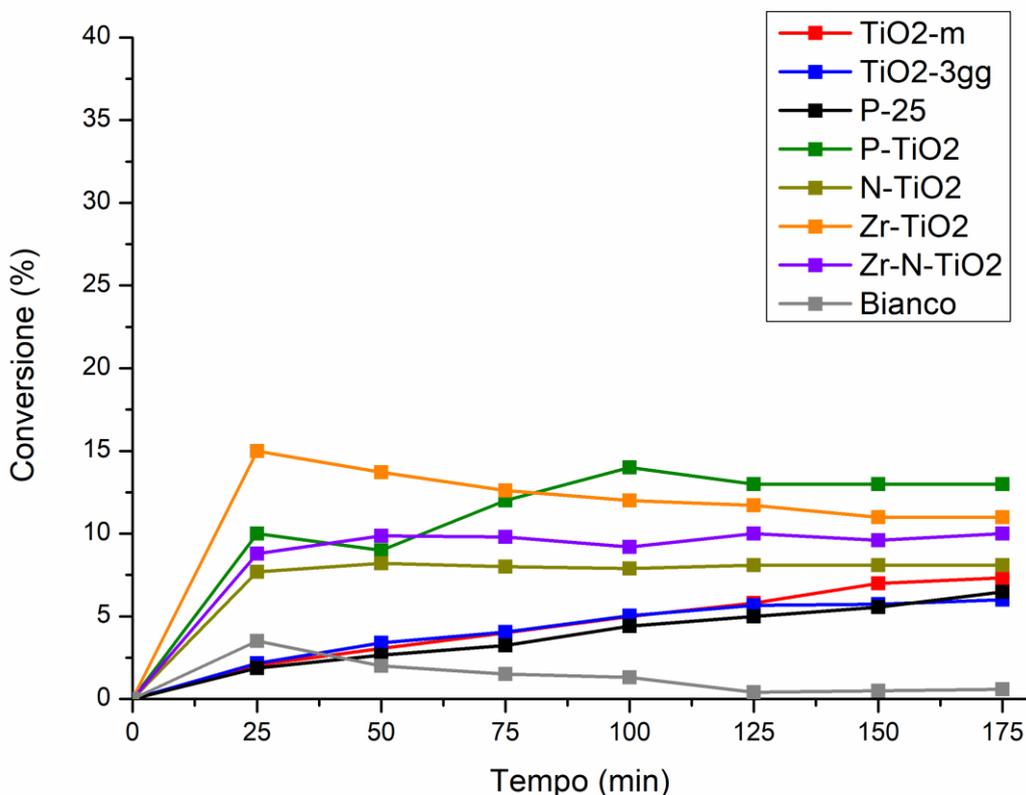
Le condizioni operative con le quali sono stati condotti gli esperimenti sono le seguenti:

- Temperatura del reattore fissa a 30 °C
- Concentrazione di inquinante di 500 ppmv
- Portata totale di 100 ml/min
- Distanza fra lampada e letto catalitico di 13 cm
- Massa di catalizzatore di 0,5 g
- Disposizione della polvere in un cerchio di 4 cm di diametro

In analogia con gli esperimenti condotti con la lampada UV, sono state seguite le 3 fasi di esperimento in modo tale da assicurare che la cinetica di adsorbimento dei reagenti non influisse sulla conversione finale registrata:

1. Fase buia di adsorbimento di circa 3 ore
2. Fase di riscaldamento della lampada di circa 3 minuti
3. Fase reattiva di circa 3 ore.

### 5.1.1. Ossidazione dell'etilene



**Figura 5.3:** Conversioni ottenute durante i test catalitici in UV-Vis con etilene.

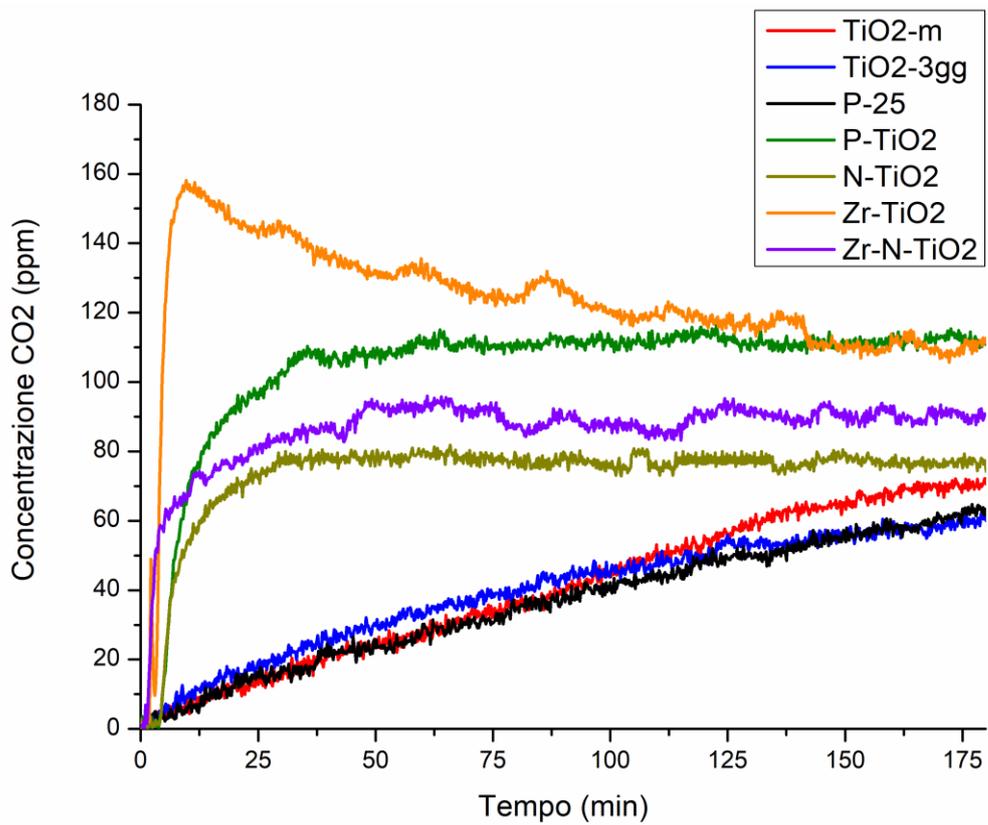
Dai risultati ottenuti è emerso che per l'abbattimento di etilene in luce UV-Vis, i catalizzatori dopati sono più efficienti rispetto alle titanie pure. In particolare il campione più promettente è risultato essere P-TiO<sub>2</sub>, registrando una conversione di etilene del 13%. Tutti gli altri catalizzatori dopati hanno invece abbattuto una quantità di etilene compresa fra l'8 e l'11%.

Il band-gap del campione P-TiO<sub>2</sub> (3 eV) è risultato più basso rispetto a quello della titania commerciale P-25 (3,1 eV), e questa caratteristica, combinata alla elevata superficie specifica e alla grande capacità di adsorbimento, è responsabile delle migliori performance registrate.

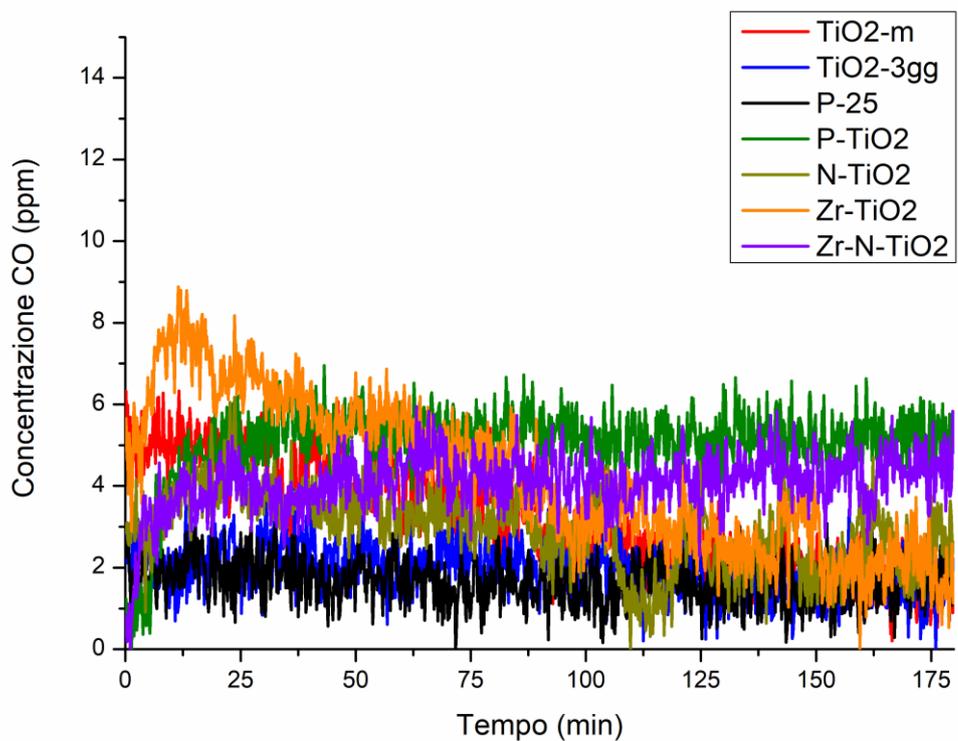
Per quanto riguarda i campioni dopati con azoto, zirconio e azoto-zirconio, gli andamenti risultano in linea con i risultati ottenuti dalla spettroscopia UV-Vis, in quanto sono risultati i catalizzatori più attivi quando irradiati da lunghezze d'onda vicine al visibile.

I risultati ottenuti mettono in evidenza la difficoltà di abbattimento di questo composto, specialmente quando la radiazione incidente non è eccessivamente energetica.

Dalle concentrazioni fornite dall'analizzatore in continuo di CO<sub>2</sub> e CO riportate in figure 5.4 e 5.5 è emerso che la selettività verso questi due composti è pressoché totale. In tabella 5.1 sono riportate le conversioni e le selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di test.



**Figura 5.4:** Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> durante i test in UV-Vis con etilene.

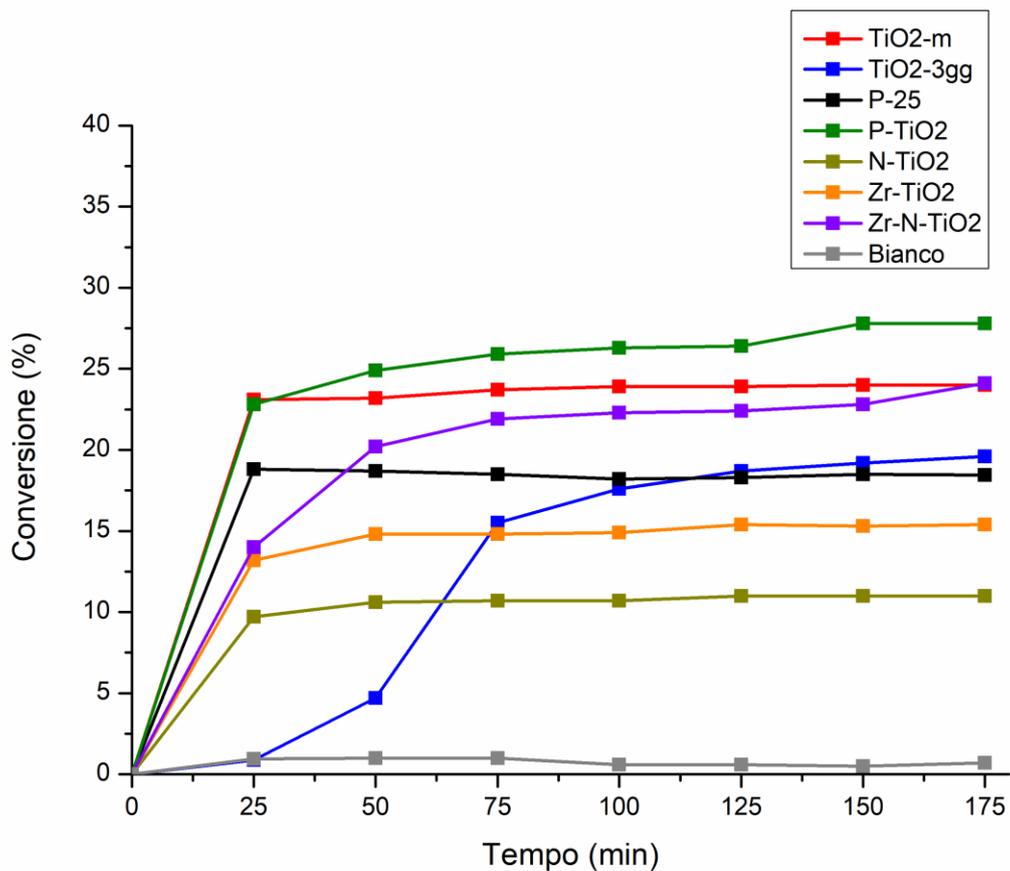


**Figura 5.5:** Andamento della concentrazione di CO durante i test in UV-Vis con etilene.

**Tabella 5.1:** Conversioni e selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di test.

Catalizzatore	Conversione % di etilene dopo 175 minuti di test	Selettività % a CO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> -m	7,5	98,7
TiO <sub>2</sub> -3gg	6	97,6
P-25	6,5	96,7
P-TiO <sub>2</sub>	13	96
N-TiO <sub>2</sub>	8	96
Zr-TiO <sub>2</sub>	11	98,2
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	10	94
Bianco	0,6	-

### 5.1.2. Ossidazione del propilene

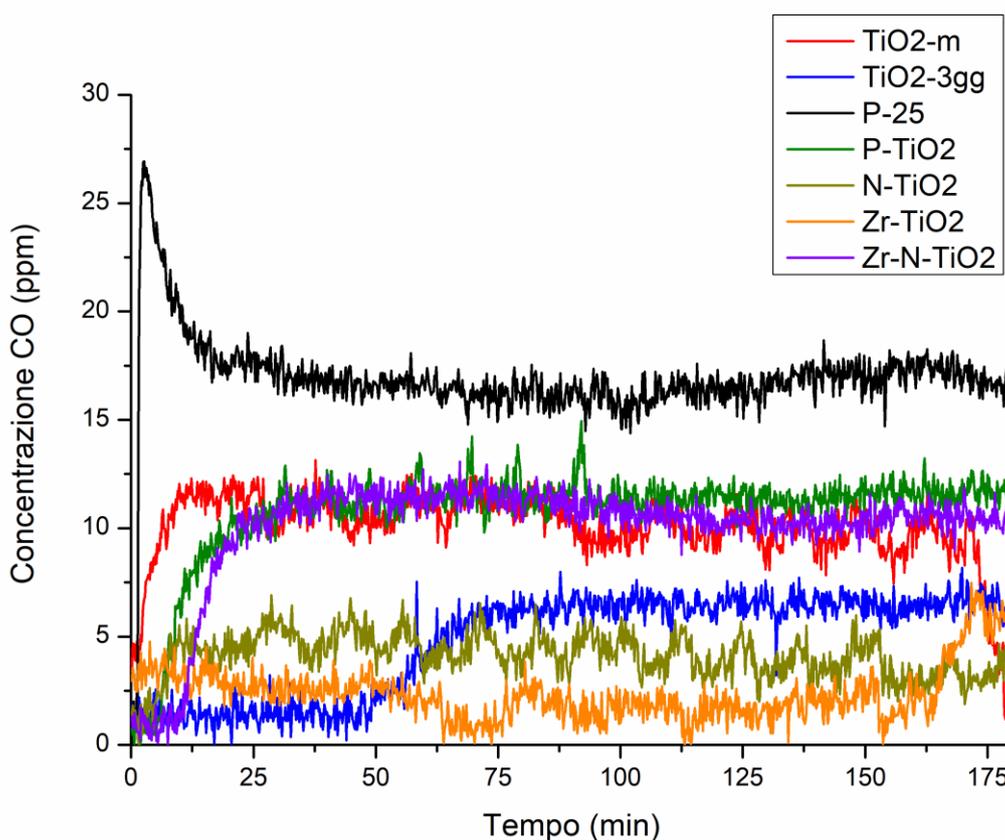


**Figura 5.6:** Conversioni ottenute durante i test catalitici in UV-Vis con propilene.

Anche in questo set di esperimenti il campione dopato con il fosforo è risultato il più promettente, registrando una conversione di propilene vicina al 28%. Le ragioni sono da attribuire all'effetto combinato di elevata superficie specifica, minor band-gap rispetto alla titania P-25 e grande capacità di adsorbimento. Il campione dopato con azoto e zirconio ha portato al raggiungimento di una conversione del 24%.

A differenza degli altri catalizzatori, Zr-TiO<sub>2</sub> ha mostrato una diminuzione di conversione nel passaggio da radiazione UV a UV-Vis meno marcata. Nei set di esperimenti effettuati con il propilene si è registrata una diminuzione di abbattimento dal 26% al 15%. Questo comportamento potrebbe accreditare l'ipotesi secondo cui la notevole compattezza superficiale possa causare una scarsa illuminazione della superficie disponibile alla attività catalitica. Infatti, al passaggio da radiazione UV a luce UV-Vis, la riduzione di conversione è meno rilevante perché a prescindere dal contenuto energetico della radiazione, la morfologia della polvere ostacola il completo illuminamento della superficie disponibile.

Il comportamento della TiO<sub>2</sub>-3gg è risultato molto simile a quello della titania commerciale P-25, con la sola differenza della selettività verso la formazione di CO. Dalla figura 5.7 è evidente che il campione commerciale tende a sviluppare più CO rispetto a tutti gli altri. La tabella 5.2 riassume le conversioni e le selettività a CO<sub>2</sub> ottenute in questo set di esperimenti.



**Figura 5.7:** Andamento della concentrazione di CO durante i test in UV-Vis con propilene.

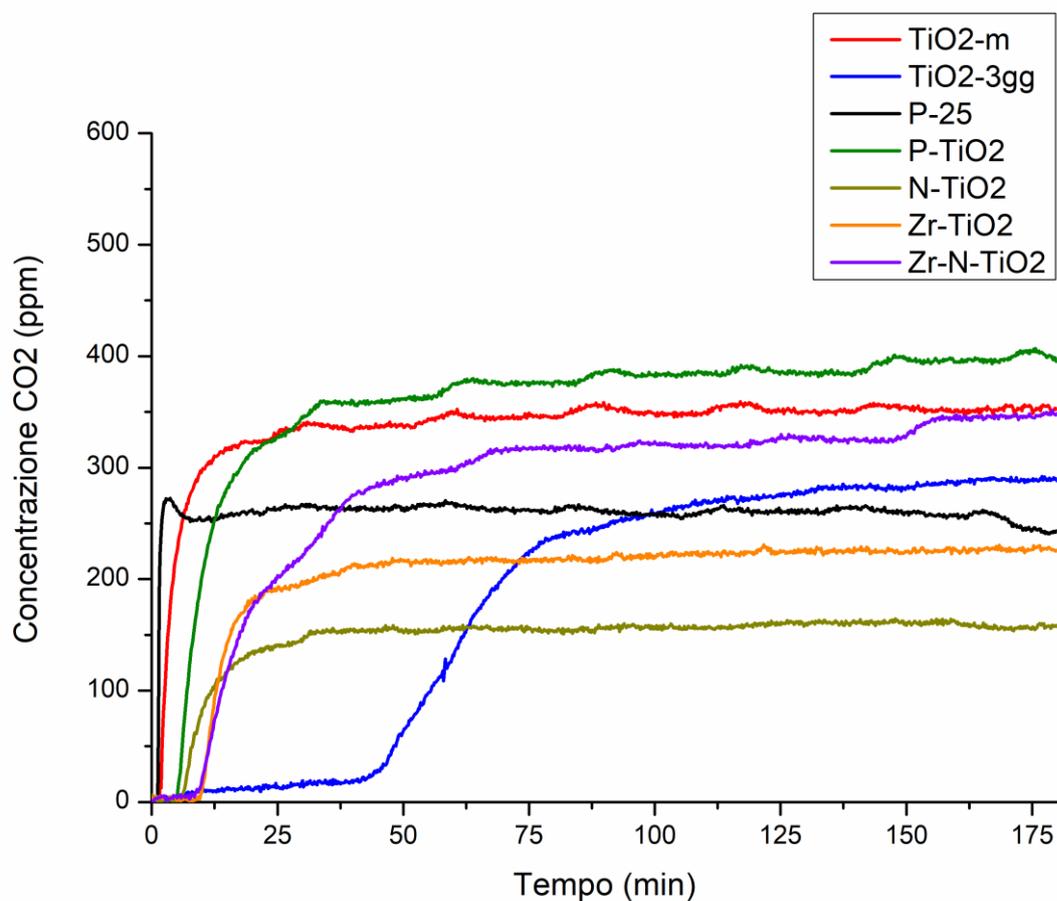


Figura 5.8: Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> durante i test in UV-Vis con propilene.

Tabella 5.2: Conversioni e selettività a CO<sub>2</sub> ottenute dopo 175 minuti di test.

Catalizzatore	Conversione % di propilene dopo 175 minuti di test	Selettività % a CO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> -m	24	97,4
TiO <sub>2</sub> -3gg	19	97,6
P-25	18	93,7
P-TiO <sub>2</sub>	28	97
N-TiO <sub>2</sub>	11	97,3
Zr-TiO <sub>2</sub>	15	97,8
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	24	97
Bianco	0,7	-

## 6. Conclusioni

In questo studio sono state sintetizzate sei tipologie di polveri di ossido di titanio differenti, fra cui due composte da titania pura e quattro dopate con diversi elementi, tra cui fosforo, azoto, zirconio e azoto-zirconio, nel tentativo di abbassare il band-gap per aumentare l'attività sotto luce UV-Vis. La  $\text{TiO}_2\text{-m}$  e la  $\text{P-TiO}_2$  sono state sintetizzate con la procedura di sintesi di circa 7 giorni, a differenza degli altri campioni sintetizzati con una procedura che richiedeva circa 3 giorni.

Successivamente sono state eseguite analisi di caratterizzazione di materiali tra cui porosimetria ad azoto, spettroscopia UV-Vis, diffrattometria a raggi X e microscopia FE-SEM. Tutti i campioni sintetizzati sono risultati mesoporosi, e composti quasi completamente da anatasio.

Infine sono state investigate le loro capacità di abbattimento di VOC quali etilene e propilene, effettuando degli esperimenti sia utilizzando una lampada UV che luce UV-Vis.

I valori di conversione ottenuti sono stati spiegati dalle caratteristiche chimico-fisiche delle polveri ottenute dalle caratterizzazioni come superficie specifica, valori di band-gap, compattezza superficiale, porosità ed attività sotto radiazione visibile.

I risultati ottenuti durante gli esperimenti in radiazione UV rivelano che i catalizzatori sintetizzati con la procedura di circa 7 giorni sono molto più efficienti nell'abbattimento di etilene e propilene rispetto al campione commerciale P-25 e ai campioni sintetizzati con la procedura di circa 3 giorni, probabilmente a causa della elevata superficie specifica e porosità rilevata dalla analisi BET. Anche il campione  $\text{Zr-N-TiO}_2$  ha rivelato performance promettenti, mentre gli altri campioni hanno mostrato una attività catalitica inferiore rispetto alla titania P-25, risultato che sembrerebbe orientare future ricerche verso la sintesi di catalizzatori con la procedura più lunga, che porta all'ottenimento di polveri con elevatissime porosità. Inoltre, date le buone performance registrate dal campione P-25, potrebbe risultare interessante cercare di sintetizzare polveri di titania dopata ad elevata porosità come la  $\text{P-TiO}_2$ , ma con una piccola percentuale di rutilio in quanto potrebbe giovare all'inibizione del fenomeno di ricombinazione elettrone-buca di potenziale.

I risultati ottenuti durante gli esperimenti in radiazione UV-Vis confermano la maggiore attività del campione  $\text{P-TiO}_2$  rispetto agli altri campioni dopati, ma, a differenza degli esperimenti condotti in radiazione UV, anche rispetto al campione  $\text{TiO}_2\text{-m}$ . Quindi l'effetto del dopaggio con fosforo, accoppiato alla metodologia di sintesi in 7 giorni, ha portato al raggiungimento delle migliori capacità catalitiche in luce UV-Vis in questi test.

Nel set di esperimenti effettuati con l'etilene in UV-Vis, si sono ottenute le conversioni più basse rispetto al propilene (effetto rilevato anche negli esperimenti in radiazione UV), tuttavia è emersa, anche se in maniera non molto accentuata, una maggiore attività dei campioni dopati rispetto alle titanie pure.

Nonostante l'elevata superficie specifica del campione dopato con lo zirconio, sono state registrate attività catalitiche in radiazioni UV scadenti e la variazione di conversione rilevata negli esperimenti in UV-Vis per entrambi i VOC è risultata molto minore rispetto alla diminuzione di conversione degli altri campioni nel passaggio da radiazione UV a UV-Vis. Questo lascia pensare che la corretta illuminazione della superficie catalitica effettivamente disponibile sia ostacolata dalla compattezza superficiale e dalle esigue dimensioni dei pori, mostrando basse conversioni di VOC a prescindere dal contenuto energetico della radiazione incidente.

In definitiva, alcuni dei materiali sintetizzati in questo lavoro hanno riportato risultati interessanti, lasciando ben sperare per possibili futuri impieghi industriali.

## Bibliografia

[1] [www.salute.gov.it](http://www.salute.gov.it)

[2] Colin Baird, Micheal Cann, 2013, *Chimica ambientale*, terza edizione italiana a cura di Eudes Lanciotti e Massimo Stefani, Zanichelli

[3] Noel De Nevers, 2000, *Air Pollution Control Engineering*, second edition, Mc Graw Hill

[4] <http://dgsaie.mise.gov.it/dgerm/consumipetroliferi.asp>

[5] <http://bcn.boulder.co.us/basin/waterworks/gasolinecomp.pdf>

[6] Karl B. Schnelle, Charles A. Brown, 2002, *Air pollution control technology handbook*, CRC PRESS

[7] Jean-Marie Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, 2010, *Applied Catalysis B: Environmental* **99** (2010) 461–468

[8] Jean-Marie Herrmann, 2010, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216** (2010) 85–93

[9] Jean-Marie Herrmann, 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* **53** (1999) 115–129

[10] Miguel Pelaez, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S.M. Dunlop, Jeremy W.J. Hamilton, J.Anthony Byrne, Kevin O’Shea, Mohammad H. Entezari, Dionysios D. Dionysiou, 2012, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* **125** (2012) 331–349

[11] Akira Fujishima, Xintong Zhang, 2006, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C. R. Chimie* **9** (2006) 750–760

[12] Damien Dambournet, Ilias Belharouak, Khalil Amine, 2010, Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties, *Chem. Mater.* **22** (2010) 1173–1179

[13] Murid Hussain, Nunzio Russo, Guido Saracco, 2011, Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* **166** (2011) 138–149

- [14] Murid Hussain, Samir Bensaid, Francesco Geobaldo, Guido Saracco, and Nunzio Russo, 2011, Photocatalytic Degradation of Ethylene Emitted by Fruits with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 2536–2543
- [15] Ting Ke Tseng, Yi Shing Lin, Yi Ju Chen and Hsin Chu, 2010, A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 2336-2361
- [16] Marco Piumetti, Francesca Stefania Freyria, Marco Armandi, Francesco Geobaldo, Edoardo Garrone, Barbara Bonelli, 2014, Fe- and V-doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: Characterization and role in the oxidation of AO7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the dark, *Catalysis Today* **227** (2014) 71–79
- [17] Peng Zhang, Yanlong Yu, Enjun Wang, Jingsheng Wang, Jianghong Yao, Yaan Cao, 2014, Structure of Nitrogen and Zirconium Co-Doped Titania with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 4622–4629
- [18] Filip Ambroz, Thomas J. Macdonald, Vladimir Martis, Ivan P. Parkin, 2018, Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs, *Small Methods* **2018**, 1800173
- [19] Nina Hwang, Andrew R. Barron, 2011, BET Surface Area Analysis of Nanoparticles, *OpenStax-CNX module: m38278*
- [20] I. Aloisi, G. Taglieri, P.U. Foscolo, 2013, Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti dell'anidride carbonica, *Report Ricerca di Sistema RdS/2013/210* (2013)
- [21] M. Piumetti, N. Russo, 2017, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*, Clut
- [22] William F. Smith, Javad Hashemi, 2012, *Scienza e tecnologia dei materiali*, quarta edizione, Mc Graw Hill Education
- [23] William D. Callister Jr., David G. Rethwisch, 2014, *Materials science and engineering: an introduction*, 9<sup>th</sup> edition, Wiley

