

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Sviluppo di materiali innovativi per la cattura della CO<sub>2</sub>**



**Relatore/i**

Prof. Marco Piumetti  
Prof.ssa Debora Fino

**Candidato**

Giulia Moncaglieri

Luglio 2020



## Indice

1	Introduzione.....	1
1.1	Struttura della tesi.....	3
2	Anidride Carbonica .....	5
2.1	Aspetti generali .....	5
2.2	Effetto serra .....	6
2.3	Uso di combustibili fossili.....	8
2.4	Strategie processistiche di cattura .....	8
2.4.1	Cattura post-combustione.....	9
2.4.2	Cattura pre-combustione .....	9
2.4.3	Ossi-combustione .....	10
2.5	Futuro della CO <sub>2</sub> .....	11
3	Metodi di separazione della CO <sub>2</sub> .....	15
3.1	Assorbimento .....	15
3.2	Adsorbimento .....	16
3.3	Separazione con membrana.....	18
3.4	Separazione criogenica.....	18
3.5	Un materiale innovativo per la cattura della CO <sub>2</sub> .....	19
4	Zeoliti Naturali .....	23
4.1	Formazione.....	23
4.2	Cenni storici .....	23
4.3	Proprietà chimico-fisiche .....	24
4.4	Applicazioni e studi.....	26
4.4.1	Scambio ionico .....	27
4.4.2	Adsorbimento .....	28
4.4.3	Idratazione e disidratazione.....	29
4.4.4	Proprietà catalitiche.....	29
4.5	Clinoptilolite.....	30
5	Adsorbimento della CO <sub>2</sub> .....	37
5.1	Fattori che influenzano l'adsorbimento.....	37
5.1.1	Condizioni termodinamiche .....	37
5.1.2	Presenza di cationi.....	38
5.1.3	Caratteristiche della CO <sub>2</sub> .....	40
5.1.4	Presenza di acqua .....	41
5.2	Test di adsorbimento .....	41

5.3	Rigenerazione del materiale .....	43
6	Spettroscopia Infrarossa .....	47
6.1	Aspetti teorici .....	47
6.1.1	Spettro di assorbimento .....	48
6.1.2	Modalità vibrazionali .....	49
6.1.3	Strumentazione .....	51
6.2	Analisi IR di materiali zeolitici .....	53
6.2.1	Caratterizzazione delle zeoliti .....	54
6.2.2	Studio <i>in operando</i> di adsorbimento singolo e competitivo .....	55
6.2.3	Studio di proprietà superficiali con l'uso di molecole sonda .....	56
6.3	Spettroscopia FT-IR e CO <sub>2</sub> .....	57
7	Agenda 2030: un programma per lo sviluppo sostenibile .....	59
7.1	Correlazione con il presente studio .....	60
8	Conclusioni.....	63
9	Lista dei simboli .....	65
10	Riferimenti bibliografici.....	67
11	Ringraziamenti .....	77

# 1 Introduzione

Nel presente lavoro di tesi magistrale vengono proposte alcune strategie alternative di cattura dell'anidride carbonica. Come è noto, la CO<sub>2</sub> rappresenta il gas serra maggiormente presente nell'atmosfera e pertanto, sono necessarie misure di impatto per ridurre le concentrazioni fino a raggiungere livelli accettabili (Schobert, 2010). Il rilascio massivo di anidride carbonica, in seguito alle attività industriali svolte dall'uomo, ha provocato ingenti cambiamenti climatici come l'aumento della temperatura media globale, lo scioglimento dei ghiacciai e il conseguente innalzamento del livello degli oceani, a cui è indispensabile far fronte per prevenire un risvolto catastrofico per l'intero ecosistema (Duc, 2016). Inoltre, la possibilità di catturare e stoccare l'anidride carbonica, ne permetterebbe un futuro riutilizzo, tal quale o per la riconversione ad altri prodotti chimici, consentendo di abbracciare dunque il modello di economia circolare (*Parlamento europeo*, 2018).

In seguito all'analisi sulle emissioni svolte dall'*International Energy Agency*, è stato riscontrato che la principale causa di emissioni massive di anidride carbonica ad opera dell'uomo è la combustione dei combustibili fossili (IEA, 2019). Tale processo è presente in molte realtà industriali, quali il settore della generazione elettrica, termica e il settore dei trasporti. Pertanto, tutte le strategie attualmente disponibili per la rimozione dell'anidride carbonica sono concentrate sulla riduzione delle emissioni legate al processo di combustione, in modo da permetterne una diminuzione di grosso impatto senza modificare il consumo di combustibili fossili (Topham *et al.*, 2014).

In questa tesi, vengono proposte le principali strategie processistiche di rimozione dell'anidride carbonica legate al processo di combustione. Inoltre, vengono mostrate le soluzioni attualmente impiegate, a livello industriale, per adoperare effettivamente la separazione del gas dalle miscele in cui viene a presentarsi (Yang *et al.*, 2008). Tutte le metodologie vengono esposte proponendo una breve analisi su quali siano i materiali impiegabili per la cattura alle diverse condizioni operative e i vantaggi e gli svantaggi che si presentano nella scelta di una particolare soluzione di rimozione piuttosto che un'altra.

Il presente studio tuttavia, ha l'obiettivo di proporre un materiale con lo scopo di eliminare i principali svantaggi posseduti dalle strategie attualmente in uso, come l'elevato costo, la tossicità, l'elevato spreco di solventi e la loro facile degradabilità (Karousos *et al.*, 2016). L'attenzione dunque è volta verso una categoria emergente di materiali adsorbenti: le zeoliti naturali (Mumpton, 2019). Infatti, data la abbondanza in natura, la facile reperibilità e grazie alle spiccate proprietà, le zeoliti naturali rappresenterebbero un ottimo punto di partenza per tecnologie di cattura *eco-friendly*, che permetterebbero di abbattere notevolmente i costi di gestione del processo e si presenterebbero altamente compatibili con l'ambiente (Schobert, 2010).

Per questo lavoro è stata presa in considerazione la clinoptilolite, una delle zeoliti naturali più abbondante sul pianeta, che presenta marcate proprietà adsorbenti con innumerevoli composti e molecole (Bogdanov *et al.*, 2009). La particolare struttura porosa permette l'accesso selezionato di alcune molecole in base alla compatibilità sterica. Inoltre, la possibilità di utilizzare il materiale senza impiegare tecniche di pretrattamento onerose ne affascinano lo studio. Non solo, la capacità di scambio dei cationi extra-strutturali presenti nella clinoptilolite, ne permette una facile modifica delle proprietà tessiturali (Mumpton, 1960). In questo modo è possibile aumentare la selettività del materiale verso le molecole d'interesse migliorando considerevolmente le prestazioni dell'adsorbimento. Per di più, il

potenziamento delle prestazioni della clinoptilolite attraverso semplici trattamenti ne migliora l'operatività in molteplici ambiti di utilizzo, rendendola un materiale estremamente interessante su cui vale la pena incentrare gli studi (Kennedy *et al.*, 2019).

In relazione alla cattura della CO<sub>2</sub>, la clinoptilolite grezza presenta di per sé una interessante affinità con la molecola di anidride carbonica. In molteplici studi, è stato dimostrato che l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> avviene senza particolari difficoltà, anche nelle situazioni in cui essa si presenta in miscele gassose (Arefi Pour *et al.*, 2015a). In letteratura vengono proposti alcuni studi sugli effetti dello scambio cationico sull'adsorbimento del gas che mettono in evidenza quali cationi potenzialmente migliorano le prestazioni del materiale (Bonenfant *et al.*, 2008). Tuttavia, i test di adsorbimento mostrano intervalli di temperature di lavoro piuttosto limitati, che invitano indagini più approfondite per poter estendere l'applicabilità del materiale come soluzione di cattura anche per condizioni di lavoro più spinte (Ackley, Giese and Yang, 1992; Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Siriwardane, Shen and Fisher, 2003; Karousos *et al.*, 2016).

Un altro fattore che viene considerato nel presente lavoro è la possibilità di rigenerazione del materiale, per poterlo impiegare in più cicli di cattura. La clinoptilolite presenta naturalmente una elevata resistenza termica e pertanto, le temperature richieste per poter adoperare la rigenerazione non causano danneggiamenti al materiale (Siriwardane *et al.*, 2005). Tuttavia, uno studio approfondito delle interazioni della molecola di CO<sub>2</sub> con la superficie delle zeoliti ha rivelato la formazione di diverse specie chimiche le quali richiedono differenti temperature per poter essere rilasciate dal materiale (Siriwardane *et al.*, 2005). Pertanto, una migliore indagine sulle interazioni superficiali potrebbe aiutare a comprendere meglio a quali condizioni operative è possibile ottenere la rigenerazione completa dei solidi adsorbenti impiegati. Inoltre, una migliore caratterizzazione delle specie chimiche adsorbite potrebbe rivelare se le prestazioni dei cicli di cattura successivi possano essere di qualità paragonabili o inferiori.

A tal proposito, un'ulteriore tematica considerata nella presente tesi riguarda la possibilità di impiegare la spettroscopia IR come tecnica di caratterizzazione dei materiali solidi adsorbenti. Attraverso questa tecnica è possibile indagare le proprietà chimiche del campione, i legami da cui esso è costituito e le caratteristiche dei siti di adsorbimento presenti sulla sua superficie (Pretsch, Bühlmann and Badertscher, 2009). Inoltre, è possibile studiare le modalità di interazione della molecola di anidride carbonica con il campione e la tipologia di composti che crea la struttura delle zeoliti ottenendo informazioni utili riguardanti la fase di rigenerazione del materiale. Per di più, si mostra la possibilità di eseguire analisi di spettroscopia IR con test di adsorbimento *in operando*, aumentando di conseguenza le possibilità di studio per migliorare i processi di cattura (McIntosh, 2018; Kafle, 2020). Infine, attraverso le strumentazioni moderne, è possibile eseguire analisi di spettroscopia che permettono lo studio dell'adsorbimento competitivo, utili per comprendere come migliorare le prestazioni di cattura esibite dal materiale.

L'ultima tematica considerata da questo studio è la possibilità di correlare l'impiego della clinoptilolite per il raggiungimento di alcuni obiettivi che vengono proposti nel testo dell'Agenda 2030 ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018). Tale riferimento, oltre a confermare le straordinarie capacità che il materiale possiede, potrebbe rivelarsi un utile suggerimento per poter ottenere uno sviluppo sostenibile della società senza gravare ai danni dell'ambiente.

## 1.1 Struttura della tesi

La presente tesi verrà strutturata come segue. Nel secondo capitolo verrà fatta una breve introduzione sulla natura dell'anidride carbonica. Si parlerà dunque delle caratteristiche generali della molecola, ne saranno esposte le principali forme in cui tale gas si presenta in natura e si sottolineerà l'importanza relativa al naturale equilibrio di consumo e produzione. Ulteriori informazioni verranno date evidenziando l'aspetto nocivo del gas includendo dunque l'effetto delle emissioni antropogeniche sull'ambiente. In questa prospettiva, verranno esibiti i dati allarmanti prodotti dall'IEA (*International Energy Agency*) per quanto concerne le emissioni dal periodo preindustriale fino ad oggi. Verranno inoltre riassunte le principali strategie di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica in base a quando esse vengono adoperate nel processo rispetto alla reazione di combustione. In conclusione, sarà possibile esporre quali sono i potenziali impieghi finali dell'anidride carbonica e verrà introdotto il concetto di economia circolare per promuovere una società basata sul riciclo e sul riutilizzo delle risorse disponibili. In particolare, si vuole dare importanza alla produzione di nuove risorse con prodotti di scarto per far fronte allo spreco e per sfruttare nel pieno delle potenzialità quelle attualmente disponibili.

In seguito, nel terzo capitolo, verranno esposte le principali tecnologie di rimozione dell'anidride carbonica e i relativi vantaggi e svantaggi della cattura eseguita attraverso assorbimento, adsorbimento e separazione con membrana. Dunque, verranno sinteticamente mostrati i materiali coinvolti in ciascuna tipologia di separazione, in considerazione delle condizioni operative a cui esibiscono capacità di cattura per permettere un'ampia valutazione su quale possa essere la migliore soluzione da impiegare. Saranno anche elencate le condizioni operative tipiche degli impianti stazionari e non stazionari e, compatibilmente con esse, verrà presentato il materiale scelto per questo studio.

Per questa tesi l'interesse è volto all'adsorbimento dell'anidride carbonica su di un materiale solido poroso di origine naturale per sopperire i problemi relativi ai costi di sintesi e per promuovere una cattura del gas che non abbia un impatto negativo sull'ambiente. A questo proposito dunque, nel quarto capitolo, verranno introdotte le zeoliti naturali. In particolare, verranno date informazioni riguardanti la loro scoperta, la loro genesi e gli studi che nel corso dei secoli sono stati apportati per aumentare le conoscenze di questi minerali. Inoltre, ne verranno definite le caratteristiche generali e il perché le zeoliti acquistano importanza in base alla composizione chimica che le caratterizza. L'attenzione sarà poi esclusivamente rivolta ad una zeolite: la clinoptilolite. Dunque, ne saranno evidenziate l'occorrenza in natura, la modalità di estrazione e le sue caratteristiche peculiari. Inoltre, ne saranno esposti i principali ambiti di impiego per evidenziare l'ampia versatilità che il materiale naturalmente conserva per avvalorarne e spronarne l'uso come materiale per uno sviluppo sostenibile della società.

Con il procedere di questo lavoro, nel quinto capitolo, verrà affrontato il vero e proprio fulcro della tematica descritta: l'adsorbimento dell'anidride carbonica sulla clinoptilolite. Quindi, verranno descritti i principali fattori che influenzano l'adsorbimento dell'anidride carbonica ed in seguito, i principali studi riportati in letteratura riferiti ai test effettuati sul materiale. A tal proposito, si ritiene che tale ricerca possa dare validi suggerimenti sulle modifiche strutturali da apportare al materiale per potenziarne le prestazioni. Ulteriori considerazioni che verranno esposte riguarderanno la possibilità di rigenerazione del materiale. In particolare, si mostreranno le condizioni operative alle quali alcuni studi operano la rigenerazione delle zeoliti e quali impedimenti e/o limiti il materiale ha esibito durante cicli di lavoro successivi.

Successivamente alla descrizione dei test di adsorbimento, nel sesto capitolo verrà esaminata la spettroscopia infrarossa (FT-IR). La spettroscopia infrarossa viene descritta come ottima tecnica per comprendere la tipologia di interazione che la molecola di anidride carbonica crea con la superficie delle zeoliti. Tuttavia, dalla ricerca in letteratura non sono emersi studi mirati su questo argomento. Pertanto, lo scopo è descrivere in maniera esauriente, la tecnica di analisi nel suo complesso e i fronti in cui è possibile applicarla per la caratterizzazione delle zeoliti. L'obiettivo quindi è presentare diverse modalità di impiego della spettroscopia infrarossa per la caratterizzazione, per l'analisi *in operando* e per la simulazione delle condizioni operative alle quali le zeoliti sono utilizzate in alcuni processi.

La conclusione di questo lavoro sarà focalizzata sul raggiungimento di alcuni obiettivi presentati nel testo dell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile delle società. In particolare, nel settimo capitolo, si vuole mettere in evidenza come la clinoptilolite possa effettivamente rappresentare un materiale formidabile per l'aiuto di uno sviluppo sostenibile, non solamente dal punto di vista ambientale. La versatilità di utilizzo del materiale ne permette infatti la possibilità di impiego per l'ottenimento di pari risorse in più paesi del mondo, anche laddove i mezzi economici e la gestione delle attività presentano dei limiti.

## 2 Anidride Carbonica

L'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) è un gas incolore e inodore, viene classificato come non infiammabile e non tossico e si presenta molto stabile e piuttosto inerte in condizioni atmosferiche (Topham *et al.*, 2014). Questo gas è uno dei costituenti dell'aria e talvolta può scindersi nei suoi componenti originari, il carbonio e l'ossigeno. Questa reazione è favorita dall'ingresso nell'atmosfera di alcune radiazioni provenienti dal sole che aiutano il decorso di tale processo. Ciò lascia intendere che, l'anidride carbonica, è potenzialmente reattiva solo in presenza di specifiche condizioni o elementi, come i catalizzatori, che favoriscono il progredire delle reazioni in cui è coinvolta (Topham *et al.*, 2014).

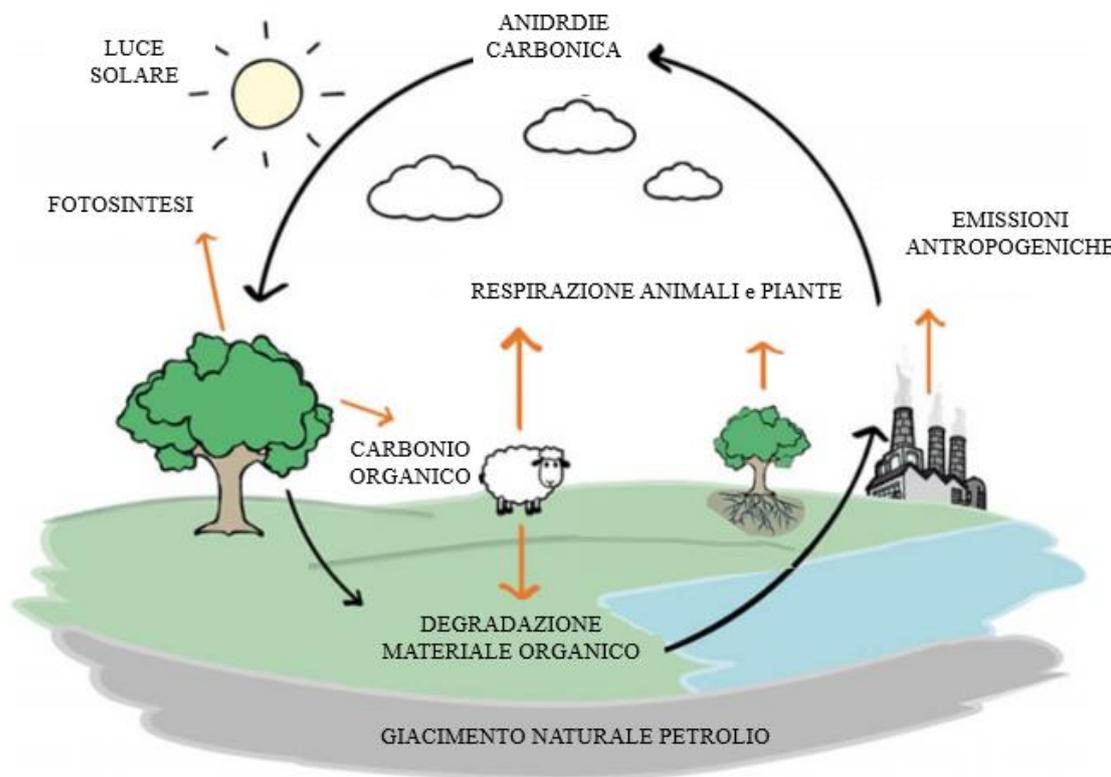
### 2.1 Aspetti generali

L'anidride carbonica è presente in natura in molteplici forme e si può trovare in ogni zona della superficie terrestre in forma gassosa o legata ad altre sostanze (Lackner, 2010). Nella litosfera, ovvero la porzione della superficie terrestre non ricoperta dalle acque, essa è presente legata al calcio o al magnesio per formare due carbonati piuttosto comuni: il calcare e la dolomite (Topham *et al.*, 2014). Nell'idrosfera, zona della superficie terrestre ricoperta dalle acque, l'anidride carbonica si trova disciolta in fase gassosa, in forma di carbonati o legata ad altri composti. Nell'atmosfera, involucro gassoso che circonda la terra, l'anidride carbonica è presente come gas (Schobert, 2010). Nella biosfera, insieme di tutti gli organismi viventi, l'anidride carbonica si presenta come elemento protagonista del ciclo vitale. Infatti, rappresenta uno degli elementi essenziali per la vita delle piante e una sostanza di scarto per gli animali (Topham *et al.*, 2014; Schobert, 2010). Attraverso la fotosintesi clorofilliana le piante assimilano la CO<sub>2</sub> convertendola in glucosio, indispensabile per il loro nutrimento, e rilasciano l'ossigeno, che verrà poi consumato dagli animali e dagli uomini per poter svolgere le normali funzioni vitali. In questo modo viene generato un equilibrio naturale di produzione e consumo di anidride carbonica che rappresenta uno dei cicli fondamentali per la vita sul pianeta (Topham *et al.*, 2014; Schobert, 2010; Lackner, 2010).

Oltre a essere presente in molteplici forme nelle varie zone della superficie terrestre, l'anidride carbonica viene continuamente emessa da alcune fonti. Esse possono essere naturali, come le attività vulcaniche o la respirazione (adoperata dagli animali e dagli esseri umani), oppure antropogeniche (**Figura 2.1**) (Topham *et al.*, 2014). Tra queste ultime, la fonte di emissione che desta maggiore preoccupazione è sicuramente il consumo di combustibili fossili (Davison and Thambimuthu, 2009; Gibbins and Chalmers, 2010; Duc, 2016; Zhang, *et al.*, 2018). Tale impiego è presente in differenti realtà, industriali e domestiche, ed inoltre è sfruttato come principale risorsa nel settore dei trasporti (Bains, Psarras and Wilcox, 2017). In aggiunta, sono da considerare tutti quei processi industriali che producono l'anidride carbonica come sottoprodotto e che quindi aumentano considerevolmente i quantitativi in gioco. Tra essi è necessario citare le industrie di produzione del cemento, di produzione di acciai, le raffinerie, l'estrazione del petrolio e altri processi di sintesi di alcuni prodotti chimici, come ad esempio l'idrogeno e l'ammoniaca (Naims, 2016).

Riuscire a fare una stima precisa della presenza di anidride carbonica nelle varie zone è molto difficile, specialmente per quanto riguarda il livello di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera. Tale valore dipende strettamente dalla zona geografica in cui viene effettuato il monitoraggio, dalla

presenza di piante e di industrie, dall'ora del giorno e molti altri fattori che potrebbero alterarne i livelli rilevati durante il campionamento (Topham *et al.*, 2014).



**Figura 2.1** Ciclo del carbonio, immagine tratta da <https://profguerra18.wordpress.com/2018/05/02/the-carbon-cycle/> con modifiche

## 2.2 Effetto serra

L'anidride carbonica che permane nell'atmosfera crea una sorta di barriera o schermo che favorisce l'ingresso di radiazioni provenienti dall'esterno del pianeta (normalmente radiazioni UV) e ne ostacola il rilascio di quelle che vi vengono prodotte (Tuckett, 2019). Questo fenomeno, che produce un innalzamento della temperatura terrestre, viene comunemente definito effetto serra (Schobert, 2010). Tuttavia, risulta indispensabile fare maggior chiarezza su cosa effettivamente sia l'effetto serra e i risultati che ne conseguono.

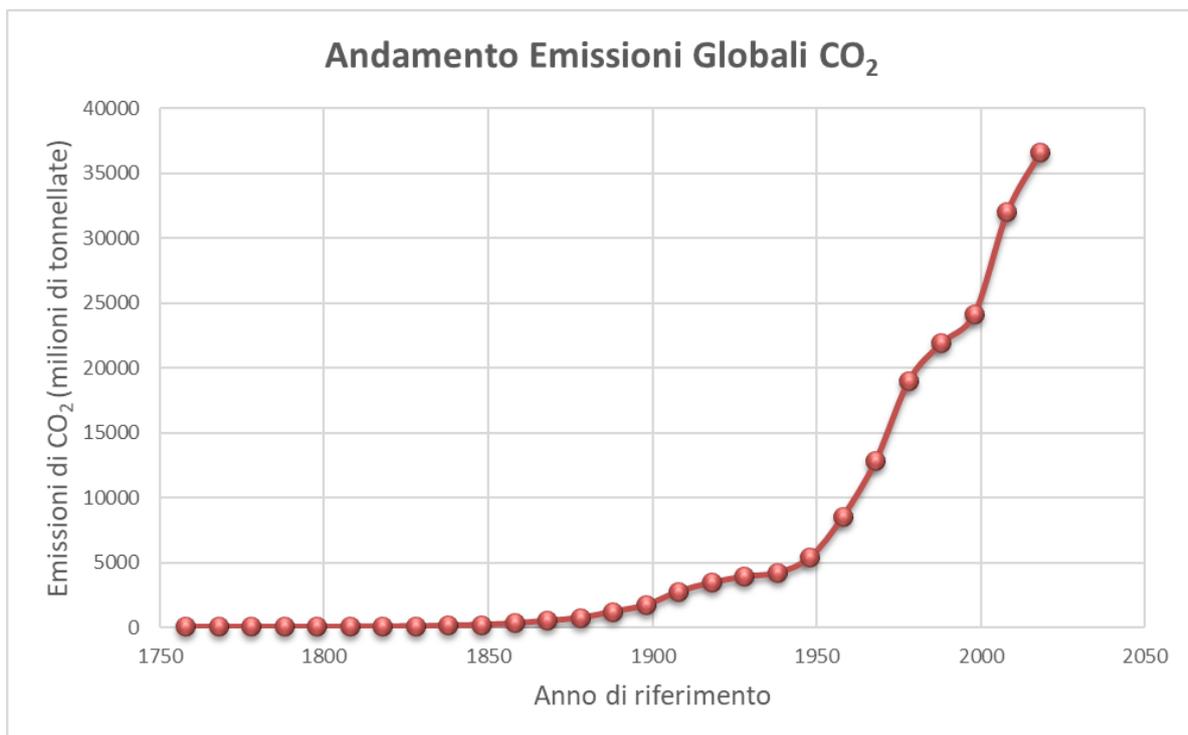
L'effetto serra viene comunemente distinto in due contributi (Tuckett, 2019). Il primo, o effetto serra primario, nasce come conseguenza dell'emissione in atmosfera di anidride carbonica e di altri gas serra generati dal naturale ciclo di consumo e produzione. Tale processo è risultato positivo nel corso degli anni poiché ha permesso alla temperatura media globale di raggiungere valori miti, tali da permettere lo sviluppo della vita sul pianeta (Tuckett, 2019). L'effetto serra secondario invece è il risultato delle emissioni massive di anidride carbonica di origine antropogenica e altri gas serra ed è quello che desta maggiori preoccupazioni a livello ambientale (Schobert, 2010; Tuckett, 2019).

Il problema del consistente rilascio di anidride carbonica di origine antropica nell'atmosfera è dovuto principalmente all'evoluzione tecnologica e industriale (Schobert, 2010). Tale processo ha portato ad alterare il naturale equilibrio di produzione e consumo del

gas, causandone un accumulo in atmosfera che risulta difficilmente smaltibile (Topham *et al.*, 2014). Oltre a causare il surriscaldamento globale, l'effetto serra secondario ha notevoli conseguenze negative sull'intero ecosistema come lo scioglimento dei ghiacciai, l'innalzamento del livello degli oceani e i sempre più repentini cambiamenti climatici (Sjostrom and Krutka, 2010; Wang *et al.*, 2011; Lu and Hao, 2013; Tuckett, 2019; Zhang, Lu and Ji, 2019).

Per far fronte alle conseguenze del cambiamento climatico, nel novembre 2015 è stata tenuta una conferenza sul clima in cui sono stati fissati degli obiettivi chiave da raggiungere entro la fine del secolo (UNFCCC. Conference of the Parties (COP), 2015). A tal proposito, l'accordo di Parigi suggerisce che, per ottenere tali obiettivi, è necessario limitare l'aumento del surriscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C. Inoltre, per avere un risultato immediato sulla diminuzione della temperatura media globale, tutti gli sforzi scientifici devono essere incentrati sulla riduzione delle emissioni dei gas serra (UNFCCC. Conference of the Parties (COP), 2015); Leung *et al.*, 2014).

Il livello di CO<sub>2</sub> rilasciato nell'atmosfera è drasticamente aumentato rispetto al periodo preindustriale ed è in costante peggioramento (**Figura 2.2**) (Gibbins and Chalmers, 2010). Nel 2013 è stato registrato un livello di CO<sub>2</sub> atmosferico pari a 397 ppm ma, tale valore, è in continuo aggiornamento raggiungendo picchi sempre più allarmanti (IEA, 2019). Come mostrato dall'International Energy Agency, a livello globale la concentrazione media annuale di anidride carbonica nell'atmosfera era pari a 407,4 ppm nel 2018 e, dal 2017, è in costante aumento di 2,4 ppm (IEA, 2019).



**Figura 2.2** Andamento emissioni globali di CO<sub>2</sub>, dal periodo preindustriale fino ad oggi, riferite al consumo di combustibili fossili e alle produzioni industriali, grafico tratto da <https://www.statista.com/statistics/264699/worldwide-co2-emissions/> con modifiche

### 2.3 *Uso di combustibili fossili*

L'International Energy Agency afferma che la combustione dei combustibili fossili tradizionali contribuisce all'innalzamento della temperatura media globale, per un valore di 0,3°C (IEA, 2019).

La combustione è una reazione di ossidazione di un combustibile ad opera di un comburente (l'ossigeno) per produrre energia e, come sottoprodotti, l'anidride carbonica e l'acqua (Sarkar, 2015). Tale processo è ampiamente utilizzato in vari settori, col fine ultimo di ottenere energia nelle sue diverse forme (Pelsmakers and Pelsmakers, 2019). La combustione, impiegata nelle centrali di produzione energetica, è sfruttata per l'alimentazione dell'impianto con l'obiettivo di produrre energia elettrica. Un ulteriore settore in cui è presente la combustione è quello del riscaldamento. Questa realtà, presente sia a livello industriale che a livello domestico, sfrutta la conversione dei combustibili per la produzione dell'energia termica utile per la generazione di calore. In aggiunta, nel settore dei trasporti, la combustione viene sfruttata per la produzione di energia meccanica utile a movimentare il mezzo in questione (automobile etc.) (Pelsmakers and Pelsmakers, 2019).

Nell'ultimo resoconto sulle emissioni di anidride carbonica a livello globale, l'IEA (2019) ha dichiarato che circa il 40% delle emissioni è conseguenza delle produzioni nelle centrali di generazione elettrica/termica (IEA, 2019). Queste ultime, in unione con il settore dei trasporti, produrrebbero circa i 2/3 delle emissioni totali presenti in atmosfera, mentre la parte rimanente sarebbe una conseguenza delle produzioni industriali e delle realtà domestiche (IEA, 2019). In considerazione di questi dati, tutti i tentativi di rimozione dell'anidride carbonica sono indirizzati verso le realtà che maggiormente ne concorrono al rilascio massivo: gli impianti di generazione (Bae and Snurr, 2011; Marco-Lozar *et al.*, 2014; IEA, 2019).

Come primo tentativo di riduzione delle emissioni di anidride carbonica è stato proposto l'incremento dell'efficienza di combustione nelle centrali di generazione. Tuttavia, si è riscontrato che, per un incremento dell'1% dell'efficienza, si otteneva una riduzione poco significativa delle emissioni, pari a circa il 2-3% (Cebrucean, Cebrucean and Ionel, 2014). Rivelandosi fallimentare questo primo approccio, gli studi scientifici hanno dovuto ricercare nuove strategie per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> (Cebrucean, Cebrucean and Ionel, 2014).

### 2.4 *Strategie processistiche di cattura*

Per far fronte al problema dell'effetto serra di origine antropogenica, sono stati ipotizzati diversi sistemi per ridurre il rilascio di anidride carbonica nell'atmosfera (Davison and Thambimuthu, 2009; Lackner, 2010; Leung, Caramanna and Maroto-Valer, 2014; Sharma and Maréchal, 2019). Alcune delle strategie proposte tuttavia includono la sostituzione (parziale o totale) del combustibile fossile impiegato per la produzione di energia, in totale assenza di carbonio.

Data l'impossibilità di convertire la totalità degli impianti di generazione energetica all'uso di combustibili non fossili, quindi di risorse prive di reagenti a base carboniosa, la soluzione ottimale per la riduzione dell'anidride carbonica va ricercata in altre tecnologie di cattura (Lackner, 2010; Leung, Caramanna and Maroto-Valer, 2014).

Le soluzioni che potrebbero permettere una diminuzione di grosso impatto della CO<sub>2</sub>, senza modificare la domanda di combustibili da parte degli utenti, sembrerebbero essere i sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (o *Carbon Capture and Storage – CCS*) (Lackner, 2010; Zhang, Borhani and El-Naas, 2018; Zhang, Lu and Ji, 2019; Zhang, *et al.*, 2018). Tali sistemi hanno l'obiettivo di catturare l'anidride carbonica prodotta dalla combustione e/o proveniente dalle correnti industriali, impedendone quindi il rilascio in atmosfera. In base alla tipologia di configurazione processistica è possibile distinguere le seguenti strategie:

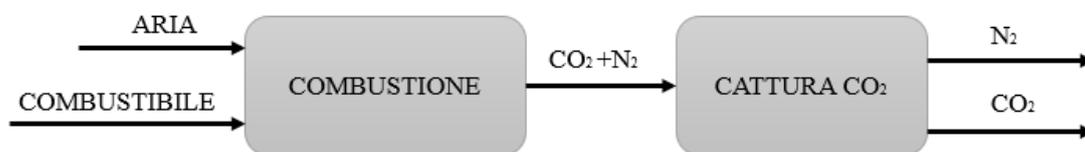
1. Cattura post-combustione;
2. Cattura pre-combustione;
3. Cattura per ossi-combustione.

#### 2.4.1 Cattura post-combustione

Le strategie di post-combustione sfruttano la rimozione dell'anidride carbonica dopo che la reazione è avvenuta, ma prima che la corrente venga ventilata in atmosfera (**Figura 2.3**) (Gibbins and Chalmers, 2010; Leung, *et al.*, 2014). L'obiettivo di questa tipologia di cattura è quello di rimuovere l'anidride carbonica da una corrente in cui è presente con una bassa pressione parziale, ed è costituita maggiormente da azoto e basse percentuali di ossigeno e acqua; si tratta dunque di una corrente contenente anidride carbonica molto diluita (Topham *et al.*, 2014; Zhang, Lu and Ji, 2019).

In base alla tipologia di impianto in cui viene eseguita, la combustione produce differenti livelli di anidride carbonica che si riversano nella corrente inviata ai camini dell'industria. Tali valori possono oscillare da concentrazioni medie a basse (12-15% in moli per gli impianti di generazione convenzionali e 4-8% in moli per gli impianti che sfruttano il gas naturale) (Leung, *et al.*, 2014).

Uno dei principali vantaggi di questo tipo di applicazioni è l'applicabilità a molti processi industriali già esistenti. Tuttavia, date le basse concentrazioni nelle correnti da trattare, sono stati registrati ingenti aumenti di costi per l'ottenimento di anidride carbonica con elevato grado di purezza (>95%) (Topham *et al.*, 2014; Leung, *et al.*, 2014).



**Figura 2.3** Schema concettuale della cattura post-combustione, tratta da Wilberforce, T. *et al.*, (2019), con modifiche.

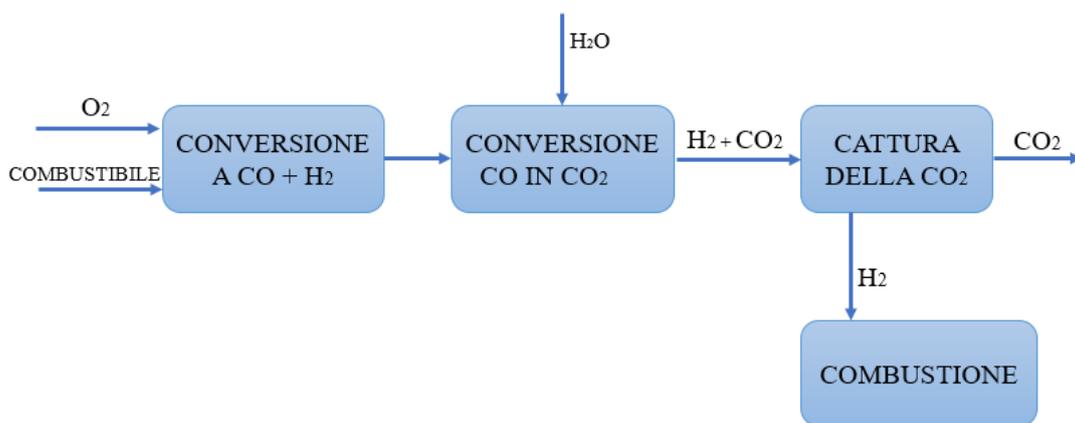
#### 2.4.2 Cattura pre-combustione

Nelle strategie di pre-combustione sono coinvolti una serie di trattamenti sul combustibile per poter rimuovere la CO<sub>2</sub> prima che la reazione di combustione avvenga (**Figura 2.4**) (Topham

*et al.*, 2014). Un primo trattamento, definito gassificazione, consiste nella conversione del combustibile (carbone o altra risorsa fossile) in una miscela costituita da idrogeno e monossido di carbonio ed è garantito tramite l'afflusso di una corrente di aria o ossigeno (Leung, *et al.*, 2014). In seguito, viene adoperata la conversione totale del monossido di carbonio ad anidride carbonica attraverso l'afflusso di una corrente di vapore acqueo (Leung, *et al.*, 2014).

Dopo che la conversione del combustibile è avvenuta è possibile rimuovere tutta l'anidride carbonica prodotta e convogliarla verso altri impianti di trattamento e/o stoccaggio e inviare alla combustione una corrente composta da solo idrogeno (Topham *et al.*, 2014). In questo modo, la combustione è priva di sottoprodotti di origine carboniosa, risultando quindi un punto di partenza per il consumo di un combustibile "green" (Davison and Thambimuthu, 2009; Leung, *et al.*, 2014).

I vantaggi di questa strategia sono l'elevata pressione parziale e la frazione media di CO<sub>2</sub> che si riescono ad ottenere, offrendo le condizioni ideali per una separazione efficiente. Tuttavia, la richiesta di una conversione elevata del monossido di carbonio comporta notevoli quantità di vapore che, a sua volta, portano ad una minore produzione di elettricità, andando a gravare quindi sul bilancio globale di efficienza dell'impianto (Topham *et al.*, 2014).



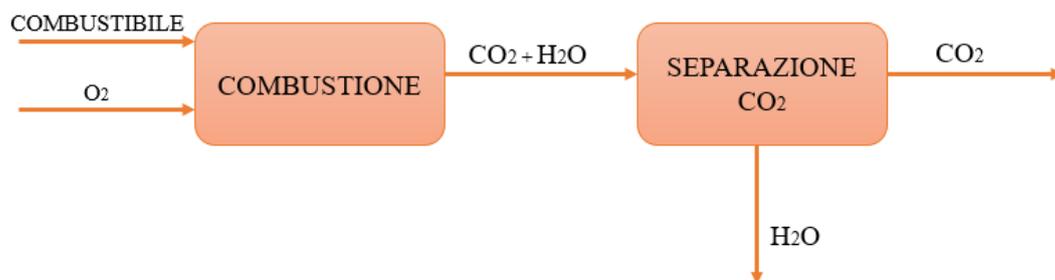
**Figura 2.4** Schema concettuale della cattura pre-combustione, tratta da Wilberforce, T. *et al.*, (2019), con modifiche.

### 2.4.3 Ossi-combustione

In questa strategia, il combustibile viene bruciato con ossigeno puro anziché aria, producendo un gas di combustione con un'alta concentrazione di CO<sub>2</sub>, vapore acqueo e piccole percentuali di altre impurezze (Leung, *et al.*, 2014). In questo modo, la separazione dell'anidride carbonica è molto più vantaggiosa perché non richiede un vero e proprio meccanismo di cattura ma avviene attraverso la compressione e la diminuzione di temperatura che facilitano l'allontanamento del vapore (**Figura 2.5**) (Wilberforce *et al.*, 2019).

Anche se permette di ottenere correnti post-combustione con un'alta percentuale di CO<sub>2</sub> (circa l'80%), tale applicazione presenta molteplici svantaggi. L'utilizzo di solo ossigeno come comburente nella reazione produce un'elevata quantità di calore e quindi l'esigenza di ricircolare il gas di combustione per diminuire le temperature più elevate che si raggiungono

durante il processo (Topham *et al.*, 2014). Inoltre, la richiesta di ossigeno puro impone nell'impianto la presenza di una struttura che adoperi la purificazione dell'aria, facendo aumentare notevolmente i costi di gestione (Wilberforce *et al.*, 2019). Infine, la presenza di piccole impurezze a base di zolfo nella corrente di anidride carbonica, potrebbe arrecare danni di corrosione all'impianto (Leung, *et al.*, 2014). Per tali ragioni dunque, le catture con ossi-combustione sono applicate principalmente su impianti di piccola scala e sono ancora oggetto di studio per utilizzi futuri su realtà più grandi (Topham *et al.*, 2014).



**Figura 2.5** Schema concettuale della cattura per ossi-combustione, tratta da Wilberforce, T. *et al.*, (2019), con modifiche.

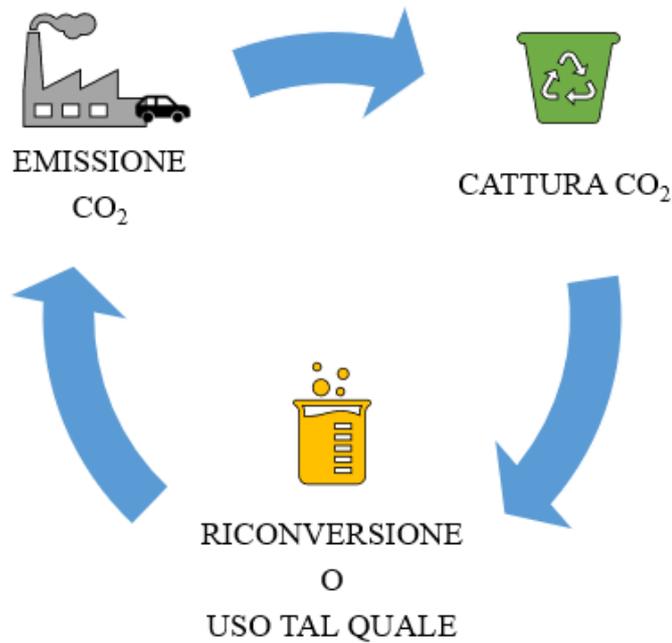
Ulteriori fasi di processo comprensive delle strategie CCS hanno l'obiettivo di convertire l'anidride carbonica allo stato liquido attraverso una serie di compressioni, in modo da poterne permettere il trasporto attraverso tubazioni e condotte (Wilberforce *et al.*, 2019). Le future destinazioni dell'anidride carbonica saranno gli impianti di riconversione ad altri prodotti chimici oppure lo stoccaggio in veri e propri giacimenti per un utilizzo futuro (Gibbins and Chalmers, 2010; Leung, *et al.*, 2014; Al-Mamoori *et al.*, 2017; Zhang, Lu and Ji, 2019; Marco-Lozar *et al.*, 2014).

## 2.5 Futuro della CO<sub>2</sub>

L'interesse nella cattura dell'anidride carbonica, oltre ad avere risvolti positivi in ambito ambientale, può potenzialmente rivelarsi una via di produzione di nuove risorse (Al-Mamoori *et al.*, 2017). Attraverso la cattura dell'anidride carbonica e la possibile riconversione di essa, è infatti possibile considerare il concetto di economia circolare.

Secondo quanto riportato dal parlamento europeo, per economia circolare si intende un modello in cui i prodotti di scarto delle produzioni primarie vengono riutilizzati per poter ottenere altre risorse in produzioni differenti (Parlamento europeo, 2018). In questa visione vengono ottenuti diversi vantaggi tra cui la diminuzione delle sostanze di scarto (rifiuti), la minor pressione sull'ambiente e la certezza di avere sempre a disposizione materie prime, ottenute per vie di riciclo (Parlamento europeo, 2018).

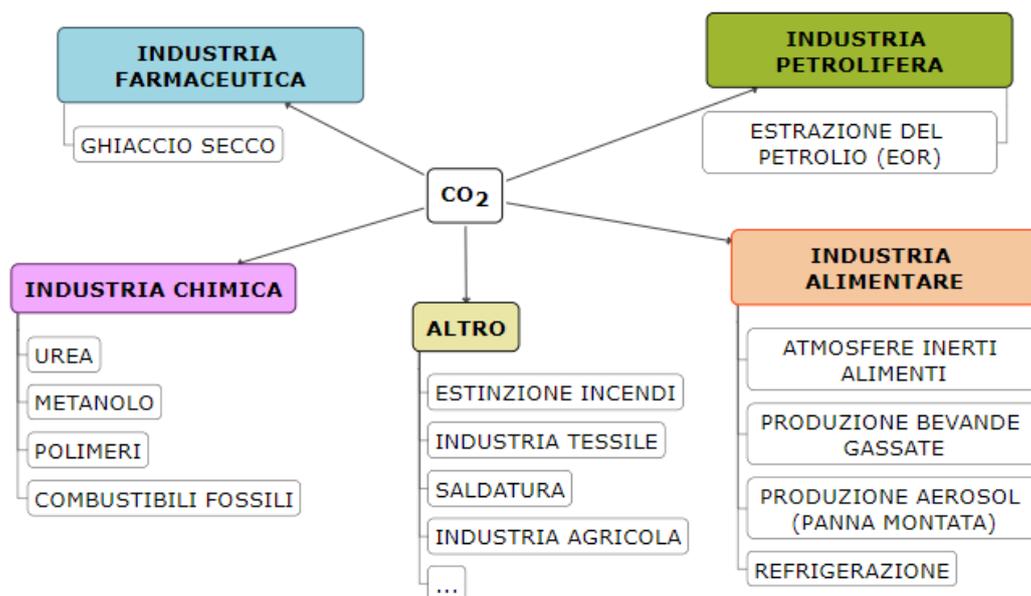
Su questo modello è possibile incentrare anche la tematica dell'anidride carbonica. Partendo da una sostanza di scarto è possibile catturarla per sfruttarla in un secondo momento come sostanza tal quale oppure per la produzione di derivati chimici a più alto valore aggiunto (**Figura 2.6**) (Topham *et al.*, 2014; Gibbins and Chalmers, 2010; Leung, *et al.*, 2014; Al-Mamoori *et al.*, 2017; Zhang, *et al.*, 2018).



**Figura 2.6** Modello di economia circolare applicato alla CO<sub>2</sub>

In **Figura 2.7** sono riassunti i possibili campi di impiego dell'anidride carbonica e, tra essi, si evidenzia la possibilità di riconvertire l'anidride carbonica in altri prodotti chimici, come l'urea e il metanolo (Leung, *et al.*, 2014). Non solo, l'utilizzo dell'anidride carbonica come tecnica di estrazione terziaria del petrolio è comunemente usato con lo scopo di aumentarne la produttività (Al-Mamoori *et al.*, 2017). Infatti, laddove nei giacimenti petroliferi servisse una maggiore pressione per portare in superficie il petrolio rimanente nel serbatoio, l'iniezione di un gas ne comporterebbe una facile estrazione (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

Gli studi più recenti stanno sviluppando alcune metodologie per sfruttare la CO<sub>2</sub> come precursore di sintesi dei principali combustibili fossili attualmente in commercio in modo da sopperirne un eventuale esaurimento (Russo *et al.*, 2014; Hepburn *et al.*, 2019). Jiang *et al.*, (2010) propongono nel loro studio alcune vie di conversione dell'anidride carbonica per la produzione di metanolo sintetico, produzione di syngas e produzione fotochimica di altri combustibili sintetici. In questo modo, risulta evidente come da un prodotto di scarto è possibile ottenere delle risorse energeticamente sostenibili che permettono di soddisfare il continuo incremento della domanda di combustibili fossili (Jiang *et al.*, 2010).



**Figura 2.7** Utilizzi dell'anidride carbonica, immagine tratta e rielaborata da Topham *et al.*, (2014)



### 3 Metodi di separazione della CO<sub>2</sub>

Indipendentemente dalla tipologia di strategia CCS adottata, la cattura dell'anidride carbonica è strettamente legata alla rimozione di un gas da una miscela e, per realizzarla, sono disponibili diversi principi di separazione (Davison and Thambimuthu, 2009; Leung, Caramanna and Maroto-Valer, 2014; Al-Mamoori *et al.*, 2017; Zhang, Borhani and El-Naas, 2018; Wilberforce *et al.*, 2019; Zhang, Lu and Ji, 2019). I principali si basano sull'assorbimento del gas in un solvente, l'adsorbimento su di un materiale solido poroso e la permeazione attraverso una membrana (Colella, 2007; Topham *et al.*, 2014; Lu and Hao, 2013; Leung, *et al.*, 2014). Inoltre, alcuni studi riportano come ulteriore metodo la separazione criogenica (Wilberforce *et al.*, 2019).

Le condizioni termodinamiche a cui si trova la corrente gassosa da trattare cambiano a seconda della metodologia CCS impiegata. In particolare, nella scelta del materiale è necessario tenere in considerazione le caratteristiche e la composizione dei fumi di emissione, per evitare di utilizzare un metodo di separazione non adatto o poco resistente alla tipologia di impianto considerato (Marco-Lozar *et al.*, 2014). Ulteriori considerazioni che devono essere fatte riguardano la possibile degradazione del materiale in seguito alla presenza di altri composti chimici presenti nella corrente. Tale imprevisto fa riferimento alla possibile compromissione delle prestazioni del materiale durante il funzionamento, in seguito a episodi di intasamento dei pori, distruzione della struttura o avvelenamento (Piumetti and Russo, 2017).

#### 3.1 Assorbimento

L'assorbimento è un processo che consiste nella rimozione di un componente gassoso da una corrente attraverso una soluzione liquida. Tale processo, se si verifica la reazione chimica tra il solvente e il gas da separare, può portare alla formazione di nuovi prodotti (Czarnota *et al.*, 2019).

Questo metodo di separazione è largamente impiegato nel caso della rimozione della anidride carbonica dagli impianti perché permette di ottenere correnti di gas con elevato grado di purezza (>98%) (Yang *et al.*, 2008). Questo risultato è ottenuto grazie all'utilizzo di opportuni agenti assorbenti che presentano elevata selettività nei confronti della molecola.

I solventi più comuni utilizzati nell'ambito dell'assorbimento sono i composti a base di ammine (come etanolammine, ammoniaca, e alcuni sali), i carbonati di metalli alcalini (come il carbonato di potassio o il carbonato di sodio) e i liquidi ionici (Yang *et al.*, 2008; Al-Mamoori *et al.*, 2017). Topham *et al.*, (2014) mostrano nel proprio lavoro una serie dettagliata dei principali processi disponibili in uso per l'assorbimento dell'anidride carbonica, con relativo nome commerciale e solvente impiegato per effettuare l'operazione. Inoltre, nel lavoro vengono riportate le condizioni operative a cui i corrispondenti solventi (o miscele) possono essere impiegati (Topham *et al.*, 2014).

Nonostante vengano ottenuti risultati soddisfacenti per quanto concerne la cattura dell'anidride carbonica, l'intero processo di assorbimento è condizionato da una serie di svantaggi che ne peggiorano la complessiva efficienza (Al-Mamoori *et al.*, 2017). Tra questi si elencano:

- Elevata volatilità del solvente;

- Alta domanda energetica utile alla rigenerazione della soluzione assorbente;
- Problemi di corrosività all'impianto;
- Degradazione del solvente;
- Elevato costo.

Pertanto, emerge una evidente esigenza di ricercare nuove tecnologie, più economiche e possibilmente che sfruttino l'impiego di materiali non degradabili e riutilizzabili senza richiedere una dispendiosa quantità di risorse (Karousos *et al.*, 2016).

### 3.2 Adsorbimento

Con il termine adsorbimento si indica un processo attraverso il quale alcune molecole (gassose o liquide) aderiscono sulla superficie di un materiale solido poroso (Duc, 2016). Esistono differenti tipologie di adsorbimento a seconda delle interazioni che le molecole creano con il materiale. Nel caso di interazioni deboli, il gas viene trattenuto dal materiale per affinità steriche, cinetiche o per interazioni deboli (Van Der Waals) e, tale adsorbimento, viene definito fisico (Duc, 2016). Un altro tipo di interazioni, più forti, sono quelle che si vengono a formare quando tra le particelle costituenti il gas e il materiale solido si creano dei veri e propri legami chimici. Questo tipo di adsorbimento è più intenso ed è definito chimico (Duc, 2016).

In numerosi articoli viene proposto l'adsorbimento dell'anidride carbonica attraverso materiali solidi porosi come valida alternativa alle tecnologie attualmente in uso, basate sull'assorbimento del gas (Yang *et al.*, 2008; Lu and Hao, 2013; Wang *et al.*, 2011). In questa visione, i materiali adsorbenti devono essere scelti con adeguati criteri e devono consentire lo sviluppo del processo di modo da non gravare sul dispendio energetico ed economico dell'industria che lo implementa (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

Le principali caratteristiche che i solidi adsorbenti devono avere sono (Karousos *et al.*, 2016; Topham *et al.*, 2014):

- Elevata capacità di adsorbimento del gas;
- Elevata area superficiale che si traduce in un elevato numero di siti di adsorbimento;
- Cinetica veloce nel raggiungimento di un elevato grado di adsorbimento, il più possibile vicino all'equilibrio;
- Elevata selettività verso il gas da separare (CO<sub>2</sub>);
- Possibilità di rigenerazione del materiale senza elevato dispendio energetico;
- Stabilità del materiale in seguito a ripetuti cicli di adsorbimento e desorbimento;
- Tolleranza alle impurezze, che non devono alterarne la struttura o causarne deterioramento;
- Non tossico né pericoloso;
- Ampiamente disponibile;
- Basso costo.

I materiali impiegati nell'adsorbimento dell'anidride carbonica vengono classificati in base alla natura delle sostanze da cui sono costituiti (materiali inorganici, organici, ibridi o con struttura metallorganica) oppure a seconda dell'intervallo di temperatura a cui essi mostrano capacità di adsorbimento (bassa, media e alta temperatura) (Al-Mamoori *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2011). In **Tabella 3.1** sono mostrati i principali materiali adsorbenti impiegati e circa l'intervallo di temperature in cui possono essere applicati.

**Tabella 3.1** Principali materiali adsorbenti per la cattura della CO<sub>2</sub>. MOF = composti a base metallorganica; LDH = idrossidi a doppio layer. Tabella tratta da Wang, Q. *et al.*, (2011), con modifiche.

<i>Intervallo di temperature in cui si ha capacità di adsorbimento</i>	<i>Tipo di materiale</i>	<i>Temperatura di adsorbimento, °C</i>
<i>Temperatura bassa</i>	A base carbonica	≤ 80
	Zeoliti	≤ 100
	Composti MOF*	≤ 100
	Composti carbonatici a base alcalina	≤ 120
	Composti a base di ammine	≤ 60
<i>Temperatura intermedia</i>	LDH*	200-400
<i>Temperatura alta</i>	Composti a base di calcio	600-700
	Composti a base ceramica	500-600

I metodi con i quali si può promuovere l'adsorbimento su di un solido poroso sono essenzialmente due (Davison and Thambimuthu, 2009). L'adsorbimento attraverso una variazione di pressione, o *PSA – Pressure Swing Adsorption* – permette di adoperare l'adsorbimento di un gas ad alta pressione con conseguente rigenerazione dell'adsorbente ad una bassa pressione. In questo modo, modulando la pressione del processo, è possibile catturare il gas e rilasciarlo in un secondo momento per rendere nuovamente disponibile il materiale adsorbente ad un nuovo ciclo di cattura (Al-Mamoori *et al.*, 2017). Se la pressione dell'intero processo di adsorbimento è inferiore ad 1atm, tale processo viene definito variazione sottovuoto, o *VSA -Vacuum Swing Adsorption* - (Bae and Snurr, 2011). Nell'adsorbimento per variazione di temperatura, o *TSA – Temperature Swing Adsorption* - si fa un analogo ragionamento basandosi sulla modulazione della temperatura. La fase di adsorbimento in questo caso viene eseguita a basse temperature mentre la fase di rigenerazione del materiale viene eseguita con un aumento della temperatura (Bae and Snurr, 2011).

Numerosi studi riportano che, per la maggior parte delle realtà industriali, è più conveniente sfruttare il processo basato sull'oscillazione della pressione piuttosto che della temperatura (Karousos *et al.*, 2016; Al-Mamoori *et al.*, 2017). La principale motivazione è che la quantità di energia solitamente richiesta per rigenerare il materiale ad alte temperature è molto onerosa e il bilancio complessivo dell'intero processo non risulta promettente (Davison and Thambimuthu, 2009).

### 3.3 Separazione con membrana

Questo tipo di operazione si basa sulle diverse interazioni (fisiche o chimiche) che i gas creano con le membrane. Questa affinità permette il passaggio preferenziale di uno o più componenti gassosi attraverso una membrana semipermeabile che trattiene selettivamente la molecola che si intende catturare (Davison and Thambimuthu, 2009).

Le membrane, a seconda del principio di separazione che possiedono, possono essere suddivise in diverse categorie (Czarnota *et al.*, 2019; Duc, 2016). Nelle membrane di separazione, la purificazione della corrente avviene in base alle dimensioni delle particelle costituenti la miscela gassosa da trattare e la taglia dei pori costituenti la membrana (Topham *et al.*, 2014). Le membrane di assorbimento invece sono quei dispositivi che operano la separazione dei gas mettendo in contatto una fase gassosa e una fase liquida. I fattori che principalmente influenzano questa tipologia di dispositivo sono la solubilità del gas nella fase liquida e la differenza di concentrazione del componente nelle due differenti zone della membrana (Czarnota *et al.*, 2019). Infine, le membrane reagenti sono basate sul principio generale di separazione della prima tipologia, a cui viene aggiunto il manifestarsi di una reazione chimica una volta che la molecola da catturare è penetrata nei pori (Topham *et al.*, 2014).

A seconda della strategia CCS che si vuole adoperare (post-combustione, pre-combustione o in fase ossidativa), esistono in commercio differenti materiali con cui le membrane sono costituite (Davison and Thambimuthu, 2009; Leung, Caramanna and Maroto-Valer, 2014; Duc, 2016; Al-Mamoori *et al.*, 2017; Hepburn *et al.*, 2019). Topham *et al.* (2014), hanno proposto nel loro lavoro un riassunto delle principali membrane esistenti in commercio, le condizioni operative corrispondenti a ciascuna tipologia e il rispettivo principio di separazione che esse sfruttano.

### 3.4 Separazione criogenica

La separazione criogenica è considerata una metodologia di cattura dell'anidride carbonica estremamente affascinante dal punto di vista applicativo per tutte quelle realtà industriali laddove è presente in elevate concentrazioni (Maqsood *et al.*, 2014; Wilberforce *et al.*, 2019). Infatti, questa tipologia di separazione potrebbe far fronte a tutti gli svantaggi, come l'alta richiesta energetica, l'uso di composti chimici e alti costi di gestione, che le tradizionali strategie di cattura presentano (Maqsood *et al.*, 2014).

La separazione criogenica è un processo fisico che opera la rimozione dell'anidride carbonica dalle miscele attraverso una serie di compressioni e refrigerazioni successive (Xu *et al.*, 2014). Questo metodo di separazione consente la produzione diretta di CO<sub>2</sub> liquida a bassa pressione, in modo che possa essere immagazzinata o prelevata attraverso il pompaggio diretto di un liquido. In questo modo, anziché operare la cattura dell'anidride carbonica in

forma gassosa e in seguito operare la compressione, vi è un notevole risparmio energetico nell'intero processo che la rende una metodologia di rimozione estremamente affascinante (Xu *et al.*, 2014).

Tuttavia, anche per questa tipologia di cattura si presentano alcuni svantaggi. Le miscele gassose in cui l'anidride carbonica è presente, sono caratterizzate anche dalla presenza di altri composti e impurità che possono ridurre drasticamente la temperatura di transizione gas-liquido della CO<sub>2</sub>. Tra queste impurità si trovano idrogeno, azoto, ossigeno, argon e metano (Xu *et al.*, 2014). In questo contesto, l'energia richiesta dall'intero processo per permettere la transizione di fase aumenta in modo considerevole, risultando dunque svantaggiosa ed estremamente sconveniente. Inoltre, il raggiungimento di temperature estremamente basse (circa -80°C) può comportare problemi di formazione di brina sulle tubature dell'impianto, minacciandone così la sicurezza ed il corretto funzionamento (Zanganeh, Shafeen and Salvador, 2009).

Un ulteriore inconveniente nella separazione criogenica dell'anidride carbonica è riferito al grado di purezza che si ottiene nella corrente liquida prodotta (Xu *et al.*, 2014). Infatti, per le tipiche correnti gassose da trattare, l'anidride carbonica si trova in presenza di altre sostanze come appunto l'argon, l'azoto e l'ossigeno, le cui percentuali nel prodotto liquido finale vanno dal 2% al 5% (Xu *et al.*, 2014). Tale composizione chimica rende il grado di purezza finale della CO<sub>2</sub> inadeguato per i livelli richiesti nella maggior parte delle applicazioni industriali volte alla riconversione. Inoltre, i medesimi livelli di purezza risultano non accettabili anche nell'ambito del trasporto e dello stoccaggio dell'anidride carbonica facendo emergere ulteriori ostacoli nell'uso della separazione criogenica come metodologia di cattura (Zanganeh, Shafeen and Salvador, 2009).

### 3.5 *Un materiale innovativo per la cattura della CO<sub>2</sub>*

Sebbene i vari metodi proposti siano ampiamente impiegati per la rimozione dell'anidride carbonica, per questo lavoro di tesi l'attenzione è volta esclusivamente alla separazione del gas ottenuta attraverso cattura post-combustione. Dal momento che le strategie post-combustione possono essere applicate su una ampia varietà di impianti già esistenti, senza modificarne nella totalità la gestione, si ritiene che sia la scelta più promettente per un maggiore impatto nella riduzione delle emissioni (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

La tipologia di cattura indagata fa riferimento all'adsorbimento dell'anidride carbonica su di un materiale solido poroso. In particolare, le soluzioni proposte mirano a suggerire potenziali materiali impiegabili nelle condizioni di temperatura e pressione tipiche degli impianti stazionari e non.

Riuscire a generalizzare le condizioni termodinamiche degli impianti risulta alquanto difficile, poiché ciascuna realtà opera con temperature e pressioni di lavoro caratteristiche (Naims, 2016). Tuttavia, è possibile valutare un intervallo di temperatura generalizzata in cui le varie tipologie di impianto lavorano di modo da poter far considerazioni sull'effettiva validità del materiale proposto in questo studio.

In **Tabella 3.2** è stata riportata una breve sintesi delle principali condizioni operative trovate in letteratura. Naims, (2016), propone un'altra analisi dettagliata delle principali condizioni a cui si trovano le correnti di emissione della CO<sub>2</sub> proveniente da molteplici impianti industriali.

**Tabella 3.2** Principali condizioni operative per sistemi stazionari e non stazionari

<i>TIPO DI IMPIANTO</i>	<i>CONDIZIONI TERMODINAMICHE</i>	<i>RIFERIMENTO</i>
<i>Condizioni post-combustione</i>	P ~ 1 atm T = 40÷80°C	(Zhao <i>et al.</i> , 2018)
<i>Condizioni post-combustione</i>	P ~ 1 atm T = 120÷180°C	(Spigarelli and Kawatra, 2013)
<i>Condizioni post-combustione</i>	P ~ 1 atm T = 50÷130°C	(Songolzadeh <i>et al.</i> , 2014)
<i>Centrale elettrica a carbone</i>	P = 1 atm T = 40÷60°C	(Bae <i>et al.</i> , 2013)
<i>Impianto stazionario</i>	P ~ 1 atm T = 50÷150°C	(Mukherjee <i>et al.</i> , 2019)
<i>Centrali elettriche</i>	P = 1 atm T = 40÷75°C	(Patel, Byun and Yavuz, 2017)
<i>motore diesel</i>	T = 540÷650°C	<a href="https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html">https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html</a>

Dall'analisi riportata in **Tabella 3.2** unitamente a quella condotta da Naims, (2016) è possibile considerare come temperature di lavoro generalizzate 40°C – 150°C, per le correnti di emissione degli impianti stazionari. Per quanto riguarda le emissioni degli impianti non stazionari, quindi in riferimento al settore dell'autoveicolo, gli intervalli di temperatura sono molto più alti. Pertanto risulta necessario l'utilizzo di altri materiali, estremamente resistenti alle alte temperature e operanti alle medesime (Bae and Snurr, 2011).

Altri settori industriali, come la produzione di cementi, le raffinerie e alcune industrie di sintesi chimica, hanno temperature di emissione ben più alte rispetto all'intervallo considerato in questa proposta di tesi (Naims, 2016). Tuttavia, essendo realtà di grandi dimensioni, è auspicabile l'installazione di impianti di scambio di calore che permettano di abbassare le temperature dei fumi così da poter implementare la tecnica di cattura della CO<sub>2</sub> con il materiale suggerito.

Il materiale che viene proposto per questo studio è la clinoptilolite. Come mostrato in **Tabella 3.1**, le temperature di lavoro per le zeoliti sono parzialmente compatibili con le condizioni di lavoro esaminate nel paragrafo precedente. Lo studio delle zeoliti naturali e delle possibili modifiche superficiali attuabili sul materiale mostrano che la clinoptilolite grezza è un ottimo materiale per la cattura della CO<sub>2</sub> dalle emissioni degli impianti stazionari. Tuttavia, risulta evidente l'incompatibilità per le temperature di emissione degli impianti non stazionari e di alcune industrie e pertanto, sono necessari altri approfondimenti per migliorare le prestazioni a tali temperature.

Un ulteriore obiettivo di questo lavoro è la proposta di materiali adatti ed in linea con gli obiettivi per uno sviluppo sostenibile, proposti nel 2015 all'assemblea delle Nazioni Unite ed

inclusi nel testo dell'Agenda 2030. Data, l'origine naturale della clinoptilolite, l'abbondanza, le potenzialità che mostra nell'intervallo di temperature considerate e i costi largamente contenuti nei trattamenti del materiale, risulta evidente che possa essere un prodotto non sottovalutabile nella cattura della CO<sub>2</sub>.



## 4 Zeoliti Naturali

Il termine zeolite discende da un vocabolo greco che significa letteralmente “pietra che bolle”. Il nome venne attribuito da uno studioso svedese, Axel Fredrich Cronstedt, che nel 1756 studiò per primo le caratteristiche di questi materiali (Patel *et al.*, 2017). Egli esaminò due campioni di zeoliti provenienti da territori differenti e si accorse che, apportando calore ai minerali, questi cominciavano a rilasciare l’acqua in essi contenuta ricordando il fenomeno dell’ebollizione (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Altri studiosi dello stesso periodo, Tobern Olof Bergman e Anton von Swab, studiarono approfonditamente le zeoliti, apportando considerevoli scoperte al lavoro introdotto da Cronstedt. Tober Olof Bergman fu il primo a considerare importanti tecniche analitiche per la caratterizzazione dei materiali, mentre Anton von Swab aggiunse innumerevoli campioni di zeoliti a quelli esistenti (Colella and Wise, 2014).

Le indagini di Bergman permisero di definire importanti caratteristiche riguardanti le zeoliti. Dagli studi che egli condusse emerse che, questi materiali, erano caratterizzati essenzialmente da tre elementi caratteristici della terra. Una componente silicea, conferita dall’atomo di silicio, una componente argillosa, conferita dall’atomo di alluminio e una componente calcarea, attribuita dalla presenza di atomi alcalini (Colella and Wise, 2014).

### 4.1 Formazione

Il processo di formazione delle zeoliti è da ricondurre alle attività vulcaniche i cui prodotti, come cenere e vetro, vengono trasportati e/o modificati dagli agenti climatici in zone differenti della superficie terrestre (Mumpton, 2019). Altre formazioni di zeoliti sono state riconosciute in seguito alla permeazione di acque ricche di silice in rocce, sia sedimentarie che di origine vulcanica (Rinaldi, 2012). L’interazione delle sostanze saline contenute nelle acque dei mari e dei laghi o presenti nel terreno, in combinazione con condizioni termodinamiche specifiche, fanno in modo che il processo di genesi della zeolite abbia inizio (Pálinkó *et al.*, 2013).

La genesi delle zeoliti è un processo molto lungo, durato milioni di anni, che prevede, come per la formazione di tutte le altre rocce e minerali, differenti distribuzioni con il progredire della profondità nella crosta terrestre (Hay and Sheppard, 2018). Le differenti condizioni di pressione e temperatura, che si verificano con l’aumentare della profondità, permettono la genesi di differenti tipologie di zeoliti. Inoltre, particolari condizioni termodinamiche rendono instabili alcune zeoliti e le fanno agire in primo piano come precursori di altre. In questo modo, la natura regala un ampio catalogo di minerali dai molteplici benefici e li rende disponibili per notevoli applicazioni (Hay and Sheppard, 2018).

### 4.2 Cenni storici

Dalla prima scoperta delle zeoliti, risalente appunto al 1756, ulteriori indagini e ritrovamenti di minerali sono stati conseguiti da numerosi ricercatori. I geologi e mineralogisti di quegli anni ricercavano, in varie zone del pianeta, la presenza di particolari minerali in cavità e geodi di basalto e altre formazioni rocciose di origine vulcanica. Tuttavia, la ricerca e la catalogazione di questi minerali era finalizzata allo studio della genesi mineraria delle stesse.

Le informazioni più interessanti della chimica e della struttura delle zeoliti ha visto i suoi esordi solo alla fine del XVIII secolo (Colella and Wise, 2014).

A metà del XIX secolo furono indagate le prime proprietà legate all'adsorbimento. Più precisamente, nel 1840 Augustin Alexis Damour osservò che, una volta disidratate, le zeoliti esibivano la capacità di trattenere alcune molecole gassose. Negli anni che seguirono, le continue ricerche permisero di allargare considerevolmente il campo di utilizzo dell'adsorbimento, estendendolo a un numero maggiore di molecole e a disparate condizioni operative. Inoltre, sempre nel XIX secolo, lo scambio ionico venne riconosciuto come un'altra peculiarità delle zeoliti, lasciando immaginare le potenzialità intrinseche del materiale (Colella and Wise, 2014).

L'interesse nello studio delle zeoliti continuò a crescere raggiungendo importanti svolte nel 1900. Tuttavia, data la piccola quantità di zeoliti naturali disponibili, lo studio delle loro proprietà di scambio ionico e adsorbimento furono applicate nella sintesi di materiali che possedessero le medesime peculiarità (Colella and Wise, 2014). Le prime zeoliti sintetiche infatti, furono prodotte nel 1930 ed entrarono nel mercato solo a partire dal 1960, in concomitanza con l'avvio dell'industria petrolifera. Nello specifico, le zeoliti sintetiche vennero impiegate come catalizzatori nei processi di *cracking*. La loro prima applicazione in processi di purificazione industriale invece risale al 1954 e le vedeva impiegate come materiali adsorbenti. Dal 1970 cominciarono ad essere applicate in altri contesti, come nella sostituzione di composti fosfati presenti nei detersivi per le lavanderie (Inglezakis and Zorpas, 2012).

L'applicazione delle zeoliti sintetiche era sicuramente dovuta alla maggiore regolarità strutturale e alla facile riproducibilità delle porosità che costituiscono il materiale che assicurano migliori prestazioni rispetto alle zeoliti di origine naturale (Jha B. *et al.*, 2016). Questi parametri ancora oggi sono alla base della progettazione di un processo industriale. Tuttavia, il loro continuo impiego ha rivelato l'esorbitante costo in termini di produzione e di gestione (Inglezakis and Zorpas, 2012). Questo fece riconsiderare agli studiosi le potenzialità che anche le zeoliti naturali conservano promuovendo delle vere e proprie campagne di ricerca per trovare maggiori quantitativi di materiale (Colella and Wise, 2014).

Nel tardo 1950 furono trovate enormi distese di sedimenti arricchiti di zeoliti nelle acque più profonde di laghi e mari, formatosi in seguito alle attività vulcaniche. Le distese erano localizzate negli Stati Uniti ma la continua ricerca di questi minerali ha rivelato la loro presenza anche in altre parti del pianeta. Infatti, grandi giacimenti di zeoliti naturali furono rinvenuti anche in Giappone, Nuova Zelanda, Italia, Cuba, Stati Uniti, Bulgaria, Germania e Russia. (Inglezakis and Zorpas, 2012, Broach *et al.*, 2012). Ad oggi, è difficile riuscire a verificare l'esatta distribuzione delle zeoliti naturali sul pianeta. Tuttavia, l'IZA (*Commission of Natural Zeolites*) si prefigge di costruire una mappatura in costante aggiornamento sulla disponibilità delle zeoliti sul pianeta.

### 4.3 Proprietà chimico-fisiche

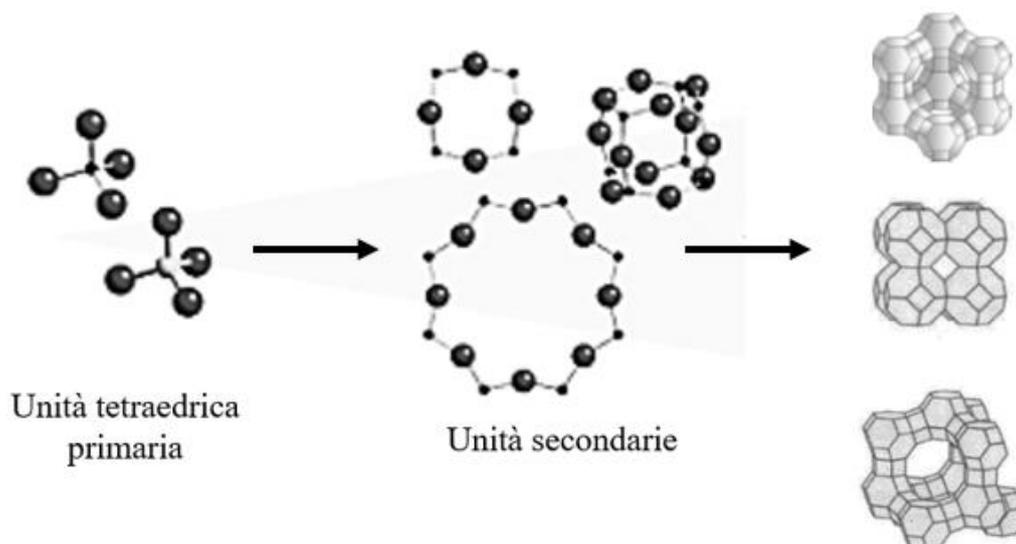
Le zeoliti appartengono alla famiglia dei tectosilicati, i quali rappresentano circa il 75% dei minerali presenti sulla superficie terrestre (Inglezakis and Zorpas, 2012). Con il termine zeolite si fa riferimento a più di cinquanta specie di minerali di cui sette, mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, phillipsite e analcime, sono considerate risorse naturali facilmente accessibili (Jha B *et al.*, 2016). La possibilità di accingere a queste preziose fonti è data dalla presenza di enormi giacimenti minerari distribuiti in molte zone del

pianeta e, grazie a tecniche di estrazione relativamente semplici e poco costose, è possibile ottenere una grande quantità di zeoliti per diversi impieghi. Tuttavia, per alcune tipologie di zeoliti, alcuni processi di pretrattamento sono richiesti prima di poterle utilizzare in impieghi industriali. Data la loro natura rocciosa, una volta estratti dalle cave essi possono presentare innumerevoli impurezze come sabbia, quarzo o piccole percentuali di altri minerali, che potrebbero ostacolare l'applicabilità del materiale per il processo selezionato (Inglezakis and Zorpas, 2012). Esempi di questi pretrattamenti possono essere il lavaggio con acqua, per la rimozione delle impurezze, o l'attivazione del materiale ad alte temperature (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Le zeoliti sono comunemente definite come minerali inorganici microporosi, costituiti da una struttura altamente regolare, formata da tetraedri di silicio (Si) o alluminio (Al) interconnessi con atomi di ossigeno (O<sub>2</sub>) (Martínez and Corma, 2013). Tuttavia, all'interno della struttura è comune trovare anche tetraedri che presentano altri atomi (come berillio, zinco, potassio etc.) e/o gruppi funzionali (come il gruppo ossidrilico -OH) (Marler and Gies, 2017). Così facendo, le zeoliti acquistano delle caratteristiche uniche e inimitabili che le rendono materiali estremamente interessanti (Colella and Wise, 2014).

Il rapporto tra gli atomi di silicio e alluminio può variare di molto (da 1 a  $\infty$ ) e le proprietà di ciascuna zeolite sono definite anche da questo fattore (Jha B *et al.*, 2016). In generale, le zeoliti disponibili in natura presentano un basso rapporto Si/Al ma, con semplici tecniche di laboratorio, è possibile modificarlo per renderlo più idoneo in base allo scopo dell'applicazione finale (Inglezakis and Zorpas, 2012).

I tetraedri rappresentano l'unità strutturale base di tutto il materiale e per questo definita unità primaria. Nello spazio, l'aggregazione di più tetraedri forma quella che viene definita unità strutturale secondaria (Pálinkó *et al.*, 2013). Le varie zeoliti sono tutte accumulate dall'aggregazione di unità primarie tetraedriche ma, il modo in cui queste si dispongono nello spazio tridimensionale, conferisce proprietà e porosità differenti per ciascun minerale (**Figura 4.1**) (Martínez and Corma, 2013).



**Figura 4.1** Struttura delle zeoliti, tratta da Chaikittisilp, W. and Okubo, T., (2017), con modifiche.

L'aggregazione secondaria dei tetraedri va a definire delle aperture, in forma di canali e gabbie, all'interno delle quali vanno ad inserirsi numerose molecole di acqua e cationi. Questi ultimi sono necessari per bilanciare le cariche negative che i tetraedri a base di alluminio creano nella struttura (Marler and Gies, 2017). La presenza di cationi preferenziali all'interno delle porosità delle zeoliti è garantita dalla compatibilità sterica ed energetica (Broach *et al.*, 2012). I cationi extra-strutturali sono debolmente legati allo scheletro delle zeoliti e perciò possono essere facilmente scambiati e sostituiti con altri ioni di equivalente carica e/o dimensioni. Alcuni esempi di cationi sono il sodio, il calcio, il magnesio e il potassio (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Le gabbie e i canali caratteristici della struttura delle zeoliti sono dell'ordine di alcuni angstrom e, per questa ragione, sono compatibili con i diametri molecolari di molteplici sostanze (Marler and Gies, 2017). La differente morfologia, a seconda della zeolite presa in considerazione, dipende dalla disposizione spaziale degli atomi di ossigeno e dei tetraedri. Solitamente, le aperture sono riconducibili a poliedri con basi a 6, 8, 10, 12 o ancora 14 lati ai cui apici sono disposti gli atomi di ossigeno (Martínez and Corma, 2013). In base alla natura morfologica dei canali è possibile distinguere le zeoliti naturali in tre macrocategorie (Pálinkó *et al.*, 2013). Si hanno infatti zeoliti a pori piccoli, a pori medi e a pori larghi rispettivamente per canali poliedrici di 6-8, 10 e 12 lati (Pálinkó *et al.*, 2013).

Le differenti tipologie di aperture che si creano nel materiale insieme al catione che maggiormente è presente all'interno della struttura, sono gli elementi caratteristici di ciascuna zeolite (Colella and Wise, 2014).

Quindi, i differenti livelli di aggregazione producono diverse scale di porosità. L'assemblamento delle unità strutturali primarie produce porosità più piccole (o microporosità) mentre le aggregazioni nello spazio tridimensionale danno origine alle mesoporosità e alle macroporosità (Inglezakis and Zorpas, 2012).

In base alla posizione geografica in cui il minerale ha origine, possono mostrarsi all'interno della sua struttura, numerosi elementi che non fanno parte della composizione chimica originaria delle zeoliti (Marler and Gies, 2017). Tra le numerose sostanze che possono inserirsi nella struttura si possono trovare piccole molecole organiche, composti solforosi, ferro, sabbia, quarzo e molte altre ancora (Broach *et al.*, 2012; Mumpton, 2019). Questo aspetto rende la composizione delle zeoliti estremamente variabile, anche in bassissime percentuali, che sono sufficienti per alterarne le caratteristiche chimico-fisiche (McCusker and Baerlocher, 2001).

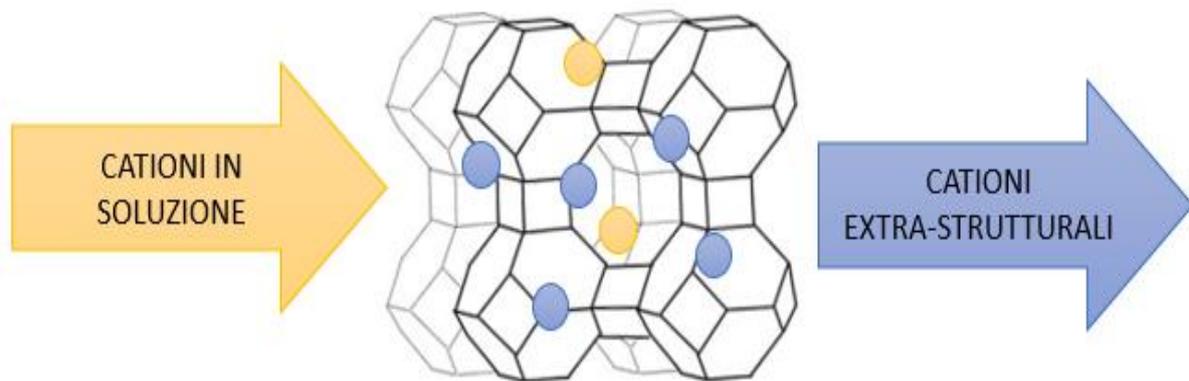
#### 4.4 Applicazioni e studi

Le zeoliti naturali trovano impiego in molteplici ambiti sfruttando le seguenti peculiarità:

1. Scambio ionico;
2. Adsorbimento;
3. Idratazione/disidratazione;
4. Proprietà catalitiche.

#### 4.4.1 Scambio ionico

Lo scambio ionico è un meccanismo attraverso il quale avviene la sostituzione dei cationi extra-strutturali presenti nella zeolite, con altri ioni di paragonabili dimensioni e/o carica elettrica (Pálinkó *et al.*, 2013). Questo fenomeno è dovuto esclusivamente ai legami deboli con i quali i cationi si legano alla struttura base. Infatti, non essendo vincolati al materiale con interazioni forti, i cationi presentano un'elevata mobilità, il che ne permette un facile allontanamento dalla struttura (**Figura 4.2**) (Inglezakis and Zorpas, 2012).



**Figura 4.2** Meccanismo scambio ionico, tratta da Basics of zeolites, (2016). In *Advanced Structured Materials* (Vol. 78, pp. 5–31). Springer Verlag. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8_2) con modifiche

La quantità di cationi che possono essere inglobati all'interno delle zeoliti dipende dal contenuto di alluminio che è presente nello scheletro tetraedrico (Broach *et al.*, 2012). Poiché i cationi hanno lo scopo di controbilanciare l'eccesso di carica negativa che il tetraedro contenente l'alluminio apporta all'intera struttura, la capacità di scambio ionico (o *cationic-exchange-capacity* -CEC) è strettamente correlata al contenuto di alluminio presente nella zeolite. Maggiore è la quantità di alluminio e più alto è il numero di cationi necessari per bilanciare l'accumulo di carica negativa. Nelle zeoliti naturali solitamente la CEC è compresa tra 2 e 4 meq/g, ma, la possibilità di modificare il contenuto di cationi rende questo parametro molto variabile (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Un ulteriore fattore che potenzialmente influisce sulla capacità di scambio ionico delle zeoliti viene ricondotto al loro carattere idrofilico/idrofobico. Pálinkó *et al.*, (2013), mostrano come la selettività per zeoliti con eccesso di carica negativa (come la zeolite X) sia totalmente differente rispetto ad una con minor accumulo di carica (come la zeolite Y) (Pálinkó *et al.*, 2013).

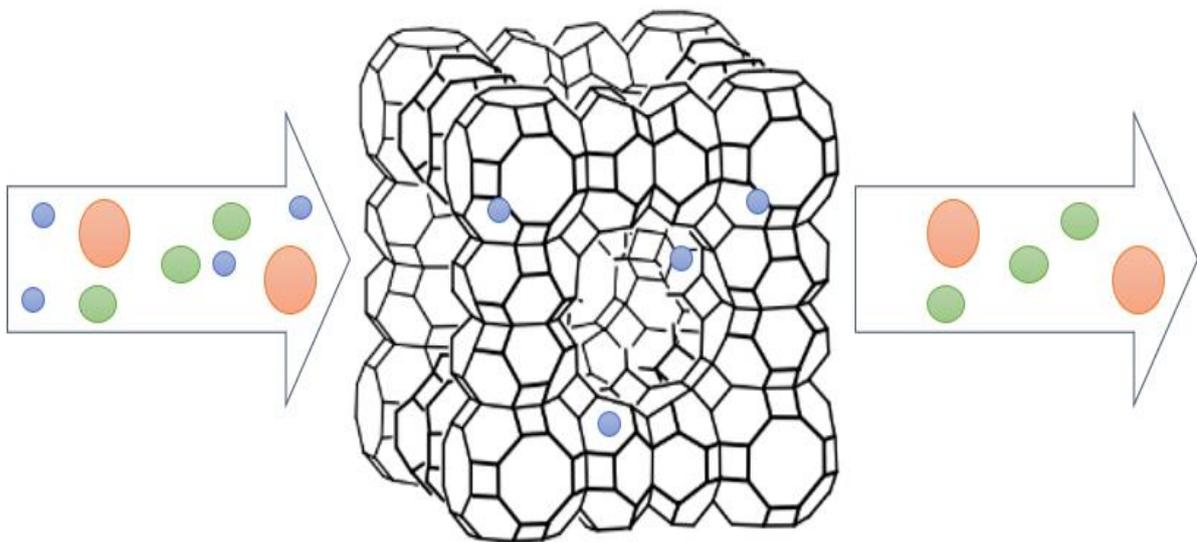
Lo scambio ionico può avere quindi un duplice obiettivo. Il primo è rappresentato dalla possibilità di sfruttarlo direttamente come tecnica per la rimozione di sostanze indesiderate da innumerevoli substrati (Martínez and Corma, 2013). In questo contesto è sufficiente richiamare all'attenzione la decontaminazione delle acque dagli agenti inquinanti (metalli pesanti, ioni tossici, ammoniaca e coloranti) (Pabalan and Bertetti, 2001; Osmanlioglu, 2006; Carmine Colella, 2007; Qiu *et al.*, 2009; Dosa *et al.*, 2018). Inoltre, un processo industriale che vede l'utilizzo dello scambio cationico è la desalinizzazione delle acque. Il secondo obiettivo è invece quello di impiegare lo scambio cationico con il fine di migliorare le

proprietà delle zeoliti per impiegarle poi, in un secondo momento, in altri ambiti di utilizzo (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001b; Bae *et al.*, 2013; Kennedy *et al.*, 2019). In questo contesto, sostituendo alcuni cationi con altri opportunamente scelti, è possibile migliorare alcune caratteristiche tessiturali della zeolite, come l'area superficiale specifica, per renderle migliori e più adatte per le future applicazioni (Inglezakis and Zorpas, 2012).

#### 4.4.2 Adsorbimento

Nel caso delle zeoliti, è possibile che alcune molecole di interesse penetrino all'interno dei pori del materiale, rimanendone così intrappolate dopo essersi adsorbite sulla sua superficie (**Figura 4.3**) ('Basics of zeolites', 2016). La possibilità di penetrare all'interno delle porosità è concessa da affinità steriche. Infatti, solo le molecole che presentano dimensioni compatibili con le aperture dei canali delle zeoliti possono adsorbirsi sul materiale. Di conseguenza, una volta consentito l'accesso nei pori, le molecole possono rimanere bloccate all'interno delle zeoliti attraverso opportune interazioni che generano con gli elementi costituenti la struttura (Marler and Gies, 2017).

Pertanto, emergono diversi fattori che influenzano il processo di adsorbimento nelle zeoliti (McCusker and Baerlocher, 2001). Un primo fattore risulta essere la compatibilità dimensionale delle molecole con le porosità del materiale, mentre il secondo è l'affinità chimica o elettrica con gli elementi strutturali (Martínez and Corma, 2013). Proprio grazie alla capacità di selezionare le molecole in base alle dimensioni e/o all'affinità chimica, le zeoliti si sono guadagnate l'appellativo di "setacci molecolari" (Broach *et al.*, 2012).



**Figura 4.3** Meccanismo di adsorbimento, tratto da McCusker, L. B., & Baerlocher, C., (2001), con modifiche

In entrambe le situazioni, è indispensabile che i pori del materiale zeolitico siano liberi e accessibili dalle molecole che si vogliono far adsorbire. Per permetterlo è indispensabile che le molecole d'acqua contenute all'interno delle zeoliti vengano allontanate dalla struttura del minerale così da lasciare lo spazio libero alle altre sostanze (Inglezakis and Zorpas, 2012).

L'attitudine all'adsorbimento è una delle caratteristiche più studiate delle zeoliti, proprio perché permette con semplicità di rimuovere innumerevoli composti da qualsivoglia tipologia di substrato (Li *et al.*, 2009). Su questo frangente è possibile ricordare la rimozione di inquinanti da correnti gassose, come nell'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, oppure la bonifica di terreni e acque dalle scorie nucleari di cesio e stronzio rilasciate in seguito al disastro di Chernobyl nell'aprile del 1986 (Siriwardane, *et al.*, 2003; Cavenati, *et al.*, 2004).

#### 4.4.3 Idratazione e disidratazione

Come accennato nella sezione precedente, 4.4.2, la rimozione di acqua dalle zeoliti risulta nella liberazione delle porosità del materiale con conseguente possibilità di ingresso per altre sostanze. Molti studi dichiarano che la disidratazione delle zeoliti è un processo largamente reversibile che avviene per temperature comprese tra 350°C e 400°C (Carminé Colella, 2007; Broach *et al.*, 2012; Inglezakis and Zorpas, 2012). Questa proprietà è molto importante perché estende la capacità di adsorbimento della zeolite, anche alle molecole d'acqua rendendola un artefatto fenomenale per la cattura ed il rilascio controllato dell'umidità. Un esempio di questo impiego è riconducibile al settore agricolo dove le zeoliti vengono impiegate come componenti per il rilascio graduale e controllato dell'acqua e dei fertilizzanti nei terreni (Mumpton, 2019).

In aggiunta, la perdita di acqua può essere un parametro per dividere le zeoliti in due macrocategorie. Una prima, costituita da zeoliti che mantengono le proprietà e/o non inducono cambiamenti significativi nella struttura, e una seconda che indica zeoliti che invece perdono tutte le proprie caratteristiche alterando completamente la loro natura. Questa distinzione può risultare indispensabile per capire quale materiale è più idoneo e più resistente in determinati campi di impiego (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Un processo che sta acquisendo popolarità negli ultimi anni è quello della zeodratazione. Tale processo consiste nella rimozione, operata sottovuoto, del contenuto di acqua da prodotti di vario genere (industria alimentare, farmaceutica, cosmetica, agricoltura ...) (Palencia-Aguilar, 2015). La zeodratazione è un processo di forte interesse industriale perché si presenta come una tecnologia altamente compatibile con l'ambiente e non invasiva con i campioni che subiscono il trattamento. Inoltre, i prodotti di scarto ottenuti in seguito a questo tipo di disidratazione sono unicamente zeoliti ricche di acqua, che possono essere smaltite senza particolari precauzioni. Molto spesso infatti, questi prodotti di scarto vengono reimmessi nel terreno per migliorarne le qualità (Palencia-Aguilar, 2015).

#### 4.4.4 Proprietà catalitiche

La particolare struttura altamente regolare e le sostanze che ne fanno parte conferiscono alle zeoliti delle proprietà catalitiche del tutto formidabili (Marler and Gies, 2017). La capacità delle zeoliti di adsorbire molecole sulla superficie permette di modificare le caratteristiche acido/base del materiale, rendendolo cataliticamente attivo (Pálinkó *et al.*, 2013).

Il trasferimento di protoni da un sito superficiale ad una molecola adsorbita viene riconosciuta come acidità di Brønsted. Invece, la capacità di trasferire un doppietto elettronico da una molecola adsorbita ad un sito presente in superficie viene riconosciuto generalmente come sito acido di Lewis (Pálinkó *et al.*, 2013).

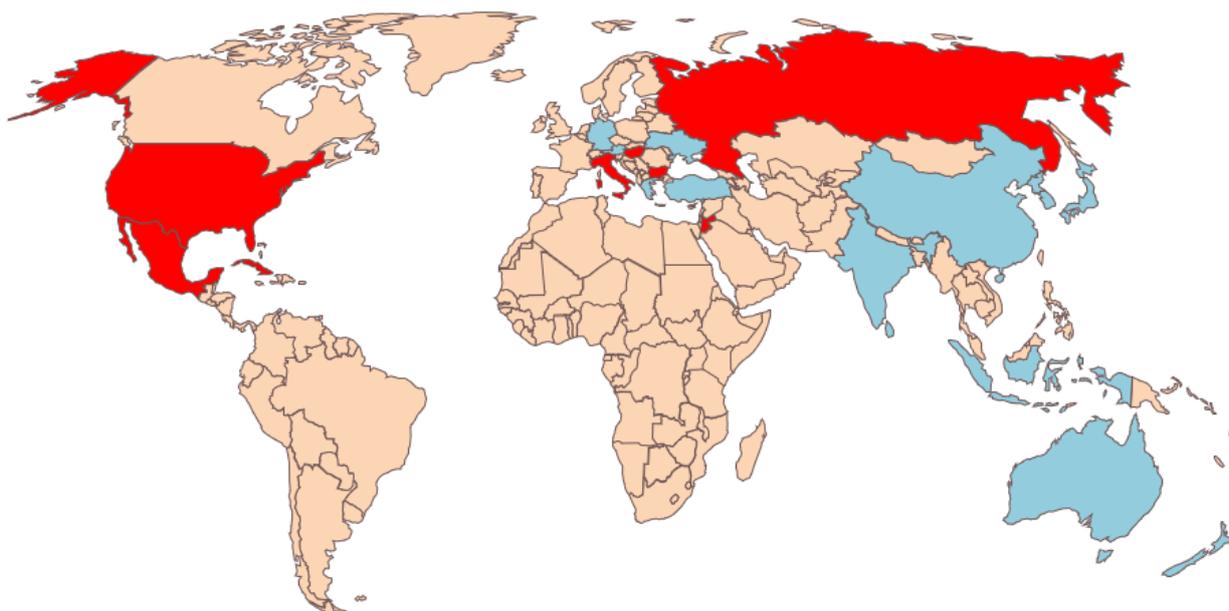
Sulla superficie delle zeoliti è possibile trovare entrambi i siti acidi, riconoscibili da elementi caratteristici. Il sito di Brønsted generalmente viene associato alla presenza di gruppi -OH sulla superficie del materiale, i quali sono capaci di trasferire il protone alle molecole adsorbite sulla superficie (Li, Li and Yu, 2017). I siti di Lewis invece sono riconducibili alla presenza di metalli all'interno della struttura. Nel caso in questione, tipici siti acidi di Lewis sono associabili alla presenza degli ioni alluminio (Li, Li and Yu, 2017). Infine, si ricorda che i siti di Lewis possono generarsi dalla semplice deidratazione del materiale. Infatti, la perdita di molecole d'acqua in seguito ad un trattamento termico, converte i siti acidi di Brønsted in siti acidi di Lewis (Pálinkó *et al.*, 2013).

In questo modo le zeoliti possono essere potenzialmente usate come catalizzatori per agire sulla cinetica di particolari reazioni chimiche (Martínez and Corma, 2013). Solitamente però, per le applicazioni in campo catalitico, sono richiesti elevati standard di efficienze e questo induce l'utilizzo delle sole zeoliti sintetiche (Inglezakis and Zorpas, 2012). Poiché sono materiali sintetizzati in laboratorio è molto semplice controllarne la riproducibilità dei pori e la loro regolarità strutturale (Marler and Gies, 2017). Tuttavia, in ambiti biologici e ambientali, sono preferibili le zeoliti naturali proprio perché risultano del tutto compatibili con l'origine e la natura del materiale (Mumpton, 2019).

#### 4.5 Clinoptilolite

La clinoptilolite fu scoperta nel 1932 in alcune zone degli Stati Uniti (principalmente Wyoming e Colorado) e rappresenta una delle zeoliti più abbondanti sulla superficie terrestre (Marler and Gies, 2017). In **Figura 4.4** sono riportati i principali paesi dove la clinoptilolite si presenta in grandi depositi. Si specifica che, nell'immagine vengono identificate le nazioni dove si presentano i più grandi depositi di clinoptilolite a livello mondiale. Lo scopo di tale rappresentazione è volta a identificare una distribuzione della zeolite sulla superficie terrestre, per dimostrarne l'abbondanza (IZA, *Commission on Natural Zeolite*). Altre fonti dichiarano ritrovamenti di clinoptilolite anche in altre zone del pianeta, come Giappone, Cina, Austria, Nuova Zelanda e India (Inglezakis and Zorpas, 2012). Tuttavia, non essendo dichiarate ufficialmente dall'IZA, non è ancora ben chiaro se si trattano di depositi ufficiali o zone di comparsa in tracce. In alcuni articoli scientifici sono stati studiati campioni di clinoptilolite provenienti da zone non indicate nella cartina sottostante (Ambrozova *et al.*, 2017). Ciò significa che la clinoptilolite può essere rinvenuta anche in altre zone del mondo non come depositi significativi ma come comparsa sporadica derivante da specifiche condizioni climatiche che ne hanno permesso la genesi. Inoltre, molte rocce reperibili in natura presentano un contenuto variabile di clinoptilolite (dal 50% all'80%) e questo aspetto amplia in modo considerevole le zone in cui è possibile reperire tracce del minerale (Ambrozova *et al.*, 2017).

Un altro aspetto positivo della clinoptilolite, direttamente legato alla sua ampia abbondanza in natura, è sicuramente il prezzo. Karousos *et al.*, (2016), riportano nel loro studio un prezzo della clinoptilolite pari a 200€ per tonnellata di materiale grezzo.



**Figura 4.4** Distribuzione mondiale della clinoptilolite. Depositi riconosciuti dall'IZA (zone in rosso), altri depositi (zone in azzurro) citati da Inglezakis, V. J. and Zorpas, A. A., (2012).

La famiglia di appartenenza della clinoptilolite è quella della Heulandite anche se, alcune sottili differenze ne caratterizzano la struttura (Alsawalha, 2019). Infatti, la clinoptilolite, rispetto alla zeolite madre, presenta un maggior rapporto Si/Al in favore del contenuto di silicio, possiede maggior contenuto di sodio e potassio rispetto al calcio e mostra una elevata resistenza termica e stabilità chimica che la rendono un materiale notevolmente interessante sotto molteplici aspetti (Pálinkó *et al.*, 2013; Pavelić *et al.*, 2018). Inoltre, a seconda dei cationi che preferenzialmente la clinoptilolite possiede nella struttura, è differente anche il contenuto delle molecole di acqua (<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>).

La composizione chimica della clinoptilolite è molto variabile a seconda di dove il materiale viene rinvenuto. Non è raro trovare all'interno della clinoptilolite elementi come ferro (in forma di ione  $Fe^{3+}$ ) e piccole percentuali di altre sostanze tra cui stronzio, bario e magnesio (IZA, *Commission on Natural Zeolite*). Inoltre, in base alla preponderanza di uno specifico catione, è possibile distinguere nella serie della clinoptilolite, tre principali forme: clinoptilolite-K, clinoptilolite-Na e clinoptilolite-Ca (dove K, Na e Ca sono rispettivamente potassio, sodio e calcio) (IZA, *Commission on Natural Zeolite*). Tuttavia, a prescindere di quale catione sia maggiormente presente nella struttura, Colella and Wise, (2014) assegnano alla serie clinoptilolite la formula generale di seguito riportata (equazione 4.1).



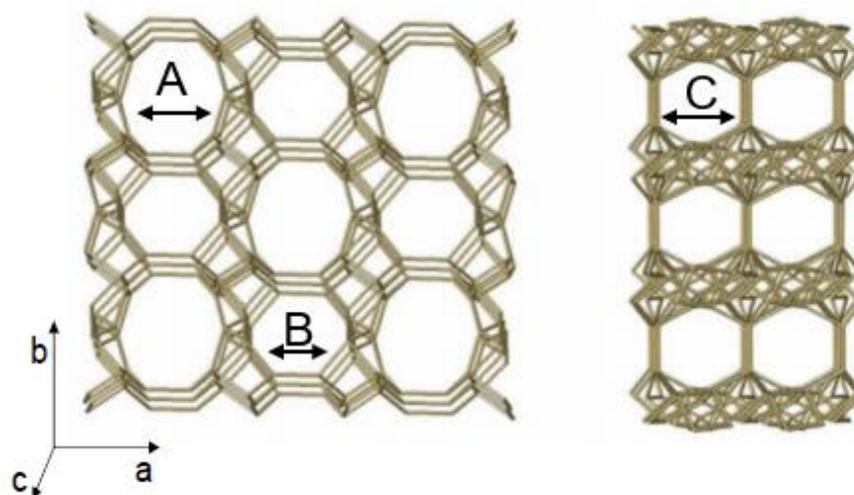
In riferimento a quanto detto, la composizione chimica di un campione di clinoptilolite proveniente da Zeolado, Grecia, è stato analizzato attraverso spettroscopia EDX (**Tabella 4.1**). Quanto ottenuto rivela la presenza di ferro nel campione che, come dichiarato dalla formula generale, dovrebbe essere assente nella struttura della zeolite. I valori ottenuti sembrano in accordo con quelli riportati da Dosa *et al.*, (2018), nel loro studio

sull'adsorbimento del blu di metilene sulla clinoptilolite, dimostrando che la presenza di impurezze nei campioni non è cosa rara.

**Tabella 4.1** Composizione chimica clinoptilolite secondo analisi EDX

<i>Elemento</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>TOT</i>
<i>% atomica</i>	65,79	0,66	4,16	25,98	1,45	1,03	0,95	100

La disposizione spaziale dei tetraedri di silicio e alluminio, il cui rapporto solitamente varia tra 4.0 e 5.5, conferisce alla clinoptilolite una particolare struttura porosa (Inglezakis and Zorpas, 2012). Il materiale presenta canali e gabbie, formati da poliedri a otto o dieci membri, entro i quali alcuni cationi o molecole possono inserirsi (**Figura 4.5**). Tali cationi hanno l'obiettivo di controbilanciare l'accumulo di carica negativa che l'atomo di alluminio conferisce all'interno della struttura (Karousos *et al.*, 2016).



**Figura 4.5** Aperture e canali della clinoptilolite, tratta da Chaikittisilp, W. and Okubo, T., (2017), con modifiche.

Ackley, *et al.*, (1992) hanno mostrato le dimensioni tipiche dei canali di un campione di clinoptilolite, la rispettiva morfologia e il catione preferenziale che si pone all'interno di ciascun canale (**Tabella 4.2**).

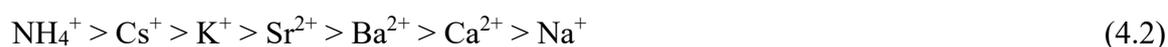
La presenza dei cationi all'interno dei canali ha esibito una riduzione delle dimensioni degli stessi che ha permesso di concludere un'importante osservazione (Bogdanov *et al.*, 2009). Dati i deboli legami con cui i cationi vengono trattenuti all'interno del materiale, esiste la possibilità di scambiarli e sostituirli con altri, di paragonabili dimensioni e/o carica elettrica per modificare le dimensioni delle porosità e/o le proprietà chimiche del materiale (Mumpton, 2019).

**Tabella 4.2** Caratteristiche dei canali della clinoptilolite, tratta da Ackley, M. W. *et al.*, (1992), con modifiche.

<i>CANALE</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>MORFOLOGIA CANALE</i>	10 LATI	8 LATI	8 LATI
<i>DIMENSIONI (nm)</i>	0,72 x 0,44	0,47 x 0,41	0,55 x 0,40
<i>CATIONE</i>	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>

Dalla letteratura emerge che, per la clinoptilolite, la capacità di scambio cationico (*CEC*) risulta essere piuttosto bassa (circa 2.25 mequiv/g), se comparata a quella di altre zeoliti naturali (Inglezakis and Zorpas, 2012). Nonostante questo aspetto, l'impiego della clinoptilolite e delle sue abilità di scambio cationico rivestono comunque un importante ruolo nella modifica delle proprietà tessiture del materiale permettendone una larga applicazione in vari processi di adsorbimento per la separazione di miscele gassose (Karousos *et al.*, 2016). Non solo, questa capacità di scambiare gli ioni viene spesso sfruttata in vari campi di impiego, come per esempio il trattamento e la bonifica delle acque e dei terreni per la diminuzione del contenuto di sali e la rimozione di cationi dannosi, come lo ione ammonio e/o i metalli pesanti (Blanchard, Maunaye and Martin, 1984; Wang *et al.*, 2006; Inglezakis *et al.*, 2007; Bilici Baskan and Pala, 2011; Tosun, 2012)

La possibilità scambiare cationi per la clinoptilolite presenta alcuni limiti. Come descritto nella sezione 4.4.1, la possibilità di scambiare i cationi extra-strutturali presenta delle preferenze legate alla compatibilità sterica dei cationi che si vogliono introdurre nel materiale. Nello specifico, la clinoptilolite presenta le seguenti scale di selettività dello scambio cationico (4.2 e 4.3) (Inglezakis and Zorpas, 2012).

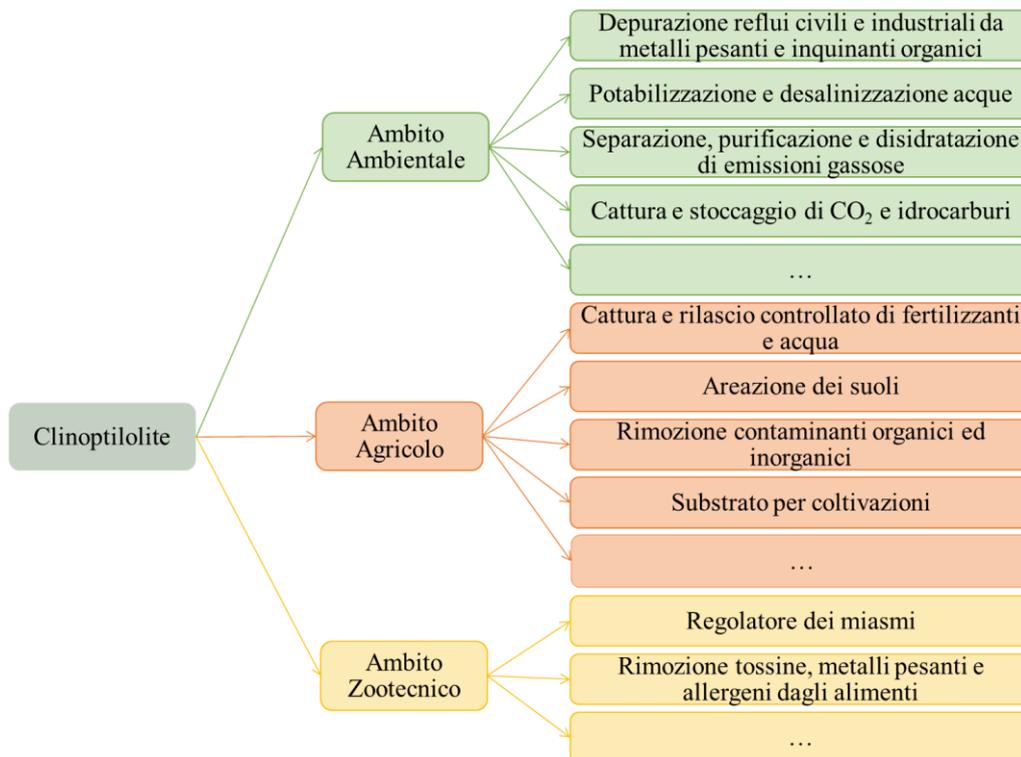


Oltre ai cationi, all'interno della clinoptilolite sono presenti numerose molecole d'acqua. L'affinità della clinoptilolite con le molecole di acqua la rendono un materiale adatto per il rilascio graduale dell'umidità nei terreni, applicazione nota in ambito agricolo (Williams, 2018). Inoltre, scaldando il materiale ad una temperatura di 350° - 400°C si consente la rimozione completa delle molecole di acqua contenuta al suo interno. In questo modo, le porosità vengono rese libere e accessibili ad altre molecole che si intende far adsorbire in modo preferenziale (Ackley, Giese and Yang, 1992).

Il processo di disidratazione nelle zeoliti, e quindi anche nella clinoptilolite, è largamente reversibile (Inglezakis and Zorpas, 2012). Pertanto, il solo trattamento termico non è motivo di esclusione di un ulteriore adsorbimento della molecola. La clinoptilolite si dimostra un materiale estremamente resistente e stabile in questo ambito poiché, la perdita di acqua in seguito di riscaldamento, non provoca danni e/o deformazioni alla struttura del materiale mantenendolo del tutto inalterato (Inglezakis and Zorpas, 2012).

L'assemblamento tridimensionale nello spazio conferisce una morfologia caratteristica e inimitabile alla clinoptilolite, risultando come impalcature di più foglietti accatastati l'uno sull'altro (Dosa *et al.*, 2018). Questo particolare assetto permette al materiale di aumentare in modo considerevole la capacità di trattenimento delle molecole al suo interno e sfruttare, nel pieno delle sue potenzialità, la caratteristica di "setaccio molecolare". Questo aspetto viene sfruttato per le applicazioni che coinvolgono l'adsorbimento delle molecole; tra le più note si ricordano la cattura della CO<sub>2</sub> e all'adsorbimento degli ioni radioattivi in seguito all'incidente nucleare di Chernobyl (Triebe and Tezel, 1995; Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Ackley, Rege and Saxena, 2003; Arefi Pour *et al.*, 2015a).

In **Figura 4.6** vengono riportati i possibili impieghi della clinoptilolite. Lo scopo di questa rappresentazione è esibire le potenzialità che il materiale possiede in diversi settori, come quello agricolo, zootecnico e ambientale, dimostrando che il materiale è estremamente versatile su più fronti di applicazione (Bogdanov *et al.*, 2009; Li, Li and Yu, 2017; Marler and Gies, 2017; Williams, 2018; Alsawalha, 2019).



**Figura 4.6** Impieghi della clinoptilolite, immagine rielaborata da [https://www.zeolitalia.com/utilizzi.html/#/](https://www.zeolitalia.com/utilizzi.html#/)

In ogni settore, una specifica caratteristica della clinoptilolite viene sfruttata (scambio ionico o adsorbimento) per trarne beneficio e questo aiuta a comprendere l'enorme potenziale che il materiale possiede. Inoltre, essendo di origine naturale e non richiedendo processi di trattamento onerosi prima del suo utilizzo, la clinoptilolite rappresenta una tecnologia perfettamente adatta per uno sviluppo sostenibile della società (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Negli ultimi anni sono stati indagati anche altri ambiti di utilizzo della clinoptilolite. Data infatti l'affinità con diversi cationi e la possibilità di scambiarli con estrema facilità, numerosi lavori hanno focalizzato lo studio della clinoptilolite per applicazioni in ambito medico (Mastinu *et al.*, 2019). Jahanbakhsh *et al.*, (2015), hanno mostrato gli effetti che piccole percentuali di clinoptilolite hanno sul batterio E. Coli. In base a quanto riportato sembrerebbe che la clinoptilolite si dimostra un principio attivo con caratteristiche antimicrobiche e antivirali che permettono di ampliare il suo utilizzo anche in ambito medico (Jahanbakhsh *et al.*, 2015).

Altri aspetti da considerare sono quelli relativi alla compatibilità del materiale con la salute per l'uomo e per l'ambiente. Normalmente, le zeoliti naturali vengono considerate dei minerali chimicamente inerti e non pericolosi (Inglezakis and Zorpas, 2012). Tuttavia, alcune particolari forme, come l'erionite e la mordenite, si presentano in natura fibrosa e, per tale motivo, vengono considerate come materiali potenzialmente cancerogeni. Inoltre, in molteplici forme di zeoliti, è possibile trovare piccole percentuali di silice in forma cristallina (circa lo 0.1%) che, se inalate, potrebbero arrecare danni alla salute (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Ulteriori considerazioni devono essere fatte in riferimento alla natura polverosa del materiale. Nonostante la natura inerte che il materiale presenta, la manipolazione delle zeoliti e la loro lavorazione potrebbe provocare una diminuzione della qualità dell'aria respirabile, risultando potenzialmente dannose e pericolose. Pertanto, durante la loro lavorazione, è consigliabile adottare alcune misure cautelative di sicurezza e, negli stabilimenti di produzione, è suggeribile implementare dei dispositivi di controllo dell'aria per evitare problematiche per la salute degli operatori (Inglezakis and Zorpas, 2012).



## 5 Adsorbimento della CO<sub>2</sub>

Nel presente capitolo verranno mostrate alcune potenzialità della clinoptilolite nella cattura dell'anidride carbonica. In particolare, verrà evidenziata la capacità di adsorbimento che il materiale naturalmente possiede e la selettività nei confronti della molecola di CO<sub>2</sub>. Inoltre, verranno sottolineati alcuni aspetti che potrebbero rivelarsi dei punti chiave per la modifica superficiale del materiale, di modo da aumentare le prestazioni della clinoptilolite nei processi di adsorbimento.

### 5.1 Fattori che influenzano l'adsorbimento

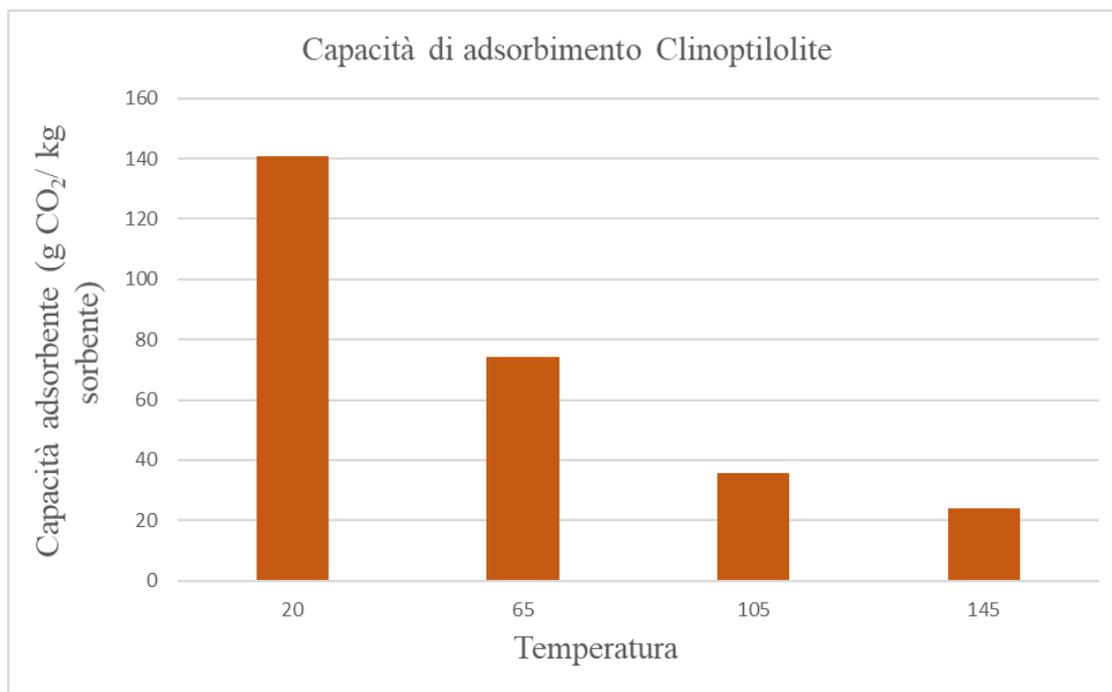
L'utilizzo della clinoptilolite come materiale adsorbente per la separazione di miscele gassose è stato studiato da numerosi articoli scientifici (Triebe and Tezel, 1995; Ackley, Rege and Saxena, 2003; Bae and Snurr, 2011; Marco-Lozar *et al.*, 2014; Jahanbakhsh *et al.*, 2015; Kacem, Pellerano and Delebarre, 2015; Karousos *et al.*, 2016). La clinoptilolite rappresenta un ottimo substrato in cui le molecole possono penetrare all'interno della struttura in base alla compatibilità dimensionale con le aperture dei canali. Inoltre, la possibilità d'interazione delle molecole con i cationi presenti all'interno della clinoptilolite aumenta notevolmente la selettività e la capacità di cattura del materiale (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Nel caso specifico dell'adsorbimento dell'anidride carbonica, la clinoptilolite presenta buone capacità adsorbenti in un ampio intervallo di temperature (Karousos *et al.*, 2016). La compatibilità delle dimensioni della CO<sub>2</sub> rispetto alle porosità della zeolite permetterebbe infatti una buona interazione tra materiale e molecola, consentendo al gas di interagire con esso senza particolari difficoltà (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001b). Tuttavia, esistono alcuni fattori che influenzano le capacità di adsorbimento e, per tale ragione, si ritiene che una breve analisi possa aiutare a comprendere quali modifiche apportare al materiale per migliorarne le prestazioni.

Bonenfant *et al.*, (2008), hanno proposto i principali fattori che influenzano la capacità di adsorbimento delle zeoliti. Tra essi è necessario considerare la variazione della capacità di adsorbimento del materiale a seconda delle condizioni termodinamiche a cui si trovano le correnti gassose da trattare. Altri fattori che vengono considerati sono le proprietà intrinseche del materiale, quali la basicità, la presenza di cationi scambiabili, l'influenza del rapporto tra Al/Si e della dimensione dei pori, ma anche la natura della molecola da adsorbire (Bonenfant *et al.*, 2008). Inoltre, vengono evidenziate le diverse interazioni che la molecola di CO<sub>2</sub> può creare con il materiale, originando composti di differente stabilità: i carbonati (Bonenfant *et al.*, 2008).

#### 5.1.1 Condizioni termodinamiche

La capacità di adsorbimento sulle zeoliti è maggiore quando la pressione parziale dell'anidride carbonica aumenta, mentre diminuisce in concomitanza con l'incremento di temperatura (Bonenfant *et al.*, 2008). Come mostrato dai test di adsorbimento eseguiti dal gruppo di ricerca CREST del Politecnico di Torino, con l'aumentare della temperatura si ha una significativa diminuzione delle prestazioni di adsorbimento operate dal materiale (**Figura 5.1**).



**Figura 5.1** Capacità di adsorbimento della clinoptilolite, al variare della temperatura. Risultati concessi dal gruppo di ricerca CREST del Politecnico di Torino

Una possibile spiegazione del fenomeno termico può essere la natura del processo di adsorbimento. Infatti, essendo un processo esotermico, l'adsorbimento è sfavorito alle alte temperature. Un'ulteriore spiegazione della diminuzione delle prestazioni con l'aumentare della temperatura è data dall'agitazione termica arrecata alle molecole. Infatti, l'incremento di temperatura induce nelle molecole una maggiore agitazione termica che si converte in una diminuzione delle interazioni adsorbente (zeolite) - adsorbato (CO<sub>2</sub>) riducendo di conseguenza anche l'ammontare di gas adsorbito (Bonenfant *et al.*, 2008).

L'incremento della pressione parziale di anidride carbonica si traduce in una migliore diffusione del gas all'interno delle porosità del materiale che permette una migliore interazione con i cationi che non sono esposti in superficie del materiale (Gardner *et al.*, 2002). Tuttavia, in presenza di altre molecole gassose di dimensioni più piccole questo comportamento non sempre viene verificato (Gardner *et al.*, 2002). L'effetto della pressione può essere attribuito al fatto che, la quantità di CO<sub>2</sub> adsorbita dalla zeolite è direttamente proporzionale alla quantità di cationi presenti all'interno della struttura a basse pressioni, mentre ad alte pressioni il volume dei pori è il fattore che riveste maggiore importanza (Bonenfant *et al.*, 2008).

### 5.1.2 Presenza di cationi

La basicità delle zeoliti è conferita dalla presenza di cationi all'interno della struttura e permette al materiale di poter interagire con molecole acide o debolmente acide (Pálinkó *et al.*, 2013). Questa caratteristica può essere aumentata attraverso l'inclusione di opportuni cationi che modificano la densità elettronica nella struttura. Siriwardane *et al.*, (2003), hanno condotto uno studio su tre differenti campioni di zeolite per comprendere quale di essi avesse

maggiori affinità con le molecole di anidride carbonica. Lo studio ha provato che i campioni che presentavano maggior contenuto di sodio erano quelli che esibivano una migliore capacità di adsorbimento per un aumento delle proprietà basiche superficiali del materiale (Siriwardane *et al.*, 2003). Altri studi riportano che la sostituzione dei cationi di sodio e potassio con i cationi calcio porterebbe ad un aumento della basicità dell'ossigeno tetraedrico, che rappresenterebbe di conseguenza un sito di adsorbimento (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a).

I siti di adsorbimento, caratterizzati da cationi distinti, presentano dunque caratteri basici differenti e, di conseguenza, riescono a creare interazioni di diverso tipo e forza con la molecola di anidride carbonica (Bonenfant *et al.*, 2008).

Ulteriori aspetti da considerare sono il potere polarizzante, la distribuzione e il numero dei cationi presenti all'interno della struttura (Hernández-Huesca *et al.*, 1999). Per potere polarizzante si intende la capacità di un catione di distorcere la nube elettronica di un altro ione, atomo o molecola. In generale, il potere polarizzante dei cationi è inversamente proporzionale alle dimensioni e pertanto, più gli ioni sono piccoli, maggiore sarà il loro potere polarizzante (Cotton, F. A, *et al.*, 1988). La seguente scala di polarità (**equazione 5.1**) potrebbe far comprendere quale ione possiede maggior potere polarizzante, quindi quale catione creerebbe preferenzialmente interazioni con altri atomi o molecole (Bonenfant *et al.*, 2008).

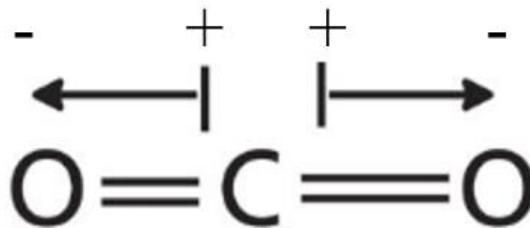


Oltre a intensificare le interazioni con l'anidride carbonica, l'inclusione di cationi nella struttura della zeolite permette di modificarne le proprietà tessiturali. Nel lavoro di Ackley *et al.*, (1992) è stato dimostrato che la presenza dei cationi  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  hanno permesso una riduzione dei canali della clinoptilolite. In particolare, tale effetto è stato ricollegato al posizionamento dei cationi all'interno della struttura (Ackley, *et al.*, 1992). Infatti, poiché il sodio e il calcio si posizionano preferenzialmente nei siti di intersezione dei canali, essi hanno un maggiore effetto di blocco rispetto al potassio e al magnesio che invece si localizzano al centro delle aperture. Sempre nello stesso lavoro, Ackley *et al.*, (1992) hanno dimostrato come la presenza di un catione possa addirittura invertire la selettività del materiale. Nel loro studio sulla separazione di una miscela di metano e azoto, l'interesse era volto all'adsorbimento del metano. Tuttavia, la presenza di calcio nella clinoptilolite ha permesso un tale restringimento dei pori, da consentire solamente all'azoto di adsorbirsi sul materiale, invertendo di conseguenza la selettività delle molecole (Ackley *et al.*, 1992).

Un altro fattore che influenza l'adsorbimento è il rapporto tra gli atomi di silicio e di alluminio (Calleja *et al.*, 1998). La capacità di adsorbimento e la selettività verso le molecole polari, come l'anidride carbonica, può essere enfatizzata dalle zeoliti che possiedono un basso rapporto Si/Al. Al diminuire di questo rapporto infatti, il contenuto degli atomi di alluminio aumenta e di conseguenza aumentano anche gli ioni scambiabili all'interno della struttura per poter bilanciare l'accumulo di carica negativa (Laspéras *et al.*, 1996). Ma l'aumento di cationi comporta un aumento del carattere basico della zeolite, risultando quindi in una migliore capacità di adsorbimento del materiale (Bonenfant *et al.*, 2008).

### 5.1.3 Caratteristiche della CO<sub>2</sub>

Solitamente, le molecole che presentano un elevato momento quadrupolo interagiscono fortemente con il campo elettrico generato dai cationi presenti all'interno della struttura della zeolite e ne permettono un facile ingresso all'interno del materiale (Laspéras *et al.*, 1996). Il momento quadrupolare può essere descritto come una particolare disposizione della carica elettrica nella molecola (Choi and Suh, 2009). Nel caso specifico dell'anidride carbonica, il momento di quadrupolo è da intendersi come un accoppiamento di due dipoli elettrici disposti l'uno contro l'altro (**Figura 5.2**). Tale disposizione, che genera un momento polare globale nullo, permette una forte interazione elettrica con la struttura delle zeoliti e i cationi presenti al suo interno, che ne concede una migliore interazione della molecola permettendone una maggiore capacità di adsorbimento (Choi and Suh, 2009).



**Figura 5.2** Distribuzione delle cariche nella molecola di anidride carbonica, immagine tratta da <http://laboratorioscolastico.altervista.org/> con modifiche

Nel lavoro di Karousos *et al.*, (2016) viene studiato l'adsorbimento singolo di CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> su un campione di clinoptilolite grezza proveniente dalla Grecia. Per entrambi i gas, la clinoptilolite mostra capacità di adsorbimento in un ampio intervallo di temperature (-5°C – 130°C) anche se per l'anidride carbonica ne esibisce una maggiore affinità. La spiegazione di queste prestazioni è data dalla forte interazione della molecola di anidride carbonica con il campo elettrico generato dai cationi all'interno della struttura. L'anidride carbonica infatti presenta un forte momento quadrupolo rispetto alla molecola di azoto (rispettivamente - 13.4x10<sup>-40</sup> C m<sup>2</sup> vs - 4.7x10<sup>-40</sup> C m<sup>2</sup>) il che permette di spiegare le interazioni preferenziali che vengono generate (Karousos *et al.*, 2016).

Diversi studi sono stati condotti sulla clinoptilolite grezza con diversi gas, non polari, polari e con alto momento quadrupolo col fine di comprendere il tipo di interazione che si creava con il materiale (Barrer, 1966). Per le molecole non polari, o comunque con basso momento polare, è stato dimostrato che le interazioni con il campo elettrico dei cationi extra-struttura erano pressoché inesistenti. Per le molecole con alto momento quadrupolo, come l'anidride carbonica, le interazioni tra adsorbente e molecola erano invece enfatizzate dalla presenza di cationi all'interno della struttura (Ackley *et al.*, 1992).

Anche le dimensioni delle molecole da adsorbire hanno un ruolo chiave in questo tipo di processo. Ovviamente, esse devono essere compatibili con le dimensioni delle porosità del materiale per permetterne l'ingresso (Hernández-Huesca *et al.*, 1999). Nel caso dell'anidride carbonica, il cui diametro molecolare è 0.33nm, la diffusione all'interno dei pori della clinoptilolite risulta possibile senza avere alcuna limitazione dimensionale (Bonenfant *et al.*, 2008). Aguilar-Armenta *et al.*, (2001a), mostrano uno studio sull'adsorbimento di diversi gas sulla clinoptilolite. Nel loro lavoro viene sottolineata l'importanza delle dimensioni

molecolari delle particelle del gas e delle conseguenze che vengono prodotte sull'adsorbimento. Inoltre, vengono analizzati quali cationi possono aumentare l'effetto di restringimento dei pori per limitare maggiormente l'adsorbimento delle molecole più grandi e valorizzare invece quello delle particelle più piccole (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a).

Una volta che l'anidride carbonica si è adsorbita sul materiale, può verificarsi la formazione di alcuni composti molto stabili in superficie: i carbonati (Dorskocil and Davis, 1999). La presenza di tali composti potrebbe causare una diminuzione della capacità di adsorbimento del materiale, come conseguenza dell'ostruzione delle porosità. Inoltre, anche l'interazione diretta tra carbonati e CO<sub>2</sub> potrebbe impedire un eventuale adsorbimento dell'anidride carbonica sul materiale, peggiorando di conseguenza le prestazioni (Angell and Howell, 1969).

La presenza dei carbonati è stata evidenziata da Siriwardane *et al.*, (2003) nel loro studio sull'adsorbimento di alcuni componenti gassosi (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) sulla clinoptilolite. Più precisamente, sono state evidenziate due tipologie di adsorbimento dell'anidride carbonica. La maggior parte del gas, essendosi adsorbito fisicamente sul materiale, riusciva a desorbirsi a temperature basse (circa 25°C). La parte rimanente di anidride carbonica veniva completamente desorbita a temperature ben superiori (115°C). Quest'ultimo desorbimento pertanto è stato associato alla presenza di composti molto più stabili che necessitano di maggiore energia per essere rilasciati dal materiale (Siriwardane *et al.*, 2003).

#### 5.1.4 Presenza di acqua

Anche la presenza di acqua può diminuire la capacità di adsorbimento del materiale (Brandani and Ruthven, 2004). Infatti, se le porosità della zeolite sono già occupate da alcune molecole, l'adsorbimento è limitato o addirittura non si verifica. L'effetto delle molecole di acqua infatti può essere molteplice. Oltre ad occupare i siti di adsorbimento, dato il forte momento dipolo che possiede la molecola, l'acqua potrebbe distorcere il campo elettrico generato dai cationi all'interno della zeolite andando quindi a diminuire le prestazioni del materiale (Bonenfant *et al.*, 2008). Inoltre, alcuni studi riportano che in presenza di acqua è favorita la formazione dei carbonati che, come detto nel paragrafo precedente, sono composti che potrebbero interagire con la CO<sub>2</sub> andando a diminuire la capacità di adsorbimento (Siriwardane *et al.*, 2003).

## 5.2 Test di adsorbimento

Le principali necessità di rimozione dell'anidride carbonica sono volte alla diminuzione dei gas effetto serra e alla purificazione delle correnti del gas naturale. Infatti, in molti impianti di produzione del gas naturale, vengono sfruttate tecniche di rimozione ausiliarie tra cui l'introduzione di un gas all'interno del giacimento per migliorarne l'estrazione (Bae and Snurr, 2011).

Data tale esigenza, numerosi studi sono stati eseguiti sulla separazione della CO<sub>2</sub> da diverse miscele gassose, col fine di comprendere l'affinità tra la struttura delle zeoliti e della molecola (Katoh *et al.*, 2000a; Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Siriwardane, Shen and Fisher, 2003; Siriwardane *et al.*, 2005; Marco-Lozar *et al.*, 2014; Karousos *et al.*, 2016). Tra questi lavori si presenta maggiormente la separazione di anidride carbonica da miscele di azoto, ossigeno e metano con l'obiettivo di simulare le condizioni in cui si vorrà applicare l'adsorbimento come tecnica di cattura.

Arefi Pour *et al.*, (2015b), nel loro studio sulla separazione di anidride carbonica e metano, hanno mostrato le potenzialità di adsorbimento di alcune zeoliti sintetiche e naturali. Nello specifico, l'indagine era volta a verificare la selettività dei materiali nei confronti dell'anidride carbonica presente in una miscela gassosa, avente come altri componenti metano ed elio. I test di adsorbimento per tale lavoro sono stati eseguiti a differenti temperature e in un intervallo piuttosto ampio di pressioni (rispettivamente 4°C, 17°C e 37°C e pressioni comprese 1-10 bar). Dai risultati delle curve di adsorbimento viene mostrato come entrambe le zeoliti, 13X e clinoptilolite, mostrino selettività preferenziale verso l'anidride carbonica piuttosto che del metano. Inoltre, dalle forme delle isoterme, Arefi Pour *et al.*, (2015b) hanno potuto concludere che per molecole non polari come il metano, non ci siano forti interazioni con il materiale ed è per questo motivo che l'anidride carbonica subirebbe un adsorbimento preferenziale. Come descritto nella sezione 5.1.1, anche in questo studio risulta evidente il maggior tasso di adsorbimento per basse temperature e alte pressioni. Un ulteriore aspetto che viene sottolineato è la miglior capacità di adsorbimento generata dalla zeolite sintetica, in seguito alla presenza di maggior contenuto di sodio rispetto alla clinoptilolite grezza (Arefi Pour *et al.*, 2015b). Le migliori prestazioni di adsorbimento attribuite alla zeolite sintetica sono anche dovute alle interazioni superficiali con il substrato solido. La zeolite 13X possiede un'elevata area superficiale e un alto volume poroso e questo ne aumenta considerevolmente le capacità di adsorbimento rispetto alla clinoptilolite, che invece ne esibisce valori molto più contenuti (Arefi Pour *et al.*, 2015b).

Aguilar-Armenta *et al.*, (2001a), hanno dimostrato gli effetti che le modifiche per scambio ionico possono avere sull'adsorbimento di alcune molecole gassose su differenti campioni di clinoptilolite. Lo scambio ionico viene eseguito con soluzioni acquose dei principali cationi presenti nella struttura naturale della clinoptilolite, quindi sodio, potassio e calcio. Nell'indagine che espongono, Aguilar-Armenta *et al.*, (2001a), mostrano test di adsorbimento singolo per le molecole di azoto, ossigeno, metano e anidride carbonica. Per tutti i campioni, quindi sia la clinoptilolite grezza che modificata per scambio cationico, l'anidride carbonica mostra adsorbimento preferenziale sul materiale. Tale comportamento, come già spiegato precedentemente, può essere dovuto all'influenza dell'elevato momento quadrupolo della molecola che enfatizza le interazioni con la struttura del materiale (vedere paragrafo 5.1.3). Un'ulteriore osservazione mostrata nello studio è la capacità di alcuni cationi (come il sodio) di ridimensionare le aperture e i canali caratteristici della clinoptilolite di modo da aumentare considerevolmente l'effetto di setaccio molecolare posseduto naturalmente dal materiale. Per tale ragione, le molecole più grandi come il metano e l'azoto, nei campioni a maggior contenuto di sodio, esibiscono difficoltà nell'adsorbimento, enfatizzando invece la selettività per le molecole più piccole come l'anidride carbonica (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a). Per confermare le potenzialità del materiale, Aguilar-Armenta *et al.*, (2001a), hanno anche condotto test di adsorbimento competitivo per alcune coppie di molecole gassose. Sebbene non venga mostrata alcuna difficoltà nel catturare l'anidride carbonica in presenza di molecole di grandi dimensioni come il metano, per i gas con dimensioni molecolari paragonabili (come l'azoto) sono necessari altri approfondimenti (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a).

Lo studio di Karousos *et al.*, (2016), potrebbe essere d'aiuto per comprendere le capacità di separazione dell'anidride carbonica in miscela con l'azoto. Dai test di adsorbimento singolo viene evidenziata una preferenza del materiale nell'interazione con l'anidride carbonica in un vasto intervallo di temperature (-5°C - 130°C). La spiegazione di tale affinità, come per lo studio riportato da Aguilar-Armenta *et al.*, (2001a), è il forte momento quadrupolo che le molecole di anidride carbonica possiedono rispetto all'azoto. Inoltre, la

leggera differenza dimensionale tra i diametri delle molecole potrebbe aver influito sulla diffusione dell'azoto all'interno delle porosità limitandone l'adsorbimento (**Tabella 5.1**).

**Tabella 5.1** Diametri cinetici delle molecole di anidride carbonica e azoto, tabella tratta da Karousos, D. S. *et al.*, (2016), con modifiche.

<i>MOLECOLA</i>	<i>DIAMETRO MOLECOLARE (nm)</i>
$CO_2$	0,33
$N_2$	0,36

Sempre nello stesso studio, Karousos *et al.*, (2016), mostrano alcune osservazioni rispetto ai campioni di clinoptilolite trattata attraverso scambio ionico o altri processi. In particolare, risulta evidente che la clinoptilolite, sfruttata nelle medesime condizioni operative, mostra risultati paragonabili con alcuni campioni trattati per scambio ionico mentre per il campione trattato con lo ione calcio, le prestazioni di adsorbimento vengono nettamente superate (Karousos *et al.*, 2016). La spiegazione delle ottime prestazioni sul campione di clinoptilolite grezza può essere data dell'elevata eterogeneità che il materiale naturalmente possiede, in seguito alla presenza di numerosi cationi all'interno della struttura (Karousos *et al.*, 2016). Infatti, lo scambio cationico di uno ione preferenziale, come nel caso del calcio, ha mostrato un peggioramento nelle prestazioni. La principale motivazione di tale peggioramento è riconducibile al carattere acido che lo ione calcio conferisce alla superficie del materiale, peggiorando le interazioni con la molecola di anidride carbonica (Siriwardane, *et al.*, 2003). In questo modo è possibile andare a selezionare quali cationi potenzialmente migliorano o peggiorano l'efficacia dello scambio ionico sulle prestazioni dell'adsorbimento (Karousos *et al.*, 2016). Inoltre, dato l'ampio intervallo di temperature considerate per lo studio, risulta evidente che la clinoptilolite esibisce prestazioni di adsorbimento preferenziale dell'anidride carbonica fino a temperature di 130°C, rientranti nei parametri definiti nella sezione **Tabella 3.2** per la cattura dei fumi post-combustione.

Come dimostrato da innumerevoli articoli, la clinoptilolite esibisce formidabili prestazioni di adsorbimento dell'anidride carbonica poiché ne presenta elevata selettività e un'ottima capacità di adsorbimento (Ackley, Giese and Yang, 1992; Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Siriwardane, Shen and Fisher, 2003; Siriwardane *et al.*, 2005; Bae *et al.*, 2013; Karousos *et al.*, 2016; Kennedy *et al.*, 2019). Tuttavia, data la scarsità di dati presenti in letteratura, sono necessari altri sforzi per dimostrare l'effettiva capacità di cattura dell'anidride carbonica nelle tipiche condizioni post-combustione.

### 5.3 Rigenerazione del materiale

Quando si discute della potenziale applicabilità di un materiale per applicazioni industriali, è molto importante fare analisi che riguardano la possibilità di una sua rigenerazione per considerarne l'utilizzo in cicli multipli (Regufe *et al.*, 2019). In questo frangente, numerosi articoli propongono lo studio della ripetibilità dei cicli di adsorbimento condotti con alcuni campioni di zeoliti (Kato *et al.*, 2000b). Seppure nella maggior parte dei lavori citati

vengono condotti test di adsorbimento sulle zeoliti sintetiche, è indispensabile fare questo tipo di considerazioni anche per materiali di origine naturale (Tagliabue *et al.*, 2012).

Le principali zeoliti sintetiche a cui fanno riferimento alcuni articoli trovati in letteratura sono la, la 4A, ZSM-5 e la 13X (Hauchhum and Mahanta, 2014; Siriwardane *et al.*, 2005). Le tre tipologie di materiali fanno riferimento a famiglie di zeoliti con dimensioni dei pori differenti. Rispettivamente si hanno zeoliti con pori piccoli (0.30–0.45 nm) per la tipologia A, medi (0.45 – 0.60 nm) per la ZSM-5 e larghi (0.6 – 0.8 nm) per la X (Piumetti and Russo, 2017). Mentre le zeoliti 13X e 4A sono note per gli impieghi come adsorbitori selettivi di molecole in molteplici ambiti ambientali, la zeolite ZSM-5 è comunemente usata per applicazioni catalitiche che mirano a sfruttare la sua capacità di setaccio molecolare per la conversione di alcune sostanze in altre (<http://www.treccani.it/>; Chue *et al.*, 1995; Cavenati, Grande and Rodrigues, 2004; Siriwardane *et al.*, 2001; Hui, Chao and Kot, 2005; Montanari *et al.*, 2011). Il processo industriale che vede maggiormente l'impiego della zeolite ZSM-5 fa riferimento all'industria di lavorazione del petrolio ed, in particolare, al *cracking* catalitico (<http://www.treccani.it/>; Lee *et al.*, 2013; Corma *et al.*, 2017; Emori *et al.*, 2017).

Un primo studio condotto da Hauchhum and Mahanta, (2014), mostra che test di adsorbimento/desorbimento consecutivi su due differenti campioni di zeoliti sintetiche (13X e 4A) portano ad una perdita di capacità del materiale. Il primo ciclo mostra migliori capacità di adsorbimento, mentre i cicli successivi esibiscono una marcata perdita prestazionale. La rigenerazione del materiale è stata eseguita attraverso un aumento di temperatura (fino a 100°C) che sono risultati insufficienti per il recupero totale delle potenzialità del materiale (Hauchhum and Mahanta, 2014).

Uno studio condotto da Siriwardane *et al.*, (2005), mostra alcuni test di adsorbimento eseguiti su differenti campioni di zeoliti sintetiche, tra le quali anche la 13X e la 4A analizzate precedentemente (Hauchhum and Mahanta, 2014). Le analisi condotte includono lo studio del desorbimento dell'anidride carbonica per comprendere le modalità con cui è possibile eseguire la rigenerazione dei materiali impiegati. Il lavoro proposto mostra che la maggior parte dell'anidride carbonica adsorbita sulle zeoliti viene rilasciata dal materiale a temperatura ambiente, mentre una buona aliquota di CO<sub>2</sub> rimane adsorbita sul materiale fino a 120°C (Siriwardane *et al.*, 2005). Come già evidenziato in precedenti lavori, la maggior parte dell'anidride carbonica si adsorbe sul materiale attraverso legami deboli e quindi viene rilasciata senza l'utilizzo di ingenti quantità energetiche (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Bonenfant *et al.*, 2008; Karousos *et al.*, 2016). Tuttavia, per riacquistare la totalità delle prestazioni del materiale per poterlo utilizzare in cicli di lavoro successivi, è necessario allontanare completamente la molecola. Per ottenere il completo desorbimento, considerando quindi anche i composti chimicamente più stabili e resistenti, però sono richieste temperature di trattamento delle zeoliti più alte.

Ulteriori indagini che vengono proposte da Siriwardane *et al.*, (2005), sono relative a cicli di adsorbimento/desorbimento consecutivi. Appare interessante notare che, durante il primo ciclo, la fase di rigenerazione viene eseguita a 120°C. Tale temperatura permette infatti il desorbimento di tutte le specie chimiche stabili che l'anidride carbonica forma in seguito alla formazione di legami chimici più forti con il materiale. La realizzazione del secondo ciclo mostra una diminuzione della capacità di cattura del materiale. La zeolite infatti raggiunge la saturazione per tempi più brevi rispetto al primo ciclo di adsorbimento. Per cicli successivi al secondo non si notano particolari differenze (Siriwardane *et al.*, 2005).

La spiegazione della differenza di prestazioni tra primo ciclo e i successivi è assegnata alla presenza di molecole d'acqua adsorbite durante la prima fase di adsorbimento

(Siriwardane *et al.*, 2005). Infatti, l'adsorbimento di anidride carbonica viene condotto in presenza di vapore acqueo nella corrente inviata sul campione. Durante la prima fase le molecole di acqua non influenzano la capacità di adsorbimento del materiale. Tuttavia, poiché durante la fase di rigenerazione non si toccano temperature tali da permettere la disidratazione, le molecole di acqua presenti nella struttura diminuiscono le capacità di cattura del materiale perché occupano parte dei siti di adsorbimento disponibili. Operando invece rigenerazioni a temperature più alte, fino a 350°C, e ripetendo i test di adsorbimento/desorbimento consecutivi, non si è notata alcuna perdita di prestazione tra primo ciclo e successivi (Siriwardane *et al.*, 2005).



## 6 Spettroscopia Infrarossa

Nel presente capitolo si vuole descrivere una importante tecnica di analisi: la spettroscopia infrarossa. Spesso impiegata come tecnica di caratterizzazione, la spettroscopia infrarossa, è in grado di fornire innumerevoli informazioni di carattere qualitativo e semi-quantitativo sui campioni che si analizzano (Piumetti and Russo, 2017). L'introduzione di questa tecnica nel presente lavoro di tesi è volta ad un migliore studio dell'attività superficiale delle zeoliti nei confronti della molecola di anidride carbonica e, a tal proposito, si ritiene che impiegando la spettroscopia infrarossa si possa capire come migliorare le capacità di cattura del materiale.

La spettroscopia infrarossa permette di avere informazioni su tre differenti livelli:

1. Composizione del campione;
2. Analisi del grado di acidità o basicità dei siti superficiali;
3. Studio *in operando* di specifiche reazioni chimiche.

In base a quanto detto, è possibile caratterizzare un campione tal quale per osservarne le peculiarità, come ad esempio la presenza di alcuni gruppi funzionali che costituiscono la struttura (Piumetti and Russo, 2017). Oppure, attraverso l'uso di opportune molecole sonda, è possibile creare delle interazioni specifiche con il campione che permettono di avere informazioni più dettagliate sulla natura dei siti superficiali presenti sul materiale. Tipiche molecole sonda usate per questo genere di studio sono CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e, in generale, qualunque tipo di sostanza che si intenda far reagire con il campione analizzato. Un esempio, in questo ambito è pratica comune lo studio del grado di acidità o di basicità dei siti superficiali attraverso l'invio di monossido di carbonio e/o ammoniaca (Mino *et al.*, 2019). Inoltre, attraverso le strumentazioni più recenti, è possibile andare a studiare specifiche reazioni chimiche d'interesse, per ottenere informazioni sulle modalità di interazione che si instaurano durante il processo (Piumetti and Russo, 2017). In questo senso, gli strumenti moderni hanno la possibilità di ricreare, nella zona di analisi del campione, le condizioni operative effettive a cui il materiale sarà impiegato in futuro (Larkin and Larkin, 2011).

### 6.1 Aspetti teorici

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica di caratterizzazione che sfrutta l'interazione di una radiazione elettromagnetica con il campione da analizzare (Larkin and Larkin, 2011). In particolare, il campione viene irradiato attraverso una radiazione che appartiene alla regione degli infrarossi. Tale radiazione si manifesta nello spettro elettromagnetico tra la regione dello spettro visibile e del microonde (Piumetti and Russo, 2017). La radiazione infrarossa tipicamente viene suddivisa in tre regioni, ciascuna delle quali restituisce informazioni differenti:

1. IR vicino, caratterizzato da numeri d'onda  $\geq 4000 \text{ cm}^{-1}$ , permette di indagare la transizione energetica degli elettroni esterni;
2. IR medio, caratterizzato da numeri d'onda compresi tra 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , consente di valutare le vibrazioni dei legami chimici costituenti le molecole;
3. IR lontano, caratterizzato da numeri d'onda compresi tra 400 e 50  $\text{cm}^{-1}$ , suggerisce informazioni riguardanti le rotazioni molecolari.

Tuttavia, il campo di indagine che solitamente interessa per le analisi di spettroscopia IR sono caratteristiche del medio IR (Zaharescu and Mocioiu, 2013).

Questa tecnica spettroscopica viene anche definita vibrazionale perché l'analisi è volta allo studio delle vibrazioni molecolari generate dall'assorbimento di una determinata quantità di energia (Dutta, 2017). Il campione viene irradiato da una radiazione infrarossa la quale, una volta assorbita, genera una transizione dell'energia vibrazionale passando da stato energetico fondamentale ad uno stato eccitato (Larkin and Larkin, 2011). In base alla quantità di energia che il campione assorbe, i legami delle molecole subiranno moti vibrazionali caratteristici (Zaharescu and Mocioiu, 2013). Questo concetto permette di distinguere i vari legami chimici presenti nel materiale perché essi vengono associati a differenti assorbimenti energetici, caratterizzati da una specifica frequenza, lunghezza o numero d'onda e da una specifica intensità (Dutta, 2017).

### 6.1.1 Spettro di assorbimento

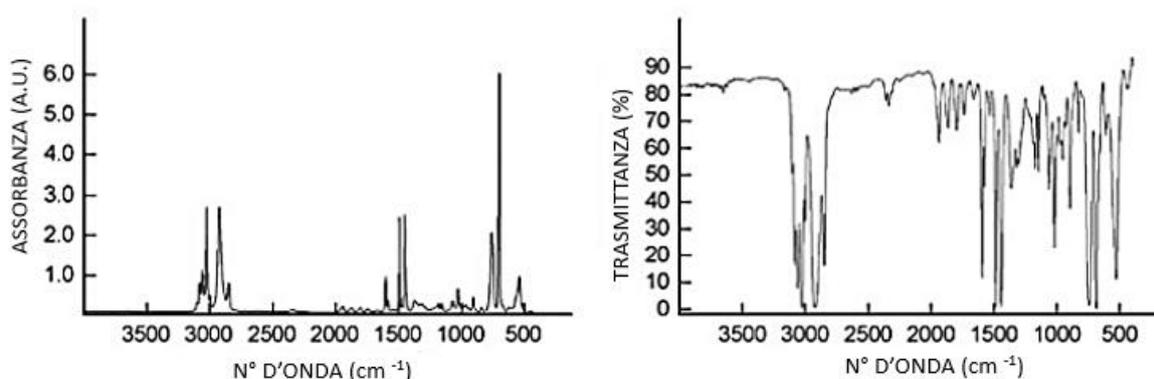
L'energia posseduta dal fascio luminoso incidente ( $I_0$ ) può esibire comportamenti differenti a seconda della tipologia di interazione con il campione. Il fascio luminoso infatti può essere assorbito ( $I_A$ ), trasmesso ( $I_T$ ) o riflesso ( $I_R$ ) dal campione (Valeur and Berberan-Santos, 2012).

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad (6.1)$$

$$I_0 / I_0 = I_R / I_0 + I_T / I_0 + I_A / I_0 \quad (6.2)$$

$$1 = R + T + A \quad (6.3)$$

Le differenti grandezze presenti nell'equazione 6.3 vengono definite rispettivamente riflettanza, trasmittanza e assorbanza. Per mezzo di esse è possibile registrare su di un grafico le informazioni discendenti dall'analisi spettroscopica. Tale grafico viene definito spettro di assorbimento e può essere definito come percentuale di luce assorbita (o trasmessa) dal campione in funzione del numero d'onda (**Figura 6.1**) (Zaharescu and Mocioiu, 2013).



**Figura 6.1** Tipico spettro di assorbimento IR, tratto da Zaharescu, M. and Mocioiu, O. C., (2013), con modifiche.

Il passaggio di una grandezza registrata ad un'altra, nel caso in esame da assorbanza a trasmittanza, è molto semplice (Valeur and Berberan-Santos, 2012). Le due grandezze infatti sono relazionate dalla Legge di Lambert-Beer definita come segue:

$$A = -\log I_T / I_0 = \varepsilon C I \quad (6.4)$$

dove  $\varepsilon$ ,  $C$ , e  $I$  sono rispettivamente il coefficiente di estinzione molare (caratteristico del campione), la concentrazione del campione e  $I$  il cammino ottico percorso dal fascio luminoso (Valeur and Berberan-Santos, 2012).

Lo spettro di assorbimento si presenta come una serie di picchi, ciascuno dei quali rappresenta un assorbimento energetico ad opera di un particolare legame o gruppo funzionale o addirittura rappresentativo delle vibrazioni d'insieme di tutto il campione (Mohamed *et al.*, 2017). In questo senso, lo spettro di assorbimento può essere suddiviso in due regioni caratteristiche. La prima, riconoscibile nella regione con numeri d'onda superiori a  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , viene definita zona dei gruppi funzionali (Larkin and Larkin, 2011). In questa zona vengono rappresentati tutti i picchi di assorbimento caratteristici per i principali gruppi funzionali riconosciuti nel campione. A ciascun gruppo funzionale viene associata una banda di assorbimento che ne permette l'identificazione attraverso un semplice confronto con gli spettri di assorbimento riportati in opportune biblioteche e cataloghi informatici (Pretsch *et al.*, 2009). La seconda regione dello spettro di assorbimento si registra per numeri d'onda inferiori a  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e viene definita regione dell'impronta digitale (McIntosh, 2018). Tale zona è caratteristica per ciascun campione analizzato e suggerisce informazioni riguardanti le vibrazioni molecolari viste nella loro totalità e non considerate singolarmente. Tuttavia, tale porzione dello spettro solitamente è molto complicata da interpretare perché presenta molti picchi di assorbimento ravvicinati e sovrapposti, e pertanto le informazioni che ne conseguono sono difficilmente decifrabili per la caratterizzazione del materiale (McIntosh, 2018).

### 6.1.2 Modalità vibrazionali

Come già accennato nel paragrafo precedente, la spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'analisi delle vibrazioni molecolari. Per meglio interpretare lo spettro di assorbimento però, è necessario fare chiarezza sulle modalità vibrazionali che le molecole possiedono e se, effettivamente, tutte sono registrabili dallo strumento oppure si verificano dei casi in cui non sono riconoscibili dall'analisi condotta (Dutta, 2017).

Prima di capire quali transizioni vibrazionali sono riconoscibili dalla spettroscopia IR è necessario quantificarle e definirle in base alle modalità con cui avvengono (Larkin and Larkin, 2011).

Definito un atomo in una regione dello spazio tridimensionale, esso avrà possibilità di movimento, quindi un numero di gradi di libertà (GDL) totali pari a tre. In altri termini, l'atomo considerato potrà compiere movimento solamente lungo le direzioni che definiscono lo spazio tridimensionale, quindi le tre coordinate  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Nel caso di una molecola costituita da  $n$  atomi, i suoi gradi di libertà totali saranno dunque pari a  $3n$  (Kafle, 2020).

I movimenti che una particella può compiere lungo le tre coordinate spaziali possono essere distinti in tre diverse forme (Larkin and Larkin, 2011). Nello specifico, la particella

può compiere movimenti traslazionali, se si muove parallelamente lungo i tre assi, movimenti rotazionali, se ruota intorno a ciascun asse e movimenti vibrazionali se vengono alterati le proporzioni dei suoi legami chimici. Rispettivamente dunque, la particella ha 3 gradi di libertà traslazionali, 2 o 3 gradi di libertà rotazionali, in dipendenza dalla natura lineare e i rimanenti sono i gradi di libertà vibrazionali (Kafle, 2020).

Per ottenere la quantità dei movimenti vibrazionali compiuti da una molecola dunque è sufficiente fare un piccolo bilancio di tutti i gradi di libertà definiti nel precedente paragrafo (equazioni 6.1 – 6.3) (Larkin and Larkin, 2011).

$$GDL_{TOT} = GDL_{TRAS} + GDL_{ROT} + GDL_{VIB} \quad (6.5)$$

$$GDL_{VIB} = GDL_{TOT} - (GDL_{TRAS} + GDL_{ROT}) \quad (6.6)$$

$$GDL_{VIB} = 3n - (3 + GDL_{ROT}) \quad (6.7)$$

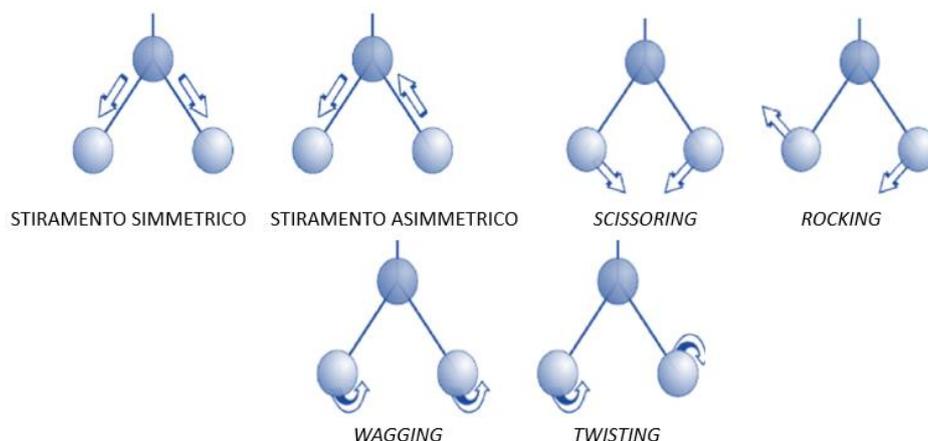
Pertanto, i gradi vibrazionali delle molecole sono pari alle equazioni 6.8 e 6.9 rispettivamente nel caso delle molecole non lineari e lineari (Kafle, 2020).

$$GDL_{VIB (mnl)} = 3n - (3 + 3) \quad (6.8)$$

$$GDL_{VIB (ml)} = 3n - (3 + 2) \quad (6.9)$$

Le relazioni 6.4 e 6.5 vengono definite come modalità vibrazionali fondamentali. Esse stanno ad indicare il numero totale di vibrazioni che una molecola genera, avendo noto il numero di atomi da cui essa è composta (Kafle, 2020).

Una volta definito il numero di vibrazioni fondamentali di una molecola è necessario comprendere quali sono le modalità di vibrazione dei legami chimici. Esistono generalmente due modalità di vibrazione: lo stiramento e la flessione (**Figura 6.2**) (Dutta, 2017). Lo stiramento è quel particolare movimento ritmico che genera un allungamento (o un accorciamento) planare di un legame rispetto alla molecola o ad una porzione di essa (Dutta, 2017). Questa tipologia di vibrazione solitamente è caratteristica per alti numeri d'onda quindi è identificabile nella porzione che si trova sulla sinistra dello spettro di assorbimento, per alti numeri d'onda (Kafle, 2020). La flessione invece indica un movimento che include una variazione dell'angolo di legame rispetto ad un singolo atomo oppure rispetto ad una porzione della molecola. A seconda di come avviene la variazione dell'angolo di legame è possibile ancora distinguere diverse modalità di flessione tra cui: *scissoring*, *rocking*, *twisting* e *wagging* (vedere figura). Tali vibrazioni sono di minor intensità energetica e pertanto si verificano per numeri d'onda più bassi (Kafle, 2020).



**Figura 6.2** Modalità vibrazionali delle molecole, tratta da Mohamed, E. S. *et al.*, (2018), con modifiche

Tuttavia, il numero di gradi di libertà vibrazionali fondamentali non corrisponde a tutte le vibrazioni che effettivamente la spettroscopia IR riesce a rilevare (Kafle, 2020). Esiste infatti una regola di selezione che suggerisce quando una vibrazione molecolare è IR-attiva e quindi rilevabile dal tipo di caratterizzazione spettroscopica in questione (Larkin and Larkin, 2011). Tale regola dice che una vibrazione è IR-attiva solamente se viene generata una differenza di momento di dipolo diversa da zero (Kafle, 2020). In altre parole, se all'interno della molecola, la vibrazione produce una distribuzione di carica non simmetrica, tale vibrazione viene rilevata dalla spettroscopia IR e pertanto verrà registrata nello spettro di assorbimento (Larkin and Larkin, 2011).

Poiché non tutte le molecole sono IR-attive, come conseguenza della non generazione di una differenza del momento di dipolo, la spettroscopia IR possiede dei limiti che possono essere superati indagando il campione con altre tecniche spettroscopiche (ad esempio la spettroscopia Raman). Per tale ragione infatti, spesso le due tecniche spettroscopiche vengono definite complementari, perché una riesce a superare i limiti dell'altra (Hashimoto *et al.*, 2019).

### 6.1.3 Strumentazione

In base al principio di interazione della luce con il campione, la spettroscopia IR si divide in due macrocategorie: spettroscopia in trasmissione/assorbimento e spettroscopia in diffusione. Le tecnologie che si sfruttano maggiormente tuttavia sono quelle che analizzano la quantità di energia trasmessa (o assorbita) dal campione e quindi fanno riferimento a quelle per prime citate (Chalmers, Edwards and Hargreaves, 2012).

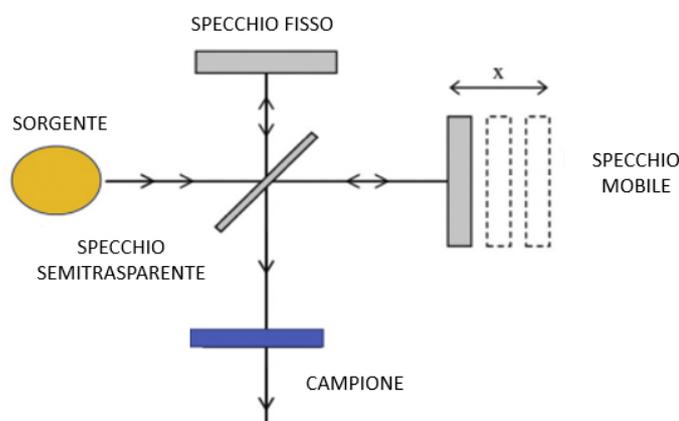
Uno spettrofotometro IR generalmente è costituito da una sorgente, il cui fascio di luce investe il campione, da un monocromatore, la cui funzione è quella di selezionare una specifica lunghezza d'onda e un *chopper*. Quest'ultimo è formato da un sistema ottico a forma di semi-disco ha lo scopo di sdoppiare il raggio di luce, indirizzandolo alternativamente al rivelatore. Il compito del rivelatore quindi è quello di trasmettere l'informazione ottenuta dal campione all'elaboratore che avrà il compito di fornire il risultato dell'analisi in forma di spettro di assorbimento (Kafle, 2020).

Nel corso degli anni ci sono state innumerevoli evoluzioni dal punto di vista strumentale, degli spettrofotometri (Spragg, 2016). Tuttavia, ad oggi il miglior strumento che viene impiegato per le analisi spettroscopiche è sicuramente lo spettrofotometro infrarosso a trasformata di Fourier comunemente denominato FT-IR (**Figura 6.3**) (Spragg, 2016).



**Figura 6.3** Spettrofotometro FT-IR presente nei laboratori di caratterizzazione catalisi ambientale (BLU NOX) - DISAT del Politecnico di Torino

Il componente caratteristico per questa tipologia di spettrofotometro è l'interferometro di Michelson, che consiste in uno strumento che in principio divide il fascio di luce incidente in due raggi distinti ed in seguito, attraverso un sistema di specchi, li riunisce con lo scopo di creare una interferenza (**Figura 6.4**) (Mino *et al.*, 2019).

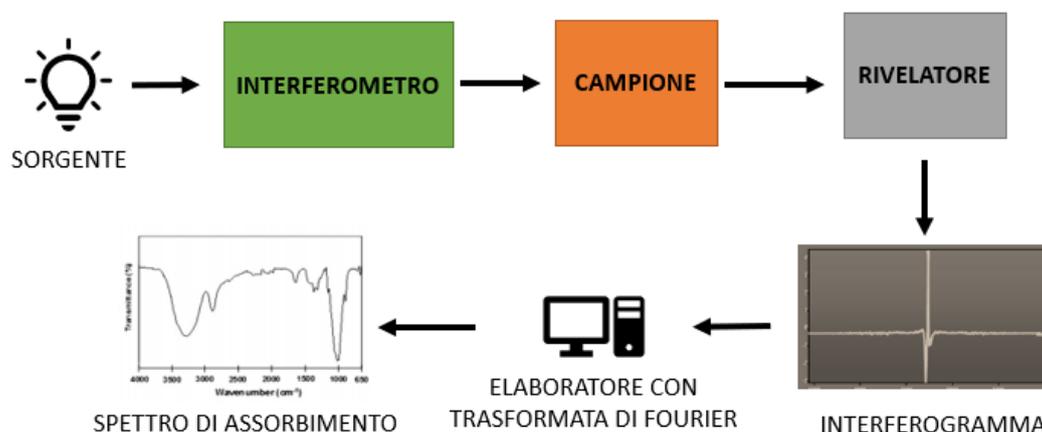


**Figura 6.4** Interferometro di Michelson, tratta da Mino, L. *et al.*, (2019), con modifiche

A differenza dei classici spettrofotometri, lo FT-IR permette di ottenere una scansione di tutte le frequenze che costituiscono la radiazione elettromagnetica incidente permettendo quindi un'analisi molto più rapida (Spragg, 2016). Ulteriori vantaggi della spettrofotometria FT-IR risiedono nella velocità di risposta dello strumento e nella possibilità di eliminare i rumori, intesi come alterazione del segnale di risposta (Piumetti and Russo, 2017). Tali alterazioni derivano dalla natura cristallina del campione, dalla presenza al suo interno di

grani, cristalliti di grandi dimensioni e/o impurezze. Inoltre, l'uso di laser monocromatici all'interno del sistema, permettono di diminuire la possibilità di insorgere di gradienti di temperatura interna al campione, che potrebbero alterare la veridicità dell'analisi eseguita (Piumetti and Russo, 2017).

Nella spettrofotometria FT-IR, la radiazione incidente il campione dipende dal cammino ottico che il fascio luminoso percorre, definito dalla possibilità di alterare le distanze degli specchi che costituiscono l'interferometro. In seguito a questa caratteristica, la risposta dell'analisi spettrofotometrica verrà restituita in un grafico differente da quello descritto nella sezione 6.1.1 (Chalmers *et al.*, 2012). Il nuovo grafico, denominato interferogramma, viene costruito in dipendenza dalla coordinata spaziale che definisce la posizione dello specchio mobile usato per creare l'interferenza. Siccome tale grafico è solitamente di difficile interpretazione, lo spettrofotometro FT-IR è anche caratterizzato da un particolare *software*, che contiene l'algoritmo trasformata di Fourier, in grado di riportare la risposta generata dal rivelatore nella forma classica dello spettro, di modo da rendere più semplice la lettura dell'analisi (**Figura 6.5**) (Chalmers *et al.*, 2012).



**Figura 6.5** Schema funzionamento dello FT-IR, tratta da Mohamed, E. S. *et al.*, (2018), con modifiche

Gli spettrofotometri più moderni permettono di effettuare analisi *in operando* del campione di modo da valutare in tempo reale le possibili reazioni che si succedono sulla superficie del materiale (Piumetti and Russo, 2017). Tale opportunità è concessa grazie all'utilizzo di opportune celle che permettono la riproduzione delle condizioni operative (temperatura, pressione, presenza di particolari specie chimiche) a cui il materiale sarà sottoposto in fase di applicazione (Piumetti and Russo, 2017).

## 6.2 Analisi IR di materiali zeolitici

La spettroscopia infrarossa applicata alle zeoliti può essere straordinariamente d'aiuto per comprendere tutte le proprietà superficiali che caratterizzano questi materiali (Flanigen *et al.*, 1974). Tuttavia, nonostante la spettroscopia IR sia molto versatile per molti campioni, per le zeoliti tal quali si ha difficoltà a comprendere la composizione chimica del materiale.

Data la natura eterogenea degli elementi che le costituiscono, l'interpretazione degli spettri di assorbimento delle zeoliti è molto difficoltosa (Karge and Geidel, 2004). La

presenza di una specifica banda di assorbimento e la sua attribuzione ad un gruppo funzionale risulta alquanto dubbiosa. Il segnale che ne consegue infatti è attribuibile sia agli elementi costituenti la struttura della zeolite, ma anche alla presenza di una impurezza depositatasi in seguito (Karge and Geidel, 2004). Per questa ragione infatti, la spettroscopia IR applicata allo studio delle zeoliti impiega l'uso di molecole sonda, con l'obiettivo di indurre reazioni chimiche per comprendere la natura della superficie del campione (Liu, 2010).

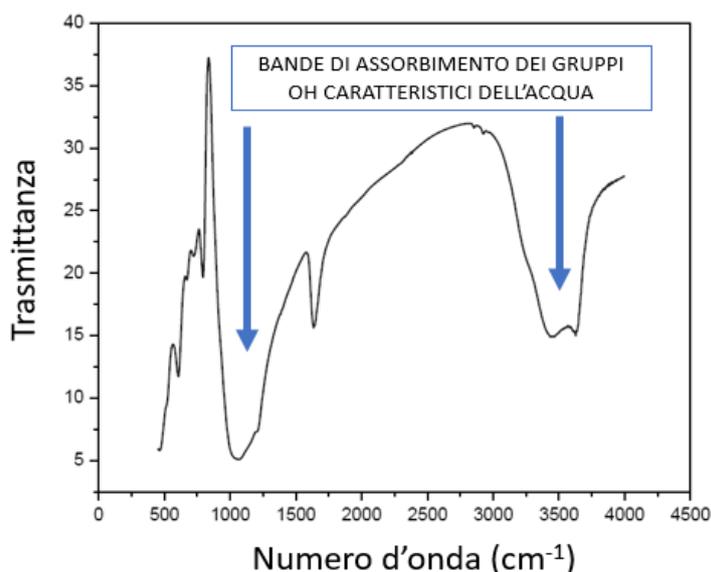
Di seguito verranno riportati alcuni studi disponibili in letteratura che dimostrano le potenzialità della spettroscopia infrarossa applicata alle zeoliti e i risultati che si possono ottenere impiegando le indagini *in operando* su questi materiali (Tian *et al.*, 2006; Sadowska, Góra-Marek and Datka, 2012). Si tenga presente che, i casi studio proposti di seguito vogliono essere d'esempio per aiutare a comprendere le modalità di impiego della spettroscopia IR. In letteratura si è trovato un riscontro molto positivo dell'uso di questa tecnica di caratterizzazione sul materiale ma, essendo una tematica molto ampia, si ritiene inutile darne una descrizione ridondante.

### 6.2.1 Caratterizzazione delle zeoliti

Nello studio riportato da Byrappa and Kumar, (2007), viene mostrata la caratterizzazione delle zeoliti attraverso l'uso della spettroscopia IR. In particolare, vengono riconosciute alcune bande di assorbimento caratteristiche delle zeoliti nella regione del medio IR attribuite alle vibrazioni dei gruppi fondamentali costituenti la struttura delle zeoliti. Senza scendere nel dettaglio del lavoro perché prescinde dagli scopi di questa trattazione, si vogliono mostrare le capacità che la spettroscopia infrarossa possiede nel determinare alcune caratteristiche della struttura delle zeoliti. In particolare, nello studio di Byrappa and Kumar, (2007), vengono mostrate le tipiche vibrazioni strutturali delle zeoliti, distinguendone due classi caratteristiche. Una prima causata dalle vibrazioni dei tetraedri interni, e una seconda relativa ai legami che i tetraedri della struttura formano tra loro. Per quest'ultima categoria si fa riferimento alle vibrazioni causate dalle formazioni secondarie dei tetraedri e dalle aperture porose che derivano dalla loro disposizione (Byrappa and Kumar, 2007). Le due classi di vibrazioni si possono ulteriormente distinguere in vibrazioni simmetriche e asimmetriche.

Il riconoscimento delle differenti categorie di vibrazioni è reso possibile dalle intensità dei rispettivi picchi e dalle forme più o meno ampie (Byrappa and Kumar, 2007). Inoltre, in base agli spostamenti delle bande di assorbimento che si hanno nello spettro, è possibile capire indicativamente la composizione chimica della zeolite analizzata e la presenza di eventuali elementi (come i cationi). Infatti, la presenza di cationi o di legami idrogeno con gruppi di atomi o altre molecole, sono le principali cause di spostamento delle bande di assorbimento (Byrappa and Kumar, 2007).

Ulteriori bande di assorbimento tipiche delle zeoliti si possono riconoscere nella zona di vibrazione tipica dei gruppi ossidrilici, per numeri d'onda appartenenti a  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ . Data la presenza sulla superficie delle zeoliti di numerose molecole d'acqua, questa banda di assorbimento è molto comune, sia nel campo delle vibrazioni di stiramento che per quelle di flessione (Byrappa and Kumar, 2007). La presenza delle ampie bande di assorbimento definite dall'acqua vengono riscontrate anche negli spettri mostrati nello studio di Zendelska *et al.*, (2018), riguardante la caratterizzazione di un campione di clinoptilolite (**Figura 6.6**).



**Figura 6.6** Spettro di assorbimento della clinoptilolite, tratta da Zendelska, A. *et al.*, (2018), con modifiche

Dato l'elevato grado di eterogeneità del materiale, la caratterizzazione specifica della struttura delle zeoliti non è possibile (Karge and Geidel, 2004). Pertanto, per meglio comprendere le caratteristiche superficiali e le modalità di interazione del materiale, la spettroscopia IR è interessante se eseguita attraverso l'invio di opportune molecole sonda che vanno ad interagire con il campione rivelandone le sue peculiarità (Karge and Geidel, 2004).

### 6.2.2 Studio *in operando* di adsorbimento singolo e competitivo

Nel lavoro condotto da Tian *et al.*, (2006), viene proposto l'utilizzo di alcune zeoliti per la rimozione dei composti a base di zolfo da miscele combustibili. In particolare, il lavoro si propone di indagare le modalità di interazione del tiofene con la zeolite NaY, in modo da capire le possibilità di miglioramento delle prestazioni di cattura che il materiale esibisce. Data la presenza di numerosi composti aromatici nelle miscele combustibili, l'articolo propone anche uno studio di adsorbimento competitivo per comprendere se, tali molecole, possano diminuire le prestazioni di cattura esibite dal materiale (Tian *et al.*, 2006).

Per meglio comprendere le interazioni che i composti solforati hanno con il materiale, Tian *et al.*, (2006), propongono l'utilizzo della spettroscopia FT-IR sia sul campione tal quale sia sul campione trattato per scambio cationico con lo ione La<sup>3+</sup>. Per entrambi i campioni vengono eseguite due tipologie di analisi spettroscopiche simulando, in una apposita cella portacampione al quarzo, rispettivamente l'adsorbimento singolo e competitivo di tiofene e benzene (Tian *et al.*, 2006). Tale processo è permesso grazie alla possibilità di inviare sul campione prima una corrente contenente una miscela di tiofene ed inseguito una costituita con benzene.

In relazione agli spettri di assorbimento che ottengono, Tian *et al.*, (2006), riescono a dedurre importanti conclusioni sul tipo di interazione che il tiofene crea sulla zeolite NaY sulla LaNaY ed inoltre, spiegano il perché trattare la zeolite con il catione La<sup>3+</sup> produca un miglioramento nelle prestazioni del materiale (Tian *et al.*, 2006).

In base alla posizione delle bande di assorbimento, dalla presenza di spostamenti rispetto all'asse dei numeri d'onda e in base all'intensità dei picchi, Tian *et al.*, (2006) sono riusciti a definire la forza di interazione della molecola di tiofene con le zeoliti analizzate. Inoltre, con lo studio dell'adsorbimento competitivo del benzene *in operando*, la spettroscopia FT-IR mostra la comparsa (o parziale scomparsa) di alcuni picchi di adsorbimento che in precedenza erano assenti (o presenti). Da questo, Tian *et al.*, (2006) riescono a definire su quale materiale il tiofene si adsorbe in modo preferenziale e quali interazioni generate sono più forti in presenza di composti aromatici. Inoltre, rilevando un sito preferenziale di adsorbimento nel campione trattato per scambio cationico, Tian *et al.*, (2006) riescono a confermare che, la presenza nel materiale dello ione  $\text{La}^{3+}$  effettivamente produce un miglioramento nella cattura delle molecole a base di zolfo nelle miscele in cui sono presenti anche composti aromatici (Tian *et al.*, 2006).

### 6.2.3 Studio di proprietà superficiali con l'uso di molecole sonda

Un esempio di indagine delle zeoliti attraverso l'invio di molecole sonda è stato proposto dallo studio condotto da Sadowska *et al.*, (2012). Nel loro lavoro è stata proposta la caratterizzazione dei siti superficiali di un campione di zeolite ZSM-5 col fine di comprenderne la tipologia, la forza acida, la concentrazione ed inoltre la loro accessibilità in seguito alla modifica delle proprietà tessiturali in seguito a trattamenti di desilicazione (Sadowska, Góra-Marek and Datka, 2012). Lo studio che Sadowska *et al.*, (2012), propongono pertanto è basato sull'invio di alcune molecole sonda, come piridina, monossido di carbonio e pivalonitrile.

Attraverso l'interazione della piridina con i siti superficiali presenti nella ZSM-5 è stato possibile distinguere la presenza di siti acidi di Brønsted o di Lewis. Inoltre, relazionando l'intensità dei picchi di assorbimento con il coefficiente di estinzione molare, è stato possibile quantificare e relazionare tali siti al contenuto di alluminio presente nella struttura. Sempre attraverso l'osservazione delle bande di assorbimento della piridina, è stato possibile comprendere se, con il progredire del trattamento di desilicazione nel materiale, fosse presente una distruzione della struttura con conseguenti cambiamenti nelle porosità (Sadowska, Góra-Marek and Datka, 2012).

Una ulteriore indagine proposta da Sadowska *et al.*, (2012), è lo studio del grado di acidità dei siti presenti in superficie attraverso l'invio del monossido di carbonio. L'osservazione degli spostamenti delle bande di assorbimento del CO sul materiale permette di comprendere l'intensità della forza acida di un sito superficiale: maggiore è lo spostamento della banda e più intensa è la forza acida del sito (Sadowska, Góra-Marek and Datka, 2012).

Infine, per comprendere in maniera più chiara ed esauriente l'accessibilità dei siti, Sadowska *et al.*, (2012), propongono lo studio della spettroscopia IR inviando come molecola sonda il pivalonitrile. Tale molecola è nota perché non riesce a diffondere all'interno delle porosità del materiale rimanendo adsorbita preferenzialmente sui siti superficiali. La presenza di molteplici bande di assorbimento di tale molecole sul materiale ha portato alla conclusione che tutti i siti con cui il composto interagisce sono di tipo superficiale (Sadowska, Góra-Marek and Datka, 2012).

### 6.3 Spettroscopia FT-IR e CO<sub>2</sub>

In relazione all'argomento trattato dal presente lavoro di tesi, la spettroscopia infrarossa si ritiene una valida opportunità di indagine per comprendere le modalità di interazione della molecola di anidride carbonica con la superficie delle zeoliti (Villarreal *et al.*, 2017). Inoltre, osservando in quali siti si ha assorbimento della molecola, è possibile comprendere quali modifiche strutturali apportare al materiale così da ottimizzarne le operazioni di cattura.

Un esempio di studio dell'adsorbimento dell'anidride carbonica condotto con la spettroscopia IR è stato presentato da Villarreal *et al.*, (2017). In tale lavoro, l'analisi spettroscopica ha l'obiettivo di capire l'influenza dei cationi e delle molecole d'acqua presenti in alcuni campioni di mordenite sulla formazione di particolari specie di carbonati. Come riportato in alcuni articoli infatti, la presenza di specie più stabili che occludono i pori diminuisce la capacità di adsorbimento del materiale in seguito all'occupazione dei siti da parte di composti diversi dalla CO<sub>2</sub> (Gallei and Stumpf, 1976).

Dall'analisi spettroscopica si evidenzia la presenza di differenti bande di assorbimento nella regione compresa tra 1710-1600cm<sup>-1</sup>, corrispondenti a diverse specie adsorbite sulla superficie delle zeoliti studiate. Un'ulteriore banda caratteristica, definita per numeri d'onda pari a 1380cm<sup>-1</sup>, fa riferimento alla presenza di anidride carbonica fisisorbita sul materiale (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017). Da queste prime considerazioni riportate risulta chiaro che le modalità con cui l'anidride carbonica si adsorbe sul materiale sono dupplici e sono definibili da bande di assorbimento differenti (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017). La definizione delle diverse specie di carbonati che si formano sulla superficie viene inoltre proposta nel medesimo lavoro, sulla base dell'osservazione dello spostamento dei picchi in seguito all'invio di percentuali differenti di anidride carbonica sul campione (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017).

Lo studio proposto da , Villarreal *et al.*, (2017), viene esteso ai campioni di mordenite attivati a 400°C per meglio comprendere gli effetti che le molecole d'acqua hanno sulla formazione dei carbonati. Gli spettri di assorbimento presentano intensità dei picchi nettamente inferiori per le specie più stabili che erano presenti nei campioni non attivati. Ciò suggerisce che le molecole d'acqua pre-adsorbite sul materiale aumentano considerevolmente la formazione di carbonati. Inoltre, osservando la preferenziale scomparsa di una banda di assorbimento caratteristica di specie di carbonati mono e polidentati, Villarreal *et al.*, (2017), riescono ad associare la molecola di acqua come sito di formazione di tali composti. Lo spettro di assorbimento presentato per il campione calcinato inoltre suggerisce che, l'assenza di acqua sul materiale prima dell'adsorbimento, aumenta la quantità di anidride carbonica fisisorbita sul materiale (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017). Questa considerazione è molto utile perché, prevenire la formazione dei carbonati permette di diminuire la domanda energetica richiesta per effettuare la rigenerazione del materiale (Siriwardane, Shen and Fisher, 2003).

Altre considerazioni che Villarreal *et al.*, (2017), fanno nel loro studio riguardano il desorbimento della CO<sub>2</sub> da un campione di mordenite. In base alla presenza di bande più o meno intense di anidride carbonica fisisorbita sul campione e, a seconda della permanenza di tali bande, in diversi spettri registrati per diverse condizioni di lavoro, è possibile comprendere la velocità del processo di desorbimento e di quali specie chimiche rimangono adese al campione più a lungo (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017).

Ulteriori indagini proposte da Villarreal *et al.*, (2017), fanno riferimento alla tipologia di carbonati che si formano sulla zeolite a seconda delle interazioni che l'anidride carbonica

forma con diversi cationi. A tal proposito, alcuni campioni di mordenite vengono trattati per scambio cationico con diversi ioni (calcio, sodio e potassio) ed in seguito vengono analizzati con la spettroscopia FT-IR (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017). Tali indagini risultano utili anche per capire quale catione potenzialmente riesce a migliorare la capacità di cattura del materiale. Il campione che presenta minor contenuto di CO<sub>2</sub> fisiforbite sembrerebbe essere la mordenite scambiata con lo ione potassio mentre i campioni tratti con sodio e calcio danno risultati interessanti. La spiegazione che Villarreal *et al.*, (2017), presentano è relazionata al potere polarizzante degli ioni e suggeriscono che, lo scambio della mordenite con cationi ad alto potere polarizzante come il calcio, presentano elevata capacità di interazione con la molecola di anidride carbonica tale da consentire una maggior cattura sul materiale (Villarreal, Castillo-Villalón and Ramírez, 2017).

## 7 Agenda 2030: un programma per lo sviluppo sostenibile

L'Agenda 2030 costituisce un programma d'azione realizzato dalle Nazioni Unite, per garantire uno sviluppo sostenibile delle società con pari risorse, metodi e mezzi di raggiungimento ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018). Tale programma si prefigge di raggiungere appunto 17 obiettivi e 169 traguardi, con la speranza di poter eliminare dalla civiltà alcuni limiti che l'uomo ha imposto nel corso dei secoli. Inoltre, per garantire il raggiungimento di tali scopi, nell'Agenda 2030 vengono suggeriti i principali impegni che le nazioni si impongono, per assicurare un risultato positivo del programma entro i prossimi 10 anni ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018).

Il raggiungimento degli obiettivi dichiarati nel programma, comprende diverse sfere d'azione. I 17 obiettivi sono rivolti rispettivamente alla sfera sociale, ambientale ed economica. Queste tre dimensioni vengono definite dal testo dell'Agenda 2030 come **"interconnesse e indivisibili"** e pertanto, per garantire uno sviluppo sostenibile, esse vanno considerate in modo equo e vanno irrobustite parallelamente (**Figura 7.1**) ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018). Inoltre, per poter assicurare l'ottenimento di tali obiettivi entro 10 anni, l'Agenda 2030 rappresenta un patto di Collaborazione Globale nel quale le società più sviluppate si impegnano ad aiutare le realtà più vulnerabili e bisognose, nel raggiungimento di pari diritti ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018).



**Figura 7.1** Schema dell'Agenda 2030, tratta da 'Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', (2018), con modifiche

Le sfide che si presentano nel mondo odierno, che l'Agenda 2030 si prefigge di eliminare in maniera definitiva, sono molteplici. Si fa riferimento alla disuguaglianza, intesa come disparità di genere, differenze di opportunità e di sviluppo di vita, differenza di ricchezza e potere degli stati, per non tralasciare la disparità dei diritti umani e i livelli di alfabetizzazione nel mondo. Altri ostacoli cui si mira l'estirpazione sono la parità di risorse e mezzi per garantire una qualità di vita dignitosa. La possibilità di avere accesso ad acqua potabile, l'estirpazione della fame nel mondo e le problematiche che riguardano i danni alla salute, includendo anche quella riproduttiva. Inoltre, ci si impone di porre un freno alle minacce globali, come le guerre, il terrorismo, i disastri naturali, i problemi ambientali e l'esaurimento delle risorse della terra ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018).

Dalla definizione di sviluppo sostenibile, riportato dall'Enciclopedia Treccani, emerge dunque che il progresso deve permettere il soddisfacimento dei bisogni della generazione attuale, senza negarne la realizzazione di quelli delle generazioni future (<http://www.treccani.it/enciclopedia/sviluppo-sostenibile/>). L'impegno, che l'Agenda 2030 chiede di prendere, non è rivolto unicamente alle realtà politiche e alle sedi dei governi mondiali. Se ogni singola persona sul pianeta avesse la coscienza di abbracciare l'Agenda 2030 durante il percorso della vita, la possibilità che lo sviluppo sostenibile si concretizzi può effettivamente diventare una realtà tangibile ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018).

### *7.1 Correlazione con il presente studio*

Tale lavoro di tesi risulta essere in accordo con gli obiettivi descritti nel testo dell'Agenda 2030. In particolare, l'uso della clinoptilolite su più fronti potrebbe rivelarsi una buona tematica su cui fondare le prossime azioni per il raggiungimento dello sviluppo sostenibile delle società.

Il primo obiettivo, compatibile con questo lavoro di tesi, che si incontra leggendo il testo dell'Agenda 2030 è il numero 3: **“Assicurare la salute e il benessere per tutti e per tutte le età”** ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018). Sebbene di primo impatto non produca una connessione immediata, i traguardi legati a questo punto fanno riferimento ad alcuni possibili impieghi della clinoptilolite. Nel testo, l'obiettivo 3.9 cita testualmente “ridurre sostanzialmente il numero di decessi e malattie provocate da sostanze chimiche pericolose e da contaminazione e inquinamento dell'aria, delle acque e del suolo” ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018).

Proseguendo con la lettura dell'Agenda, un ulteriore obiettivo che concerne l'utilizzo della clinoptilolite fa riferimento al numero 6: **“Garantire a tutti la disponibilità e la gestione dell'acqua e delle strutture igienico-sanitarie”** ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', 2018). In particolare, gli obiettivi 6.1, 6.3 e 6.6 mirano a fornire acqua potabile a tutte le realtà che tutt'oggi ne sono prive, agendo in modo economico e sostenibile. Il testo propone anche di migliorare la qualità dell'acqua, nel rispetto dell'ambiente e riducendo il rilascio di inquinanti e, possibilmente, adottare sistemi di purificazione e risanamento di tutte le aree che sono legate all'acqua come montagne, laghi, mari, fiumi e falde acquifere.

Un ulteriore obiettivo, apparentemente scollegato, fa riferimento al numero 7: **“Assicurare a tutti l'accesso a sistemi di energia economici, affidabili, sostenibili e moderni”** ('Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development',

2018). In particolare, il suggerimento che viene proposto dal testo del programma fa riferimento allo sviluppo di ricerche scientifiche per promuovere la produzione di energia pulita, incoraggiando investimenti economici su tali innovazioni.

L'obiettivo 9 inoltre cita: **“Costruire infrastrutture resilienti e promuovere l'innovazione ed una industrializzazione equa, responsabile e sostenibile”** (‘Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development’, 2018). In particolare, il punto 9.4 propone di migliorare e riconfigurare in modo sostenibile le industrie di modo che risultino più rispettose e compatibili con l'ambiente senza diminuirne l'efficienza per cui vedono la loro presenza nel settore commerciale.

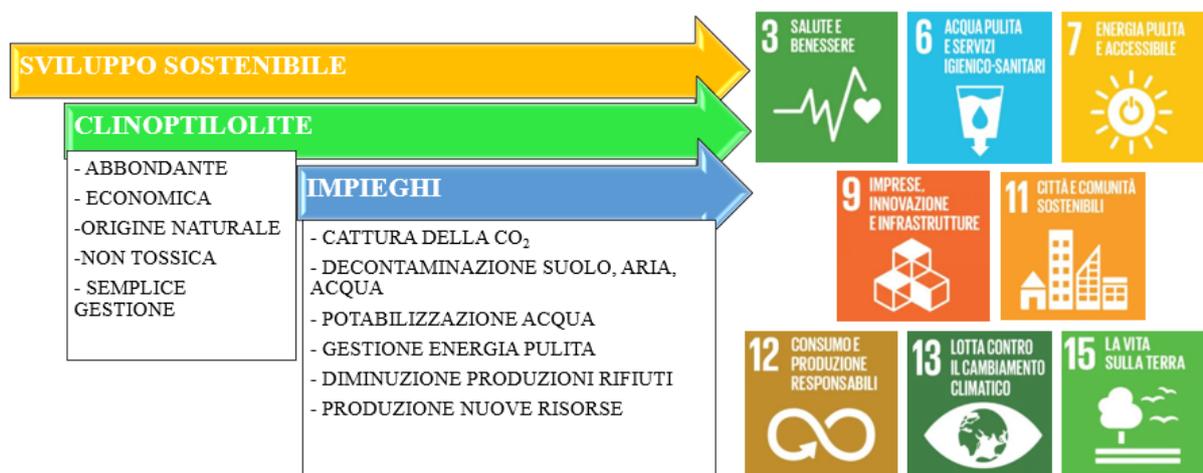
La proposta dell'obiettivo numero 11 sembra del tutto scollegata con il presente lavoro di tesi. Tuttavia, una lettura più attenta permette di includere tale obiettivo in quelli inerenti al presente lavoro. Il testo dell'Agenda cita: **“Rendere le città e gli insediamenti umani incisivi, sicuri, duraturi e sostenibili”**. In particolare, l'obiettivo 11.6 richiede di ridurre l'impatto ambientale negativo pro-capite della città, focalizzando maggiori attenzioni sulle emissioni in atmosfera e sulla gestione dei rifiuti di qualunque genere (‘Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development’, 2018).

Un altro obiettivo attinente alla tematica di questa tesi è il numero 12: **“Garantire modelli sostenibili di produzione e consumo”** (‘Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development’, 2018). In particolare, il punto 12.4 dichiara l'intenzione di voler gestire in modo eco-compatibile la produzione continua di rifiuti chimici e non e implementare delle azioni che ne permettano una riduzione sostanziale in diversi ecosistemi, tra cui quello acquatico, in aria e nel suolo.

Il punto direttamente collegato all'argomentazione trattata in questa tesi viene esposta nell'obiettivo numero 13: **“Promuovere azioni, a tutti i livelli, per combattere il cambiamento climatico”** (‘Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development’, 2018). Nello specifico, la volontà di ridurre i quantitativi di uno dei principali gas effetto serra nell'atmosfera, utilizzando un materiale di origine naturale senza la necessità di trattamenti energetici onerosi e/o l'utilizzo di sostanze chimiche pericolose, rappresenta un possibile mezzo di indagine per impegnarsi a far fronte al problema ambientale.

Proseguendo con il testo, si incontra l'obiettivo numero 15: **“Proteggere, ripristinare e favorire un uso sostenibile dell'ecosistema terrestre, gestire sostenibilmente le foreste, contrastare la desertificazione, arrestare e far retrocedere il degrado del terreno e fermare la perdita di diversità biologica”** (‘Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development’, 2018). In particolare, l'intenzione dell'Agenda è quella di ripristinare interi ecosistemi, tra cui quelli costituiti dalle acque dolci e dai territori contaminati.

La relazione dell'uso della clinoptilolite per il raggiungimento degli obiettivi è dunque volta all'impiego del materiale come mezzo per la riduzione e la cattura di buona parte degli agenti inquinanti che minacciano la salute e il benessere della persona, degli animali e dell'ambiente. Inoltre, l'impiego della clinoptilolite come mezzo di cattura di inquinanti a livello industriale può favorire degli sviluppi scientifici sulla produzione di sistemi ad energia pulita, la diminuzione della produzione di rifiuti e la riconversione di un prodotto di scarto in nuove risorse prontamente utilizzabili. Alcune caratteristiche della clinoptilolite, che la rendono un materiale potenzialmente applicabile per lo sviluppo sostenibile delle società, vengono riportate in **Figura 7.2**.



**Figura 7.2** Impieghi della clinoptilolite per lo sviluppo sostenibile dell'umanità. Immagini tratte da 'Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development', (2018), con modifiche.

In più di una sezione è stato riportato come le zeoliti naturali, ed in particolare la clinoptilolite, rappresentino dei materiali formidabili per questi scopi. A supporto di tali affermazioni subentra la possibilità di impiegare le zeoliti per il raggiungimento di molteplici obiettivi dell'Agenda 2030.

A tal proposito, ancora una volta si ritiene necessario ricordare che la clinoptilolite è stata impiegata in svariati contesti e lo studio della sua applicabilità come materiale adsorbente è largamente versatile. La clinoptilolite è stata impiegata e/o può essere applicata come solido poroso adsorbente di metalli pesanti e ioni tossici dai bacini idrici, come substrato per la cattura di gas e come addolcente delle acque (Blanchard, Maunaye and Martin, 1984; Hernández-Huesca, Díaz and Aguilar-Armenta, 1999; Malekian, Abedi-Koupai and Eslamian, 2011; Kennedy and Tezel, 2018). Inoltre, nuovamente si cita l'uso di alcune forme di clinoptilolite per la bonifica di alcuni terreni contaminati da molteplici scorie radioattive in seguito ad incidenti nucleari catastrofici (Dyer, Las and Zubair, 2000; Prikryl *et al.*, 2001; Kazemian, Modarres and Mobtaker, 2003; Kilincarslan and Akyil, 2005; Cappelletti *et al.*, 2011).

## 8 Conclusioni

Il tema trattato nella presente tesi magistrale fa riferimento al continuo incremento dei livelli di anidride carbonica rilasciati in atmosfera in seguito alle attività svolte dall'uomo. Dal presente studio emerge che, la necessità di utilizzare strategie di cattura di tale gas serra, debbano essere doverose e tempestive per poter permettere alle conseguenze climatiche di rientrare in una visione meno catastrofica.

In questo lavoro di tesi magistrale sono state riportate le principali tecnologie di rimozione dell'anidride carbonica attualmente in uso in ambito industriale. Tuttavia, dall'analisi condotta in letteratura, emerge che le strategie che vengono impiegate possiedono una serie di svantaggi che rendono la cattura dell'anidride carbonica un processo oneroso.

Lo scopo del presente lavoro pertanto mira ad analizzare un materiale innovativo, che è stato proposto per il superamento degli ostacoli conseguenti dalle consolidate tecniche di rimozione. Infatti, le ingenti richieste energetiche per la rigenerazione dei tradizionali solventi impiegati per operare la cattura dell'anidride carbonica, il loro elevato costo e l'elevata quantità richiesta per condurre l'operazione limitano una gestione economica dell'intero processo.

Per far fronte a queste problematiche, dunque si è voluto analizzare la cattura dell'anidride carbonica operata attraverso l'adsorbimento su di un materiale solido poroso. Il materiale deve rispondere a determinate caratteristiche per poter essere impiegato e per essere effettivamente efficiente come strategia di cattura. Per questo studio, l'interesse è stato concentrato sull'analisi della clinoptilolite.

Data l'origine naturale del materiale, l'abbondanza sulla superficie terrestre, il basso costo e la sua non tossicità rispetto alla salute umana e all'ambiente, la clinoptilolite può essere considerata come un materiale promettente per questo tipo di applicazione. Inoltre, altri aspetti che sono stati considerati nello studio fanno riferimento alla compatibilità del materiale con la molecola di anidride carbonica. Come mostrato da più studi, riportati nel capitolo 5, la clinoptilolite mostra una elevata selettività nei confronti della molecola di anidride carbonica, ne esibisce una discreta capacità di adsorbimento, anche in presenza di miscele composte da più sostanze. Inoltre, essendo caratterizzata da un'elevata stabilità termica, la clinoptilolite è un materiale che può essere sottoposto a cicli di rigenerazione senza perdere le sue capacità di adsorbimento. Ulteriori aspetti positivi considerati del materiale sono la resistenza al contatto con le impurezze, che non producono danni alla struttura e non alterano le capacità di adsorbimento del materiale. L'unico ostacolo riscontrato in letteratura è la possibilità di ostruzione dei pori ad opera di molecole che si possono adsorbire sul materiale in modo preferenziale (come l'acqua) o si possono formare in seguito all'adsorbimento dell'anidride carbonica per l'interazione con i cationi presenti nella struttura (come i carbonati).

L'applicabilità del materiale in relazione alle temperature di lavoro tipiche per gli impianti stazionari, risulta parzialmente soddisfacente. In alcuni studi, riportati nel capitolo 5, si vince come le capacità di adsorbimento del materiale siano interessanti per temperature fino a 130°C. Inoltre, viene mostrato come all'aumentare della temperatura le stesse capacità diminuiscano, facendo emergere la preferenziale applicabilità del materiale in condizioni più miti.

L'interesse nell'applicazione della clinoptilolite come mezzo di cattura dell'anidride carbonica è dettato anche dalla possibilità di modificare le caratteristiche tessiturali del materiale attraverso processi non onerosi. La capacità di scambio degli ioni extra-struttura della clinoptilolite apre la possibilità alla realizzazione di un materiale costruito *ad hoc* proprio per la cattura dell'anidride carbonica. Infatti, l'introduzione di opportuni cationi all'interno della struttura della clinoptilolite che ne migliorano le caratteristiche basiche superficiali e le interazioni che possono creare con l'anidride carbonica, rappresentano nuovi fronti su cui impegnare le prossime indagini per migliorare gli aspetti della rimozione della molecola.

Per meglio comprendere la tipologia di interazione della molecola di anidride carbonica con la struttura e i cationi della zeolite, in questo studio è stata mostrata la spettroscopia IR. dopo una breve introduzione sui concetti teorici e sulle potenzialità di applicazione, sono state evidenziate le possibilità di indagine delle zeoliti con l'uso dell'anidride carbonica come molecola sonda da inviare sul materiale. Tale analisi mostra come la formazione di alcuni composti stabili sulla superficie della zeolite (i carbonati) sia inevitabile e, per quanto si cerchi di rimuoverli, ci saranno sempre dei siti cationici di adsorbimento che condurranno alla loro formazione. L'utilità della spettroscopia FT-IR in questo ambito risiede anche nella comprensione di quale catione, sito o molecola presente nella zeolite porti alla formazione di questi specifici composti e se, la loro rimozione produca un beneficio o un danno per la cattura della CO<sub>2</sub>.

La conclusione di questo lavoro propone l'utilizzo della clinoptilolite in molteplici settori ambientali come protagonista per il raggiungimento di alcuni obiettivi dell'Agenda 2030. Tra i 17 obiettivi elencati nell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, l'impiego della clinoptilolite contribuirebbe al raggiungimento di 8 di essi. Essendo la clinoptilolite un materiale di rilevante abbondanza sulla superficie terrestre, non tossico e prontamente disponibile per l'impiego, essa si rivela un minerale sostenibile per numerose applicazioni in campo ambientale. Inoltre, data la sua gestione estremamente semplice e poco onerosa, la clinoptilolite potrebbe essere utilizzata in numerose realtà industriali permettendo così di estendere le potenzialità di impiego in più settori di produzione.

## 9 Lista dei simboli

CO <sub>2</sub>	Anidride Carbonica
N <sub>2</sub>	Azoto
CO	Monossido di Carbonio
H <sub>2</sub>	Idrogeno
H <sub>2</sub> O	Acqua
Si	Silicio
Al	Alluminio
O <sub>2</sub>	Ossigeno
IR	Radiazione infrarossa
FT-IR	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier
UV	Radiazioni ultraviolette
-OH	Gruppo ossidrilico
CEC	Capacità di scambio cationico
CCS	Tecnologie di cattura e stoccaggio della CO <sub>2</sub>
La <sup>3+</sup>	Ione lantanio
Fe <sup>3+</sup>	Ione ferro
K	Potassio
K <sup>+</sup>	Ione potassio
Na	Sodio
Na <sup>+</sup>	Ione sodio
Ca	Calcio
Ca <sup>2+</sup>	Ione calcio
Li <sup>+</sup>	Ione litio
Rb <sup>+</sup>	Ione rubidio
Cs <sup>+</sup>	Ione cesio
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ione ammonio
Sr <sup>2+</sup>	Ione stronzio
Ba <sup>2+</sup>	Ione bario
Pb <sup>2+</sup>	Ione piombo
Ag <sup>+</sup>	Ione argento
Cd <sup>2+</sup>	Ione cadmio
Zn <sup>2+</sup>	Ione zinco

$\text{Cu}^{2+}$	Ione rame
13X	Zeolite sintetica, tipologia X
4A	Zeolite sintetica, tipologia A
ZSM-5	Zeolite sintetica, tipologia ZSM
NaY	Zeolite sintetica, tipologia Y
NaLaY	Zeolite sintetica, tipologia Y
MOF	Composti metallo-organici
LDH	Idrossidi a doppio strato
PSA	Adsorbimento per variazione di pressione
VSA	Adsorbimento per variazione di pressione (pressioni estremamente basse)
TSA	Adsorbimento per variazione di temperatura
EDX	Spettroscopia a dispersione energetica di raggi X
$I_0$	Intensità fascio luminoso incidente
$I_A$	Intensità fascio luminoso assorbito
$I_T$	Intensità fascio luminoso trasmesso
$I_R$	Intensità fascio luminoso riflesso
R	Riflettanza
T	Trasmittanza
A	Assorbanza
$\epsilon$	Coefficiente di estinzione molare di un composto, (L / mol cm)
C	Concentrazione molare di un composto, (mol / L)
I	Cammino ottico percorso dal fascio luminoso (cm)
GDL	Gradi di libertà
$\text{GDL}_{\text{TOT}}$	Gradi di libertà totali
$\text{GDL}_{\text{TRAS}}$	Gradi di libertà traslazionali
$\text{GDL}_{\text{ROT}}$	Gradi di libertà rotazionali
$\text{GDL}_{\text{VIB}}$	Gradi di libertà vibrazionali
n	Numero atomi costituenti una molecola

## 10 Riferimenti bibliografici

25. *Carbon Dioxide* - *Knovel* (no date). Available at: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCFFB0001/cid:kt00C842D1/viewerType:khtml/root\\_slug:25-carbon-dioxide/url\\_slug:carbon-dioxide?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpCFFB0001&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=carbon-dioxide&b-toc-title=Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCFFB0001/cid:kt00C842D1/viewerType:khtml/root_slug:25-carbon-dioxide/url_slug:carbon-dioxide?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpCFFB0001&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=carbon-dioxide&b-toc-title=Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels&page=1&view=collapsed&zoom=1) (Accessed: 18 May 2020).

Ackley, M. W., Giese, R. F. and Yang, R. T. (1992) 'Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations', *Zeolites*. doi: 10.1016/0144-2449(92)90050-Y.

Ackley, M. W., Rege, S. U. and Saxena, H. (2003) 'Application of natural zeolites in the purification and separation of gases', *Microporous and Mesoporous Materials*. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00353-6.

Aguilar-Armenta, G. *et al.* (2001a) 'Adsorption kinetics of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged clinoptilolite', *Journal of Physical Chemistry B*. doi: 10.1021/jp9934331.

Aguilar-Armenta, G. *et al.* (2001b) 'Adsorption Kinetics of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in Cation-Exchanged Clinoptilolite', *Journal of Physical Chemistry B*, 105(7), pp. 1313–1319. doi: 10.1021/jp9934331.

Al-Mamoori, A. *et al.* (2017) 'Carbon Capture and Utilization Update', *Energy Technology*. Wiley-VCH Verlag, pp. 834–849. doi: 10.1002/ente.201600747.

Alsawalha, M. (2019) 'Overview of current and future perspectives of saudi arabian natural clinoptilolite zeolite: A case review', *Journal of Chemistry*. doi: 10.1155/2019/3153471.

Ambrozova, P. *et al.* (2017) 'Synthesis and Modification of Clinoptilolite', *Molecules (Basel, Switzerland)*. doi: 10.3390/molecules22071107.

Angell, C. L. and Howell, M. V. (1969) 'Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. Part V. Carbon dioxide', *Canadian Journal of Chemistry*, 47(20). doi: 10.1139/v69-638.

Arefi Pour, A. *et al.* (2015a) 'Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. doi: 10.1016/j.jngse.2015.08.033.

Arefi Pour, A. *et al.* (2015b) 'Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Elsevier, 26, pp. 1246–1253. doi: 10.1016/j.jngse.2015.08.033.

Bae, T. H. *et al.* (2013) 'Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture', *Energy and Environmental Science*. doi: 10.1039/c2ee23337a.

Bae, Y. S. and Snurr, R. Q. (2011) 'Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture', *Angewandte Chemie - International Edition*. doi: 10.1002/anie.201101891.

Bains, P., Psarras, P. and Wilcox, J. (2017) 'CO<sub>2</sub> capture from the industry sector', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, pp. 146–172. doi:

10.1016/j.pecs.2017.07.001.

Barrer, R. M. (1966) 'Specificity in physical sorption', *Journal of Colloid And Interface Science*, 21(4). doi: 10.1016/0095-8522(66)90007-9.

'Basics of zeolites' (2016) in *Advanced Structured Materials*. doi: 10.1007/978-981-10-1404-8\_2.

Bilici Baskan, M. and Pala, A. (2011) 'Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite', *Desalination*. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.015.

Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. (1984) 'Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites', *Water Research*. doi: 10.1016/0043-1354(84)90124-6.

Bogdanov, B. *et al.* (2009) 'Natural zeolites: clinoptilolite - review', in *International science conference :Economics and society development on the base of knowledge*". Stara Zagora, Bulgaria, pp. 6–11.

Bonenfant, D. *et al.* (2008) 'Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites', *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1), p. 013007. doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013007.

Brandani, F. and Ruthven, D. M. (2004) 'The effect of water on the adsorption of CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on type X zeolites', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(26). doi: 10.1021/ie040183o.

Broach, R. W. *et al.* (2012) 'Zeolites', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/14356007.a28\_475.pub2.

Byrappa, K. and Kumar, B. V. S. (2007) 'Characterization of zeolites by infrared spectroscopy', *Asian Journal of Chemistry*, 19(6).

Calleja, G., Pau, J. and Calles, J. A. (1998) 'Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(6). doi: 10.1021/je9702100.

Cappelletti, P. *et al.* (2011) 'Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites', *Journal of Nuclear Materials*. doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.05.032.

Carmine Colella (2007) '27 NATURAL ZEOLITES AND ENVIRONMENT- Knovel', in, pp. 999–1035. Available at: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpIZVE0002/cid:kt00BZMVI3/viewerType:khtml//root\\_slug:27-natural-zeolites-and-environment/url\\_slug:natural-zeolites-environment?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpIZVE0002&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=nat](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpIZVE0002/cid:kt00BZMVI3/viewerType:khtml//root_slug:27-natural-zeolites-and-environment/url_slug:natural-zeolites-environment?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpIZVE0002&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=nat) (Accessed: 20 April 2020).

Cavenati, S., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E. (2004) 'Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures', *Journal of Chemical and Engineering Data*. doi: 10.1021/je0498917.

Cavenati, S., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E. (2006) 'Separation of CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas', *Chemical Engineering Science*. doi: 10.1016/j.ces.2006.01.023.

Cebucean, D., Cebucean, V. and Ionel, I. (2014) 'CO<sub>2</sub> capture and storage from fossil

fuel power plants’, in *Energy Procedia*. doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.003.

Chalmers, J. M., Edwards, H. G. M. and Hargreaves, M. D. (2012) ‘Vibrational Spectroscopy Techniques: Basics and Instrumentation’, in *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. John Wiley and Sons, pp. 9–44. doi: 10.1002/9781119962328.ch2.

Choi, H. S. and Suh, M. P. (2009) ‘Highly selective CO<sub>2</sub> capture in flexible 3d coordination polymer networks’, *Angewandte Chemie - International Edition*. doi: 10.1002/anie.200902836.

Chue, K. T. *et al.* (1995) ‘Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption’, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. doi: 10.1021/ie00041a020.

Colella, C. and Wise, W. S. (2014) ‘The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals’, *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, pp. 4–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.028>.

Corma, A. *et al.* (2017) ‘Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil’, *Catalysis Science and Technology*. doi: 10.1039/c6cy01886f.

Czarnota, R. *et al.* (2019) ‘Carbon dioxide separation technologies’, *Archives of Mining Sciences*. Polish Academy of Sciences, 64(3), pp. 487–498. doi: 10.24425/ams.2019.129364.

Davison, J. and Thambimuthu, K. (2009) ‘An overview of technologies and costs of carbon dioxide capture in power generation’, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 223(3), pp. 201–212. doi: 10.1243/09576509JPE625.

Dosa, M. *et al.* (2018) ‘Properties of the Clinoptilolite: Characterization and Adsorption Tests with Methylene Blue’, *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 5, pp. 1–10.

Doskocil, E. J. and Davis, R. J. (1999) ‘Spectroscopic characterization and catalytic activity of zeolite X containing occluded alkali species’, *Journal of Catalysis*, 188(2). doi: 10.1006/jcat.1999.2676.

Duc, D. S. (2016) ‘Carbon dioxide capture technologies’, *International Journal of ChemTech Research*, 9(4).

Dutta, A. (2017) ‘Fourier Transform Infrared Spectroscopy’, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*. Elsevier, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.

Dyer, A., Las, T. and Zubair, M. (2000) ‘The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: Studies on leaching from zeolite/cement composites’, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. doi: 10.1023/A:1010632000600.

*Economia circolare: definizione, importanza e vantaggi | Attualità | Parlamento europeo* (no date). Available at: <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi> (Accessed: 5 May 2020).

Emori, E. Y. *et al.* (2017) ‘Catalytic cracking of soybean oil using ZSM5 zeolite’, *Catalysis Today*. doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.052.

FLANIGEN, E. M., KHATAMI, H. and SZYMANSKI, H. A. (1974) ‘Infrared Structural

Studies of Zeolite Frameworks’, in, pp. 201–229. doi: 10.1021/ba-1971-0101.ch016.

Gallei, E. and Stumpf, G. (1976) ‘Infrared spectroscopic studies of the adsorption of carbon dioxide and the coadsorption of carbon dioxide and water on CaY- and NiY-zeolites’, *Journal of Colloid And Interface Science*, 55(2). doi: 10.1016/0021-9797(76)90051-5.

Gardner, T. Q. *et al.* (2002) ‘Transient measurements of adsorption and diffusion in H-ZSM-5 membranes’, *AIChE Journal*, 48(6). doi: 10.1002/aic.690480604.

Gibbins, J. and Chalmers, H. (2010) ‘Chapter 2. Fossil Power Generation with Carbon Capture and Storage (CCS): Policy Development for Technology Deployment’, in *Carbon Capture*. Royal Society of Chemistry, pp. 41–64. doi: 10.1039/9781847559715-00041.

Hashimoto, K. *et al.* (2019) ‘Complementary vibrational spectroscopy’, *Nature Communications*. Nature Publishing Group, 10(1). doi: 10.1038/s41467-019-12442-9.

Hauchhum, L. and Mahanta, P. (2014) ‘CO<sub>2</sub> capture onto zeolite 13X and zeolite 4A by pressure swing adsorption in a fixed bed’, in *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd, pp. 1456–1460. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.1456.

Hay, R. L. and Sheppard, R. A. (2018) ‘6. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview’, in *Natural Zeolites*. De Gruyter, pp. 217–234. doi: 10.1515/9781501509117-008.

Hepburn, C. *et al.* (2019) ‘The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal’, *Nature*. doi: 10.1038/s41586-019-1681-6.

Hernández-Huesca, R., Díaz, L. and Aguilar-Armenta, G. (1999) ‘Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in natural zeolites’, *Separation and Purification Technology*, 15(2). doi: 10.1016/S1383-5866(98)00094-X.

Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005) ‘Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash’, *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.027.

IEA (2019) *IEA webstore. CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2019 Highlights*, IEA. Available at: <https://webstore.iea.org/co2-emissions-from-fuel-combustion-2019-highlights>.

Inglezakis, V. J. *et al.* (2007) ‘Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents’, *Desalination*. doi: 10.1016/j.desal.2006.05.049.

Inglezakis, V. J. and Zorpas, A. A. (2012) *Handbook of natural zeolites, Handbook of Natural Zeolites*. doi: 10.2174/97816080526151120101.

Jahanbakhsh, S. *et al.* (2015) ‘Impact of medicated feed along with clay mineral supplementation on Escherichia coli resistance to antimicrobial agents in pigs after weaning in field conditions’, *Research in Veterinary Science*, 102. doi: 10.1016/j.rvsc.2015.07.014.

Jiang, Z. *et al.* (2010) ‘Turning carbon dioxide into fuel’, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. doi: 10.1098/rsta.2010.0119.

Kacem, M., Pellerano, M. and Delebarre, A. (2015) ‘Pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances’, *Fuel Processing Technology*. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.032.

Kafle, B. P. (2020) ‘Infrared (IR) spectroscopy’, in *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*. Elsevier, pp. 199–243. doi: 10.1016/b978-0-12-

814866-2.00007-5.

Karge, H. G. and Geidel, E. (2004) 'Molecular Sieves - characterization I', *Springer*, 4, pp. 1–540. doi: 10.1007/b94235.

Karousos, D. S. *et al.* (2016) 'A study on natural clinoptilolite for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation', *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. doi: 10.1080/01496395.2015.1085880.

Katoh, M. *et al.* (2000a) 'Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures', *Journal of Colloid and Interface Science*. doi: 10.1006/jcis.2000.6795.

Katoh, M. *et al.* (2000b) 'Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures', *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(1). doi: 10.1006/jcis.2000.6795.

Kazemian, H., Modarres, H. and Mobtaker, H. G. (2003) 'Iranian natural clinoptilolite and its synthetic zeolite P for removal of cerium and thorium from nuclear wastewaters', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. doi: 10.1023/B:JRNC.0000011751.35443.b3.

Kennedy, D. A. *et al.* (2019) 'Cation exchange modification of clinoptilolite – thermodynamic effects on adsorption separations of carbon dioxide, methane, and nitrogen', *Microporous and Mesoporous Materials*. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.08.035.

Kennedy, D. A. and Tezel, F. H. (2018) 'Cation exchange modification of clinoptilolite – Screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen, and carbon dioxide', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier B.V., 262, pp. 235–250. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.11.054.

Kilincarslan, A. and Akyil, S. (2005) 'Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. doi: 10.1007/s10967-005-0750-5.

Lackner, K. S. (2010) 'Chapter 1. Comparative Impacts of Fossil Fuels and Alternative Energy Sources', in *Carbon Capture*. doi: 10.1039/9781847559715-00001.

Larkin, P. and Larkin, P. (2011) 'Chapter 2 – Basic Principles', in *Infrared and Raman Spectroscopy*. doi: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3.

Laspéras, M. *et al.* (1996) 'Cesium oxide encapsulation in faujasite zeolites effect of framework composition on the nature and basicity of intrazeolitic species', *Microporous Materials*, 7(2–3). doi: 10.1016/0927-6513(96)00028-4.

Lee, J. *et al.* (2013) 'Catalytic cracking of C<sub>5</sub> raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: Effect of lanthanum content', *Fuel Processing Technology*. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.10.017.

Leung, D. Y. C., Caramanna, G. and Maroto-Valer, M. M. (2014) 'An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.

Li, H. *et al.* (2009) 'The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.067.

Li, Y., Li, L. and Yu, J. (2017) 'Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry', *Chem*. doi: 10.1016/j.chempr.2017.10.009.

Liu, X. (2010) 'Infrared and raman spectroscopy', in *Zeolite Characterization and*

*Catalysis: A Tutorial*. Springer Netherlands, pp. 197–222. doi: 10.1007/978-1-4020-9678-5\_5.

Lu, A. H. and Hao, G. P. (2013) ‘Porous materials for carbon dioxide capture’, *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section A*. doi: 10.1039/c3ic90003g.

Malekian, R., Abedi-Koupai, J. and Eslamian, S. S. (2011) ‘Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth’, *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.114.

Maqsood, K. *et al.* (2014) ‘Cryogenic carbon dioxide separation from natural gas: A review based on conventional and novel emerging technologies’, *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5). doi: 10.1515/revce-2014-0009.

Marco-Lozar, J. P. *et al.* (2014) ‘Sorbent design for CO<sub>2</sub> capture under different flue gas conditions’, *Carbon*, 72, pp. 125–134. doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.064.

Marler, B. and Gies, H. (2017) ‘Natural and synthetic zeolites’, in *Highlights in Applied Mineralogy*. doi: 10.1515/9783110497342-003.

Martínez, C. and Corma, A. (2013) ‘Zeolites’, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4.

Mastinu, A. *et al.* (2019) ‘Zeolite clinoptilolite: Therapeutic virtues of an ancient mineral’, *Molecules*. doi: 10.3390/molecules24081517.

McCusker, L. B. and Baerlocher, C. (2001) ‘Chapter 3 Zeolite structures’, in, pp. 37–67. doi: 10.1016/s0167-2991(01)80244-5.

McIntosh, J. M. (2018) ‘11. Introduction to Spectroscopy’, in *Organic Chemistry*. De Gruyter, pp. 205–236. doi: 10.1515/9783110565140-011.

Mino, L. *et al.* (2019) ‘Vibrational spectroscopy’, in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*. Elsevier, pp. 457–480. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00024-9.

Mohamed, M. A. *et al.* (2017) ‘Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy’, in *Membrane Characterization*. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.

Montanari, T. *et al.* (2011) ‘CO<sub>2</sub> separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents’, *Energy*. doi: 10.1016/j.energy.2010.10.038.

Mukherjee, A. *et al.* (2019) ‘Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon’, *Journal of Environmental Sciences (China)*. doi: 10.1016/j.jes.2019.03.014.

Mumpton, F. (1960) ‘Clinoptilolite Redefined’, *The American Mineralogist*, 45, pp. 351–369.

Mumpton, F. A. (2019) ‘Natural zeolites’, in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. De Gruyter, pp. 1–18. doi: 10.1111/j.1477-8947.1989.tb00324.x.

Naims, H. (2016) ‘Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective’, *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22). doi: 10.1007/s11356-016-6810-2.

Osmanlioglu, A. E. (2006) ‘Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural

zeolite in Turkey’, *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, 137(1), pp. 332–335. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.013.

Pabalan, R. T. and Bertetti, F. P. (2001) ‘Cation-exchange properties of natural zeolites’, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), pp. 453–517. doi: 10.2138/rmg.2001.45.14.

Palencia-Aguilar, C. I. (2015) ‘Sustainable Agriculture in Mining Regions for Aggregate Production’, in *Procedia Engineering*. doi: 10.1016/j.proeng.2015.06.103.

Pálinkó, I. *et al.* (2013) ‘Zeolites’, in *Springer Handbook of Nanomaterials*. doi: 10.1007/978-3-642-20595-8\_22.

Patel, H. A., Byun, J. and Yavuz, C. T. (2017) ‘Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods’, *ChemSusChem*. doi: 10.1002/cssc.201601545.

Pavelić, S. K. *et al.* (2018) ‘Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo’, *Frontiers in Pharmacology*. doi: 10.3389/fphar.2018.01350.

Pelsmakers, S. and Pelsmakers, S. (2019) ‘Energy supply and demand’, in *The Environmental Design Pocketbook*. RIBA Publishing, pp. 335–362. doi: 10.4324/9780429347573-10.

Pretsch, E., Bühlmann, P. and Badertscher, M. (2009) ‘IR Spectroscopy’, in *Structure Determination of Organic Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–67. doi: 10.1007/978-3-540-93810-1\_7.

Prikryl, J. D. *et al.* (2001) ‘UraniumVI sorption behavior on silicate mineral mixtures’, in *Journal of Contaminant Hydrology*. doi: 10.1016/S0169-7722(00)00153-4.

Qiu, M. *et al.* (2009) ‘Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite’, *Desalination*. Elsevier, 243(1–3), pp. 286–292. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.029.

Regufe, M. J. *et al.* (2019) ‘CO<sub>2</sub> storage on zeolites and other adsorbents’, in *Green Energy and Technology*. Springer Verlag, pp. 359–381. doi: 10.1007/978-981-13-3504-4\_13.

Rinaldi, R. (2012) ‘Le zeoliti e la loro presenza nell’ignimbrite di Orvieto-Bagnoregio’, in, pp. 55–82.

Russo, N., Piumetti, M. and Fino, D. (2014) ‘Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Fuels: A Short Review’, *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*. doi: 10.15379/2408-9834.2014.01.02.03.

Sadowska, K., Góra-Marek, K. and Datka, J. (2012) ‘Hierarchic zeolites studied by IR spectroscopy: Acid properties of zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide’, *Vibrational Spectroscopy*. doi: 10.1016/j.vibspec.2012.09.007.

Sarkar, D. K. (2015) ‘Fuels and Combustion’, in *Thermal Power Plant*. Elsevier, pp. 91–137. doi: 10.1016/b978-0-12-801575-9.00003-2.

Schobert, H. (2010) *Chemistry of fossil fuels and biofuels, Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. doi: 10.1017/CBO9780511844188.

Sharma, S. and Maréchal, F. (2019) ‘Carbon Dioxide Capture From Internal Combustion Engine Exhaust Using Temperature Swing Adsorption’, *Frontiers in Energy Research*. Frontiers Media S.A., 7. doi: 10.3389/fenrg.2019.00143.

Siriwardane, R. V. *et al.* (2001) ‘Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated

carbon', *Energy and Fuels*. doi: 10.1021/ef000241s.

Siriwardane, R. V. *et al.* (2005) 'Adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolites at moderate temperatures', *Energy and Fuels*. doi: 10.1021/ef040059h.

Siriwardane, R. V., Shen, M. S. and Fisher, E. P. (2003) 'Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on natural zeolites', *Energy and Fuels*. doi: 10.1021/ef020135l.

Sjostrom, S. and Krutka, H. (2010) 'Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO<sub>2</sub> capture', *Fuel*. Elsevier Ltd, 89(6), pp. 1298–1306. doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.019.

Songolzadeh, M. *et al.* (2014) 'Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions', *The Scientific World Journal*, 2014. doi: 10.1155/2014/828131.

Spigarelli, B. P. and Kawatra, S. K. (2013) 'Opportunities and challenges in carbon dioxide capture', *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. Elsevier Ltd, pp. 69–87. doi: 10.1016/j.jcou.2013.03.002.

Spragg, R. A. (2016) 'IR spectrometers', in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, pp. 419–427. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00088-1.

Tagliabue, M. *et al.* (2012) 'Regenerability of zeolites as adsorbents for natural gas sweetening: A case-study', *Fuel*, 93. doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.051.

Tian, F. *et al.* (2006) 'The study of thiophene adsorption onto La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy', *Journal of Colloid and Interface Science*. doi: 10.1016/j.jcis.2006.05.017.

Topham, S. *et al.* (no date) 'Carbon Dioxide'. doi: 10.1002/14356007.A05\_165.PUB2.

Tosun, I. (2012) 'Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: Determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models', *International Journal of Environmental Research and Public Health*. doi: 10.3390/ijerph9030970.

'Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development' (2018) in *A New Era in Global Health*. doi: 10.1891/9780826190123.ap02.

Triebe, R. W. and Tezel, F. H. (1995) 'Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves', *Gas Separation and Purification*. doi: 10.1016/0950-4214(95)00017-6.

Tuckett, R. (2019) 'Greenhouse gases', in *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, pp. 362–372. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4.

UNFCCC. Conference of the Parties (COP) (2015) 'Paris agreement 2015', *Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President.*, 21932(December), p. 32. doi: FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1.

Valeur, B. and Berberan-Santos, M. N. (2012) 'Absorption of Ultraviolet, Visible, and Near-Infrared Radiation', in *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 31–51. doi: 10.1002/9783527650002.ch2.

Villarreal, A., Castillo-Villalón, P. and Ramírez, J. (2017) 'Analysis of the interaction of CO<sub>2</sub> with Na, K, and Ca-exchanged mordenite. An infrared spectroscopic study', *Journal of the Mexican Chemical Society*, 61(2). doi: 10.29356/jmcs.v61i2.257.

Wang, Q. *et al.* (2011) 'CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends', *Energy and Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry, pp. 42–55. doi: 10.1039/c0ee00064g.

Wang, Y. *et al.* (2006) 'Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite', *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.002.

Wilberforce, T. *et al.* (2019) 'Outlook of carbon capture technology and challenges', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 657, pp. 56–72. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.424.

Williams, C. D. (2018) 'Application of zeolites to environmental remediation', in *Urban Pollution: Science and Management*. Wiley, pp. 249–258. doi: 10.1002/9781119260493.ch19.

Xu, G. *et al.* (2014) 'An improved CO<sub>2</sub> separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory', *Energies*, 7(5). doi: 10.3390/en7053484.

Yang, H. *et al.* (2008) 'Progress in carbon dioxide separation and capture: A review', *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), pp. 14–27. doi: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.

Zaharescu, M. and Mocioiu, O. C. (2013) 'Infrared spectroscopy', in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer-Verlag Wien, pp. 213–230. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8\_9.

Zanganeh, K. E., Shafeen, A. and Salvador, C. (2009) 'CO<sub>2</sub> Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit', in *Energy Procedia*. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.035.

Zendelska, A. *et al.* (2018) 'CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CLINOPTILOLITE FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WATER RESOURCES', 32.

Zhang, Y., Lu, X. and Ji, X. (2019) 'Carbon Dioxide Capture', in *Deep Eutectic Solvents*. Wiley, pp. 297–319. doi: 10.1002/9783527818488.ch15.

Zhang, Z., Borhani, T. N. G. and El-Naas, M. H. (2018) 'Carbon Capture', in *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*. Elsevier Inc., pp. 997–1016. doi: 10.1016/B978-0-12-813734-5.00056-1.

Zhao, H. *et al.* (2018) 'Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: a review', *Greenhouse Gases: Science and Technology*. doi: 10.1002/ghg.1758.

Zucchetti, M. and Torino, P. (no date) 'I cambiamenti dovuti alle emissioni di origine antropica', pp. 1–13.

Khalilov, E. (2020). APPLICATION OF NATURAL ZEOLITE IN THE TREATMENT OF COVID-19. Science Without Borders. COVID-19: A Global Problem for Modern Civilization. Transactions of the ICSD/IAS H&E. Special Edition. Innsbruck - Baku, SWB.

Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., & Grimes, R. (1988). *Advanced inorganic chemistry* (Vol. 5). New York: Wiley.

Piumetti, Marco, and Russo, Nunzio. *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. CLUT - Politecnico, 2017.

Fuels Exhaust Temperatures, in The Engineering ToolBox, disponibile su [https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d\\_168.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html)

Utilizzi della clinoptilolite, Zeolitalia, disponibile su <https://www.zeolitalia.com/utilizzi.html#/>

Definizione di sviluppo sostenibile, Enciclopedia Treccani, disponibile su <http://www.treccani.it/enciclopedia/sviluppo-sostenibile/>

T. Wang. Global historical CO2 emissions 1758-2018, <https://www.statista.com/statistics/264699/worldwide-co2-emissions/>

Licda Jennifer. The carbon cycle, in I science, <https://profguerra18.wordpress.com/2018/05/02/the-carbon-cycle/>

Polarità delle molecole, immagine anidride carbonica, <http://laboratorioscolastico.altervista.org/>

## 11 Ringraziamenti

Con questi brevi pensieri vorrei ringraziare tutte le persone che mi sono state accanto in questo lungo e complicato percorso universitario.

Vorrei ringraziare prima di tutti il professor Marco Piumetti, il quale mi ha permesso di affrontare in maniera serena la stesura della tesi durante il lockdown. Ci tengo a ringraziarlo per l'estrema disponibilità e gentilezza che ha mostrato nei miei confronti, con la speranza di poter continuare a lavorare sullo stesso progetto durante il dottorato di ricerca, per cui ho presentato la domanda. Inoltre, vorrei ringraziare particolarmente Melodj Dosa. Senza di lei non avrei potuto affrontare tutti i dubbi che mi assillavano durante stesura della tesi. La ringrazio per avermi dedicato il suo tempo, per avermi aiutata con le pratiche, le prime attività di laboratorio e con la risoluzione di qualunque problema io abbia riscontrato. Vorrei ringraziare anche Elahe Davarpanah. Seppur abbiamo lavorato insieme per poco tempo a causa del lockdown, mi è stata accanto nel momento di introduzione allo studio delle zeoliti e nello svolgimento di alcuni test di laboratorio.

Ulteriori ringraziamenti è doveroso porgerli a tutti i miei compagni e compagne di avventura. Un sentito grazie a Lucrezia con cui ho condiviso solamente il primo anno di università. Tesoro mio è stato un anno molto intenso che mi ha permesso di conoscervi e di condividere momenti indimenticabili. Un grazie a Francesca, Alessandra, Riccardo e Albi con i quali ho condiviso momenti indelebili nel corso della triennale. Mille grazie al gruppo con cui ho condiviso gli anni della magistrale, gli abusivi delle 29. In questo caso però vorrei ringraziare in modo speciale Flavia ed Eleonora. Nonostante siano stati anni tremendi, in cui ci sentivamo stanche, stremate dallo studio ed esasperate per la fatica di raggiungere il traguardo, questi ultimi anni di università mi hanno permesso di conoscervi e di legarmi a voi come una vera famiglia. A volte l'università porta amicizie speciali, e voi lo siete.

Un immenso grazie alla mia più cara amica, Chiara. Il suo supporto, la sua vicinanza e i suoi incoraggiamenti sono stati parte integrante di questa scalata alla vittoria. Sei una persona meravigliosa senza la quale la mia vita non avrebbe senso. Non voglio fare a meno della tua presenza nella mia vita, quindi ti perseguiterò per sempre!

Un grazie lo devo a Fabio, parte di un pezzo di vita. Senza di te non so come avrei fatto a superare tutto il percorso universitario. Grazie per esserci sempre stato, in ogni contesto, in ogni situazione, in ogni pensiero, in ogni gesto. Grazie per essermi rimasto accanto anche quando non ho voluto. Purtroppo, non posso elencare tutti i grazie che vorrei dire perché esaurirei la disponibilità per i ringraziamenti. In breve: grazie per essere la mia persona.

Per ultimi, ma non per importanza, vorrei ringraziare i miei genitori. Questo percorso universitario è stato lungo, intenso e duro. Nonostante tutto e tutti voi eravate sempre accanto a me, per incoraggiarmi, consolarmi nei giorni storti e per festeggiare i giorni dritti. Vorrei ringraziarvi perché senza di voi non avrei potuto affrontare l'impegno universitario. Ci tengo a dirvi grazie per avermi sempre appoggiata e mai obbligata a prendere decisioni. Mi avete sempre consigliato cosa fosse giusto o sbagliato nelle situazioni che la vita mi presentava senza mai impormi una scelta, lasciandomi libera. Ci tengo a ringraziarvi perché voi siete i miei veri insegnanti di vita; non esistono scuole o istituzioni che possano insegnarmi i valori meglio di voi. Con questi ringraziamenti vorrei promettervi, con tutte le mie energie, di contraccambiare ciò che mi avete donato fino ad ora. Siete la mia aria, la mia ragione di vita e spero che questo mio traguardo vi renda orgogliosi e fieri della persona che sono oggi.

Infine, non vorrei peccare di arroganza, ma devo dire grazie a me stessa. Grazie alla mia testardaggine e alla mia tenacia, che mi hanno permesso di affrontare sempre le situazioni e i problemi senza mai arrendermi, anche quando tutto sembrava andare storto. Grazie ai miei dubbi e alla poca fiducia in me stessa perché senza di loro, non mi sarei mai spinta oltre per confermare le mie capacità e diventare quella che sono oggi.