

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 catalizzatori sostenibili per
applicazioni ambientali**



Relatore

Prof. Marco Piumetti

Candidato

Giorgio Laurent Crepaldi

Marzo 2021

Sommario

1.	Introduzione	1
1.1	Progetto di tesi	2
2.	Sostenibilità.....	5
2.1	Storia dello Sviluppo Sostenibile	5
2.2	I tre pilastri della sostenibilità	6
2.3	Sostenibilità e chimica verde.....	7
2.4	Economia circolare	9
3.	Inquinanti	11
3.1	Principali inquinanti atmosferici	11
3.1.1	Composti dello zolfo.....	11
3.1.2	Composti dell'azoto	12
3.1.3	Ozono.....	15
3.1.4	Particolato	17
3.1.5	CO e CO ₂	21
3.2	Composti organici volatili (COV)	21
3.2.1	Composti organici volatili biogenici.....	21
3.2.2	Composti organici volatili antropogenici.....	27
3.3	Inquinanti di tipo farmaceutico nelle acque	30
4.	Abbattimento degli inquinanti per via catalitica.....	35
4.1	Zeoliti.....	37
4.2	Abbattimento di composti organici volatili	39
4.2.1	Catalizzatori a base di metallo nobile supportato	40
4.2.2	Catalizzatori a base di ossidi metallici.....	44
4.3	Processi Fenton per l'abbattimento di farmaci nelle acque.....	45
5.	Prove sperimentali	47
5.1	Preparazione, caratterizzazione e test catalitici	47
5.1.1	Sintesi del catalizzatore.....	47
5.1.2	Caratterizzazione dei campioni.....	48
5.1.3	Ossidazione di etilene e propilene	49
5.1.4	Prove Fenton	50
5.2	Risultati e discussione	52
5.2.1	Proprietà chimico fisiche	52
5.2.2	Test catalitici di ossidazione con propilene ed etilene.....	59
5.2.3	Prove Fenton su Acid Orange 7	65
5.2.4	Prove Fenton su farmaci	70
6.	Conclusioni	85

8.	Riferimenti	87
9.	Ringraziamenti	95

1. Introduzione

L'uso di catalizzatori per applicazioni ambientali ha negli ultimi anni avuto uno sviluppo estremamente notevole. Grande importanza sta venendo data al concetto di sostenibilità, in quanto essendo la catalisi un fenomeno di cui non possiamo fare a meno, è necessario trovare catalizzatori che siano i più sostenibili possibile.

I catalizzatori più utilizzati e più attivi sono a base di metalli nobili, ma questi presentano delle problematiche. I metalli preziosi sono per definizione di scarsa abbondanza, estremamente costosi e suscettibili a problemi politici legati alle zone di estrazione (Ludwig and Schindler, 2017). Nel 2011 la *British Geological Society* ha stilato una classifica dei metalli a rischio di interruzione di rifornimento. I metalli del gruppo del platino, contenenti tra questi il palladio, sono classificati tra quelli a rischio più alto (Ludwig and Schindler, 2017). Platino e palladio sono tra i metalli più utilizzati in catalisi in quanto presentano un'attività nelle reazioni di ossidazione e riduzione estremamente elevata, avendo la capacità di ossidare molecole quali metanolo a temperature inferiori ai 100°C (Jabłońska *et al.*, 2015). Oltre all'elevato costo del materiale in sé, il processo di estrazione di platino è estremamente impattante in termini di produzione di CO₂ e consumo di combustibili fossili. Per esempio, un'oncia di platino puro richiede la lavorazione di un quantitativo compreso tra le 10 e le 40 tonnellate di minerale grezzo, il quale è estratto a profondità che raggiungono i 2 km sotto la superficie terrestre (Ludwig and Schindler, 2017). I metalli del gruppo del platino sono estratti per la quasi totalità, oltre l'80%, in Sudafrica, generando problemi ambientali e sociali (Thethwayo, 2018). L'estrazione di tali minerali porta alcune Compagnie ad emettere quantitativi di gas serra pari a decine di milioni di tonnellate annue (Mudd and Glaister, 2009). Inoltre, è stato evidenziato come lo sviluppo di tecniche di recupero energetiche non siano sufficienti a compensare la formazione di tali gas (Mudd and Glaister, 2009).

A seguito di quanto discusso, l'attenzione dei ricercatori è volta allo sviluppo di catalizzatori a base di metalli abbondanti nella crosta terrestre, i cosiddetti metalli base. I principali sono i metalli di transizione della prima riga, tra cui ferro, titanio, vanadio, cromo, manganese, cobalto, rame e nichel (Ludwig and Schindler, 2017). Molti di questi metalli sono già stati studiati in catalizzatori a base di ossidi misti, ottenendo risultati soddisfacenti (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). Sono presenti sfide relative alla stabilità e alla selettività di tali catalizzatori sostenibili, in quanto i metalli di transizione sono più suscettibili alle condizioni di ossidazione. Inoltre, la differenza principale di reattività consiste nel doppio trasferimento di elettroni nei metalli nobili che invece risulta essere singolo per i metalli base (Ludwig and Schindler, 2017). Un importante ruolo in catalisi è svolto anche dal supporto e dal modo con il quale interagisce con la fase attiva. La ricerca di supporti con le giuste proprietà è estremamente importante e può determinare l'abbassamento delle temperature di conversione pari al 50% di oltre 100°C (Jabłońska *et al.*, 2015).

Tra i vari tipi di supporti possibili una grande attenzione sta venendo rivolta alle zeoliti, i quali sono allumino silicati con strutture estremamente ordinate. Esistono un grandissimo numero di zeoliti, sia naturali sia di derivazione sintetica, che presenta le più disparate strutture molecolari (Martin, 2018). Le zeoliti naturali si formano nelle cavità di rocce basaltiche vulcaniche e racchiudono al loro interno un grandissimo numero di impurezze, principalmente cationi metallici (Newsam, 1986). Questi possono essere scambiati per ottenere l'intrappolamento di ioni di interesse tecnologico quali gli ioni ferro. Le zeoliti presentano inoltre un grande quantitativo di siti acidi superficiali, oltre ad avere una struttura estremamente ordinata che le rende degli ottimi materiali adsorbenti (Martin, 2018). Tra le zeoliti naturali

risulta di particolare interesse la clinoptilolite, che è già largamente utilizzata come materiale per il lento rilascio di fertilizzanti nell'agricoltura (Dosa *et al.*, 2018). La clinoptilolite è inoltre già utilizzata in applicazioni ambientali a causa della sua grande capacità adsorbente. Tra queste assume grande importanza nel trattamento delle acque per la rimozione sia di composti organici sia di metalli (Dosa *et al.*, 2019).

Le applicazioni ambientali più importanti, trattate nella seguente tesi, consistono nell'abbattimento di composti organici volatili e il contenimento delle emissioni di inquinanti emergenti.

I composti organici volatili (*COV*) sono un'ampia classe di molecole che presentano determinate caratteristiche fisiche. In particolare la tensione di vapore a 0°C deve essere compresa tra 0 mmHg e 760 mmHg (Piumetti and Russo, 2017). Decine di migliaia di composti organici rientrano nella classificazione dei *COV*, tra i quali sono presenti anche sostanze molto tossiche per l'uomo (Aranzabal *et al.*, 2011). Questi si formano sia per via antropogenica sia per via biogenica e contribuiscono attivamente alla formazione di ozono nella troposfera (De Visscher, 2013). I *COV* più pericolosi per l'uomo sono quelli alogenati, in particolare i clorurati. Questi sono ampiamente utilizzati come solventi, sgrassatori e prodotti intermedi in lavorazioni industriali (Huang *et al.*, 2014). Sono stabili per lungo tempo in atmosfera e vengono assimilati dall'uomo tramite vari modi tra cui l'inalazione diretta, l'ingestione di sostanze contaminate e il contatto con la pelle. Sono ritenuti cancerogeni e il loro abbattimento è di fondamentale importanza per la salute umana (Huang *et al.*, 2014).

Tra gli inquinanti emergenti sono presenti i farmaci nelle acque. La loro presenza è dovuta al grande utilizzo di tali molecole a seguito del loro effetto benefico e di conseguenza limitarne l'uso non è possibile. Tuttavia, la presenza di farmaci nell'acqua ha effetti avversi sull'ecosistema e sulla salute umana, di conseguenza è necessario limitare la loro presenza (Coutu *et al.*, 2012). I metaboliti di tali inquinanti possono essere ancora più pericolosi della molecola base essendo degli agenti endocrini, ponendo un limite all'utilizzo del riciclo dell'acqua (Khalaf *et al.*, 2020).

La concentrazione di questi inquinanti al giorno d'oggi è molto bassa, variando tra i ng/dm^3 e i $\mu\text{g/dm}^3$, originando il fenomeno del "micro inquinamento". Per via della bassa concentrazione il loro rilevamento e abbattimento negli impianti di trattamento delle acque è difficoltoso in quanto sono studiati per concentrazioni molto maggiori (Stefania Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018). Inoltre, la stabilità di tali composti in acqua è molto elevata, rendendoli capaci di diffondere per lunghe distanze e inquinare zone lontane dalle città, luoghi principali dove si registra il maggior quantitativo di tali sostanze (July *et al.*, 2011).

1.1 Progetto di tesi

La tesi è volta all'ottenimento di un catalizzatore sostenibile ed efficace per applicazioni ambientali, quali la rimozione di composti organici volatili e l'abbattimento di farmaci nelle acque tramite processo di tipo Fenton.

Una prima parte, di natura bibliografica, approfondisce il concetto di sostenibilità e come questo sia diventato di notevole importanza per la progettazione di un processo. La sostenibilità può essere riassunta nella semplice frase "*capacità di soddisfare i bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità alle generazioni future di soddisfare i propri*". Successivamente sono passati in rassegna i principali inquinanti atmosferici e lo stato degli inquinanti emergenti, in particolar modo i farmaci nelle acque, che si riscontrano più comunemente dalle analisi ambientali delle più disparate regioni del mondo. Infine, si dà una panoramica sullo stato dell'arte nell'abbattimento dei *COV* per via catalitica, dove sono

impiegati numerosi catalizzatori a base di metalli nobili e ossidi metallici immobilizzati sui più disparati supporti.

La fase sperimentale prevede lo studio di due catalizzatori. Essi sono a base di una zeolite naturale, la clinoptilolite, usata per supportare ferro in diversi stati di ossidazione. Il primo campione possiede Fe^{3+} al 3% in massa, mentre il secondo Fe^{2+} , sempre al 3% in massa. La deposizione di ferro è stata effettuata tramite la tecnica di scambio ionico, andando a sostituire i metalli naturalmente presenti nel materiale. La scelta di questo catalizzatore è stata adottata in quanto la clinoptilolite è un materiale sostenibile e privo di rischi per l'uomo e il ferro può essere ottenuto tramite processi di recupero dai fiumi, nel quale è presente (Krachler, Jirsa and Ayromlou, 2005). Di conseguenza il materiale rientra ottimamente nei parametri di sostenibilità.

Le prove di ossidazione di *COV* sono state effettuate valutando la conversione di due molecole sonda, etilene e propilene, in un reattore tubolare a flusso continuo. Il catalizzatore è stato posto all'interno supportato da lana di quarzo. Le prove sono state condotte ad una concentrazione di inquinante pari a 500 ppm, diluite in azoto al 10% di ossigeno. Una fase preliminare dello studio è servita per individuare il miglior tipo di pretrattamento, valutato su tre cicli catalitici consecutivi. La scelta del migliore è stata effettuata valutando la conversione del primo ciclo e la stabilità dei cicli successivi. Una volta individuato tale pretrattamento sono state effettuate le prove su ogni campione, confrontandole infine con la clinoptilolite lavata per avere un confronto. Infine, si è studiata la stabilità dei campioni con cicli catalitici a lunga durata, impostando la temperatura corrispondente ad una conversione del 90% e mantenendola per 4 ore.

Le prove di abbattimento di farmaci sono state eseguite tramite processo di tipo Fenton, in presenza di acido ascorbico e acqua ossigenata. La concentrazione di molecola obiettivo è stata valutata tramite spettrofotometria UV-Vis, utilizzando le rispettive rette di taratura. Inizialmente è stata valutata la reazione usando Acid Orange, una molecola che simula efficacemente le caratteristiche degli inquinanti organici in ambienti acquosi. Successivamente si è passati alle prove di abbattimento di tre farmaci molto comuni: amoxicillina, ibuprofene e paracetamolo. Le reazioni sono state condotte a temperatura e pressione ambiente per simulare nel modo migliore quanto accade in un'applicazione naturale.

2. Sostenibilità

La sostenibilità nelle scienze ambientali ed economiche è una condizione di sviluppo in grado di assicurare il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri (Treccani, il portale del sapere, 2008).

A seguito di tale definizione si può osservare come un ecosistema in equilibrio sia implicitamente sostenibile, in quanto esso ha la capacità di permanere quasi immutato, senza considerare l'evoluzione naturale che avviene in intervalli temporali grandissimi, nel tempo. La sostenibilità va a essere perturbata quando è instaurata una correlazione con un altro sistema complesso, ad esempio quello antropologico. Tale interazione può portare a relazioni non lineari, ossia alterazioni irreversibili che si instaurano quando il sistema ambiente è sfruttato con una velocità superiore alla sua capacità di rigenerarsi. Un classico esempio di questo fatto è il consumo di risorse fossili, che impiegano milioni di anni per potersi rigenerare, portando il loro sfruttamento a non essere sostenibile.

La sostenibilità è un concetto applicabile a un'infinità di campi di ricerca, che spaziano dall'energia con lo studio delle sue fonti primarie o rinnovabili, allo studio dei sistemi di conversione energetica e relativa efficienza nell'industria, nell'estrazione mineraria e nell'agricoltura, fino allo sfruttamento dell'acqua come risorsa e il trattamento delle acque reflue. L'invito alla "Ottava Conferenza sullo Sviluppo Sostenibile di Sistemi energetici, acquosi e ambientali" tenuta a Dubrovnik dal 22 al 27 settembre 2013 cita 66 aree di ricerca nelle quali il concetto di sostenibilità gioca un ruolo centrale (Duić, 2015).

Lo sviluppo sostenibile è un tema fortemente dibattuto, in particolare negli ultimi venti anni, ma il progresso della società in tale direzione è molto lento. È fondamentale poter definire dei criteri fondanti per poter progettare un processo sostenibile: rigore, rilevanza, aspetti normativi e dinamica (Baumgartner, 2011). La progettazione di un processo sostenibile ha come obiettivo principale il rispetto della qualità della vita delle persone sul pianeta nei limiti del sistema ecologico in cui esso vivono, a prescindere dal tipo di produzione da ottenere; tale concetto indica una grande dinamicità della sostenibilità, con obiettivi variabili nel tempo in prospettiva di uno scopo a lungo termine. Un esempio di esso sono i limiti sempre più stringenti nelle emissioni di gas di scarico degli autoveicoli con variazioni di ordini di grandezza nelle emissioni permesse, espresse in grammi di inquinante al km, in un arco di vent'anni (Piumetti and Russo, 2017). Un aspetto critico consiste nella rigorosità dello studio di un progetto sostenibile per poter garantire riproducibilità e intima comprensione del processo in esame: il concetto stesso di sostenibilità implica una grande interconnessione tra più disparati campi di ricerca, con connessioni a diversi gradi di complessità tra le discipline

2.1 Storia dello Sviluppo Sostenibile

Dall'inizio del secondo dopoguerra in poi, le aspirazioni e preoccupazioni delle persone nel mondo sono state raggruppate in quattro principali aspetti: pace, libertà, sviluppo e ambiente; le ultime due sono centrali nel concetto di sostenibilità. Nel 1982 l'Assemblea generale delle Nazioni Unite ha creato la Commissione Globale sull'Ambiente e lo Sviluppo, che pubblicò il suo report "*Our Common Future*" nel 1987. Tale Commissione fu ribattezzata *Brundtland Commission* in quanto era presieduta dall'allora Primo Ministro della Norvegia Gro Harlem Brundtland, la quale pose al centro il tema ambientale in quanto di fondamentale importanza

per l'uomo e non prescindibile dall'attività umana stessa che ha come obiettivo costante lo sviluppo. Di conseguenza la Commissione tratta Ambiente e Sviluppo come un tutt'uno.

Nel 2002 si è tenuto il “*World Summit on Sustainable Development*” a Johannesburg, Sudafrica durante il quale la Commissione è stata riconfermata e sono stati definiti i tre pilastri della sostenibilità (Kates, Parris and Leiserowitz, 2016).

2.2 I tre pilastri della sostenibilità

Durante le prime fasi dello sviluppo sostenibile sono stati evidenziati tre particolari idee di cosa dovesse essere messo al centro dell'attenzione: le persone, l'economia e la società. Questo però all'inizio portò a uno sbilanciamento tra “solo sostenibile” e “massimo sviluppo” senza vedere le due parti come intimamente collegate; inoltre la scala temporale della progettazione sostenibile era molto diversa da quella attuale, valutando soltanto gli effetti sulla generazione successiva e non sul futuro remoto (Kates, Parris and Leiserowitz, 2016).

La Conferenza del 2002 ha definito i tre concetti chiave da sviluppare, che intersecati tra di loro formano il concetto di sostenibilità: sviluppo economico, sviluppo sociale e protezione dell'ambiente come riportato nella figura 1.1.

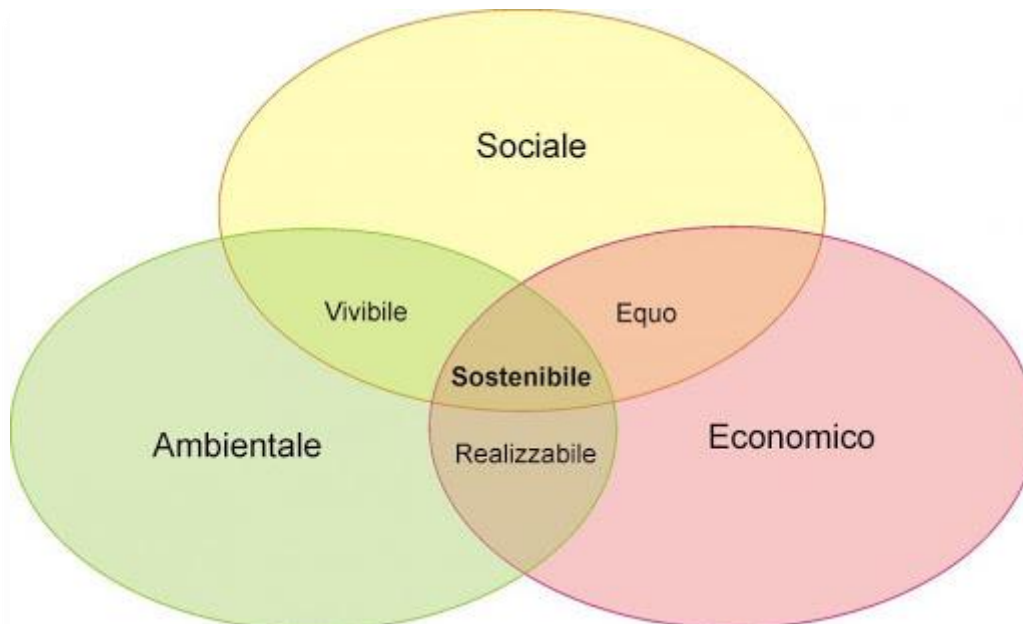


Figura 2.1. I tre pilastri della sostenibilità tratto da (Barile, Saviano and Iandolo, 2015) con modifiche

- Sviluppo economico: questo aspetto è il più problematico di tutti in quanto l'etica economica è fortemente influenzata dall'opinione politica in quanto va anche a influire sui posti di lavoro. Consiste anche nello stimolare le imprese a aderire a criteri di sostenibilità più stringenti rispetto a quelli normalmente previsti dalla legislazione. Lo sviluppo economico non riguarda soltanto le grandi imprese ma anche i singoli cittadini, in quanto è necessario poter consentire uno stile di vita egualmente dignitoso rispetto a quello attuale ma al contempo sostenibile.
- Sviluppo sociale: la valutazione della sostenibilità sociale presenta molteplici facciate; principalmente riguarda la legislatura sulla protezione della salute umana

da inquinamento e sfruttamento. Nei paesi industrializzati questo aspetto è molto presente in quanto il benessere del singolo è un tema centrale dei diritti umani, ma in molti luoghi del mondo la sicurezza e l'accesso alle risorse base sono un aspetto cruciale. L'elemento finale è l'istruzione: istruire le persone ad uno stile di vita sostenibile è il modo più corretto per garantire una sensibilizzazione sempre più profonda nelle generazioni future.

- Protezione dell'ambiente: ogni singolo cittadino è a conoscenza dei mezzi di protezione dell'ambiente che nel piccolo si possono attuare, quali l'utilizzo dei mezzi pubblici anziché privati, il riciclaggio, la riduzione del consumo di energia e molto altro. Le imprese sono regolate dalla legislatura in modo tale da rientrare in parametri minimi di protezione ambientale. Negli ultimi anni questo pilastro è divenuto il più dibattuto dall'opinione pubblica, con movimenti e manifestazioni in tutto il mondo da parte di attivisti.

Un'attenta analisi storica dell'origine dei tre pilastri (Barbier, 1987) mostra come questi concetti non hanno una interpretazione univoca e nemmeno un'origine ben definita. Alcuni autori considerano i tre aspetti separati tra di loro, altri invece li considerano piccole differenze dello stesso concetto e questo ha portato più scuole di pensiero diverso a convergere tutte sotto il concetto di "sostenibilità" generando la più grande fonte di confusione e incomprensione sull'argomento. Una conseguenza di questa mancanza di rigore nelle basi teoriche porta ad una grande difficoltà a quantificare il livello di sostenibilità di un dato processo, nonostante siano definiti degli indicatori qualitativi di sostenibilità. Alternativamente si può considerare la sostenibilità come un insieme di fattori valutabili da molteplici criteri grazie a tecniche matematiche come il metodo del *multi criteria decision making* (MCDM) (Khoshnava *et al.*, 2018). La MCDM è stata utilizzata sin dagli anni '70 ed è studiata per impostare e risolvere problemi caratterizzati da molti criteri permettendo di valutare ad esempio la "performance ambientale" da una moltitudine di fattori; questo la porta ad essere uno strumento estensivamente utilizzata per la valutazione della sostenibilità.

2.3 Sostenibilità e chimica verde

Dalle prime comparse in letteratura in poi, l'utilizzo delle parole "sostenibilità" e "chimica verde" è divenuto sempre più diffuso arrivando a toccare un vastissimo numero di campi di ricerca. Il principale obiettivo della chimica verde è fornire una valida soluzione alla progettazione da zero di un processo chimico, considerando primariamente la sicurezza, il controllo dell'inquinamento, la minimizzazione dei rifiuti e l'ottimizzazione dell'energia.

Un ruolo centrale in questo lo ha la catalisi. Importanti tentativi sono diretti all'ottimale sviluppo di tecniche catalitiche utilizzando composti più economici e sicuri rispetto a quelli solitamente utilizzati, con un forte incentivo all'utilizzo di catalizzatori eterogenei che permettono un più facile recupero e riutilizzo dello stesso (Vaccaro, 2016). Ogni chimico che lavora nella catalisi fornisce un grosso contributo alla chimica verde in quanto l'obiettivo stesso dello sviluppo di un processo catalitico, ricercando materiali che forniscano un'alta attività e durabilità, condizioni operative meno critiche quindi con minor consumo di energia e ridotta tossicità è perfettamente in linea con la chimica verde (Morales Gonzalez, 2017). La catalisi sicuramente contribuisce positivamente a molti di questi aspetti. Il catalizzatore, oltre a rendere più sostenibile un processo (si pensi alle temperature che si abbassano notevolmente rispetto ai processi non catalizzati) deve essere anch'esso sostenibile. I classici catalizzatori di ossidazione ad esempio contengono metalli nobili (Piumetti and Russo, 2017) che sono molto costosi, andando a collidere con il fondamentale pilastro della sostenibilità economica. Inoltre il

processo di estrazione e lavorazione ad esempio del platino è fortemente inquinante in quanto porta alla produzione di diossine (Jordaan *et al.*, 2007). Per tale motivo sono stati ricercati dei catalizzatori aventi un impatto minore, principalmente a base di ossidi metallici misti, andando a valutare l'effetto sinergico di questi su supporti microporosi come le zeoliti.

La chimica verde è basata su dodici principi fondamentali da rispettare per poter parlare di sviluppo sostenibile della chimica. Questi fondamenti possono essere visti come capisaldi per la progettazione di un nuovo processo o per la produzione di reagenti chimici a basso impatto come ad esempio nuovi solventi non pericolosi e facilmente smaltibili, in un'ottica di recupero delle sostanze utilizzate. Essi sono riportati nella tabella 1.1 (Purvis, 2018):

Tabella 2.1. Principi fondamentali della Chimica Verde

1	Prevenire la generazione di rifiuti
2	Economia atomica
3	Sintesi ben determinate
4	Utilizzo di reagenti chimici non tossici
5	Limitare l'uso di reagenti ausiliari
6	Efficienza energetica
7	Risorse rinnovabili
8	Funzionamento lineare
9	Catalisi
10	Degradazione dei reagenti
11	Analisi in tempo reale per la prevenzione dell'inquinamento
12	Prevenzione degli incidenti

Studiare la progettazione di un processo nell'ottica di una minore produzione di rifiuti è un passaggio fondamentale per molteplici ragioni: principalmente i sottoprodotti di reazione possono essere tossici e per tale motivo devono subire un trattamento speciale per il corretto smaltimento. Questo comprende spese di stoccaggio, trasporto e degradazione che influisce negativamente sul bilancio energetico consumando inoltre molecole potenzialmente utilizzabili (Saleh and Koller, 2018)

Il termine "economia atomica" è utilizzato per valutare l'efficacia di un processo chimico studiando gli elementi che ne prendono parte e può essere quantificata come rapporto tra gli atomi nel prodotto finale rispetto a quelli nel materiale di partenza. Questo concetto è di notevole importanza ogni volta che sono trattati elementi poco sostenibili economicamente, come ad esempio il rodio nei catalizzatori a tre vie (Khivantsev *et al.*, 2020)

Il terzo principio suggerisce di preferire, quando possibile, processi di sintesi che portino alla produzione di pochi sottoprodotti indesiderati ben caratterizzati, il cui smaltimento è conosciuto. Un limitato uso di reagenti ausiliari è preferibile perché porta alla produzione di un minor numero di rifiuti da smaltire e ad un consumo inferiore di reagenti.

L'efficienza energetica è un principio fondamentale che si applica ad ogni livello delle attività umane, dagli impianti chimici alle attività domestiche. Ha particolare importanza in tutti

i processi che richiedono altissime portate di calore come ad esempio le attività nelle acciaierie (Tang *et al.*, 2014) o la produzione del vetro (Basso *et al.*, 2015). Si attua sia ottimizzando il contenuto energetico delle materie prime sia studiando un modo per recuperare e riciclare tutte le correnti di calore in uso nel processo, le quali solitamente derivano dalle normali fonti di produzione di energia come carbone, petrolio o gas che sono risorse limitate e contribuiscono all'emissione di gas serra. È quindi necessario uno sviluppo sinergico di energie rinnovabili ed efficienza energetica (Saleh and Koller, 2018).

Per degradazione dei reagenti si intende la massimizzazione dei prodotti minimizzando gli scarti che è uno degli obiettivi della chimica verde. A tale scopo è preferibile avere come sottoprodotti soltanto sostanze innocue come acqua, azoto o anidride carbonica. Quest'ultima però è un gas serra e conseguentemente la sua emissione in atmosfera deve essere controllata.

2.4 *Economia circolare*

In contrapposizione all'economia lineare nei quali si hanno processi separati e consecutivi di estrazione delle materie prime, utilizzo di esse per sintetizzare un bene e conseguente formazione di un rifiuto da smaltire, l'economia circolare tratta il riutilizzo dei rifiuti (riciclo) e il minor consumo di materie prime. Come nel caso di sostenibilità non esiste una definizione univoca di essa (García-Barragán, Eyckmans and Rousseau, 2019) ma è stato proposto un modello matematico per la sua determinazione quantitativa basata sulla assunzione di un modello matematico circolare ben definito a cui sono stati applicati dei flussi di materia e costruito un sistema di misura delle componenti lineari e circolari dell'economia. L'economia circolare è un concetto molto attuale promosso dagli organi governativi nazionali e sovranazionali come la Comunità Europea reso necessario in quanto si è osservato che il forte dispendio di materie prime sta portando ad una veloce diminuzione della superficie terrestre disponibile all'utilizzo dell'uomo : i deserti si stanno espandendo, il livello del mare si sta alzando, la popolazione mondiale è in una fase di crescita molto ripida e il consumo energetico pro capite è in aumento, portando ad un grande aumento di bestiame e abbassando notevolmente la biodiversità. Secondo la logica dell'economia circolare la deposizione di un rifiuto in discarica è l'ultima scelta da fare in quanto con tale soluzione l'oggetto è sprecato; quando possibile deve essere riutilizzato, altrimenti rilavorato o alternativamente bruciato per recuperarne l'energia interna. In questa maniera il ciclo di vita del manufatto è sfruttato nel miglior modo possibile massimizzando inoltre la resa energetica. Utilizzare più a lungo possibile un oggetto è la scelta economicamente più vantaggiosa: questo dimostra che l'economia circolare va a toccare tutti i pilastri dello sviluppo sostenibile in quanto dal punto di vista ambientale si ha una riduzione delle materie prime utilizzate e dei rifiuti prodotti con un utilizzo dei manufatti a più livelli, dal punto di vista economico il valore degli oggetti è utilizzato più volte, si riducono i costi di estrazione, smaltimento e le relative tasse ambientali e una virtuosa attenzione all'ambiente, tema altamente dibattuto dall'opinione pubblica, può incentivare nuovi investitori e aumentare la pubblicità e infine la sostenibilità sociale è espressa tramite la creazione di nuovi posti di lavoro e la stimolazione del senso di comunità a seguito di una cooperazione e partecipazione più attenta per un'economia condivisa. Tale approccio è diverso rispetto al riciclo inteso come riutilizzo delle materie prime in quanto con questa procedura è necessario riportare l'oggetto al suo stato primitivo, perdendo un grande quantitativo di valore aggiunto.

3. Inquinanti

Gli inquinanti sono tutte quelle sostanze chimiche o microrganismi batterici che possono contaminare con effetti nocivi l'ambiente, inteso come acqua, aria e suolo. Essi possono essere naturali e facenti parte dell'equilibrio ambientale del sistema o prodotti direttamente a seguito di processi antropologici non opportunamente trattati. Gli inquinanti possono essere dei più disparati tipi e avere i più diversi effetti: si passa dalle polveri di metalli pesanti, alle scorie radioattive, ai gas di combustione e tutti i tipi di liquidi organici e inorganici. Gli inquinanti possono essere più o meno aggressivi e avere una durata in ambiente differente anche di molti ordini di grandezza. La dispersione nell'atmosfera di agenti inquinanti è fortemente influenzata dalle condizioni atmosferiche, in particolare dalla velocità del vento ma anche umidità, temperatura e pressione. Come è intuitivo capire, alte concentrazioni di inquinanti si hanno in condizioni di assenza di vento, basse temperature (in sinergia al maggior uso di sistemi di riscaldamento), scarse precipitazioni e alto irraggiamento solare, che favorisce le reazioni fotochimiche (Luvsan *et al.*, 2012)

3.1 Principali inquinanti atmosferici

Gli inquinanti atmosferici possono essere classificati in base agli elementi che li compongono oppure in base alle proprietà degli stessi. Esistono un grandissimo numero di inquinanti, i più importanti dei quali sono:

- Composti dello zolfo (anidride solforosa, ossidi di zolfo, ecc);
- Composti dell'azoto, principalmente ossidi di azoto denominati NO_x;
- Ozono;
- Particolato;
- Composti organici volatili;
- CO e CO₂.

3.1.1 Composti dello zolfo

I livelli naturali di composti contenenti zolfo nell'atmosfera sono pari a 1 parte per miliardo, di cui la maggior parte è formata da solfuro di carbonile mentre le restanti parti sono solfati o biossido di zolfo. L'aria inquinata invece può contenere fino a migliaia di parti per miliardo di composti solforati, principalmente solfati e biossido di zolfo (De Visscher, 2013). La formazione degli inquinanti contenenti zolfo può essere sia di natura antropologica sia naturale, come per la formazione di solfuro dimetile che si forma per attività delle alghe o per processi di compostaggio.

L'inquinante principale contenente zolfo è la SO₂. Circa il 90% di questa molecola è prodotta a causa dell'utilizzo di combustibili fossili. In particolare, l'utilizzo di carbone negli impianti di produzione dell'energia elettrica è una fonte preponderante, andando a influire negativamente sulla salute e sulla qualità dell'aria (Zhang and Schreifels, 2011) promuovendo il fenomeno delle piogge acide. Lo zolfo è un'impurezza naturalmente presente nel carbone. Nel caso della Mongolia (Luvsan *et al.*, 2012), le emissioni di SO₂ sono particolarmente alte, dovute all'utilizzo di carbone e legna ad uso di combustibile per il riscaldamento. Si stima che l'emissione mondiale annua di composti contenenti zolfo è pari a circa 80 Mton S anno⁻¹ (De Visscher, 2013). La SO₂ causa malattie respiratorie e cardiovascolari e porta ad un aumento

della mortalità; inoltre è corrosivo al cemento e al marmo ed è il più grande contributore alle piogge acide.

La riduzione delle emissioni di biossido di zolfo è regolata negli Stati Uniti dall'*acid rain program*, un programma organizzato per ridurre le emissioni degli inquinanti che contribuiscono al fenomeno delle piogge acide da impianti di produzione dell'energia elettrica utilizzando combustibili fossili (Janosik, 2019). L'applicazione di questo programma ha portato ad una riduzione del 94% nell'emissione di SO₂ negli Stati Uniti dal 1990 al 2019. Tale risultato è stato ottenuto principalmente variando il tipo di combustibile utilizzato, con un forte incremento nell'utilizzo di gas naturale al posto di carbone.

Le piogge acide sono un fenomeno riscontrabile nella diminuzione di pH fino a valori inferiori a 4 nelle precipitazioni atmosferiche, con pesanti effetti sui più disparati ecosistemi e sulle proprietà del suolo. Sono riscontrabili tre valori di pH che determinano l'intensità del fenomeno (He and Data, 2010): si può parlare di piogge acide ogniqualvolta il pH registrato è inferiore a 5.6. A valori di pH inferiori a 4.5 le piogge acide possono danneggiare le foreste e aumentare considerevolmente la velocità di lisciviazione dei metalli mentre a valori inferiori a 4 gli effetti possono essere molto gravi. L'impatto del biossido di zolfo sull'acidificazione delle precipitazioni è imputabile alla formazione di acido solforico in atmosfera secondo le seguenti reazioni che avvengono in un arco temporale che va da alcune ore ad alcuni giorni a seconda delle diverse condizioni atmosferiche (De Visscher, 2013):



Dove M è ossigeno o azoto molecolare. Di conseguenza la maggior parte di solfato nell'atmosfera è inquinamento secondario, in quanto non si forma per processi diretti ma a seguito di reazioni nell'ambiente.

Un altro inquinante molto pericoloso per la salute è H₂S, il quale si forma per cause naturali a seguito dell'attività vulcanica e dell'attività biologica. Questo gas è estremamente tossico, risultando mortale anche a concentrazioni pari a 1000 ppm ed è il principale problema relativo alla sicurezza nei processi di raffinazione.

3.1.2 Composti dell'azoto

I composti dell'azoto che più impattano a livello ambientale sono i vari ossidi di azoto e l'ammoniaca; in particolare i due gas più considerati sono NO₂ e NO che assieme sono comunemente indicati come NO_x. Di notevole importanza è anche il protossido di azoto N₂O, in quanto, nonostante la sua concentrazione in atmosfera è relativamente bassa (pari all'incirca a 330 parti per miliardo) questo presenta un potenziale di effetto serra circa 300 volte maggiore rispetto a quello della CO₂. Inoltre, le emissioni di protossido di azoto sono in graduale aumento, registrando una variazione del 20% in più rispetto ai valori del 1750 (Harter *et al.*, 2016). La produzione del protossido di azoto è legata alle grandi coltivazioni in quanto tale gas rientra come intermedio nei processi di nitrificazione/denitrificazione naturali attuati dai batteri del suolo i quali vengono fortemente stimolati dall'uso di fertilizzanti a base di azoto; in particolare l'enzima atto alla riduzione di N₂O è l'ossido nitroso reductasi, il quale presenta una bassa attività in condizioni di alta umidità del suolo (Sanford *et al.*, 2012). La natura stessa di tale emissione rende molto difficile il suo controllo e l'abbattimento di tale gas, nonostante siano attuate delle procedure per il suo abbattimento variando la tipologia di terreno.

L'emissione di ammoniaca nell'atmosfera è circa 60 Mton N anno⁻¹, di cui circa i due terzi derivano da processi agricoli. Ha un tempo di vita in atmosfera di circa dieci giorni prima di degradarsi, con concentrazione che vanno da 0.1 a 10 parti per miliardo. È irritante e molto fastidiosa all'olfatto e reagendo con biossido di zolfo può formare particolato (De Visscher, 2013).

La maggior parte degli NO_x sono prodotti da ossidazione di azoto atmosferico durante processi di combustione ad alte temperature. Quando essi reagiscono assieme ai composti organici volatili in presenza di irradiazione solare formano lo smog fotochimico, una forma di inquinamento molto significativa. La presenza di NO_x nell'atmosfera favorisce la formazione di ozono secondo le seguenti reazioni, in quanto il monossido di azoto reagisce con specie organiche parzialmente ossidate per formare biossido di azoto, il quale subisce processi di fotolisi riducendosi nuovamente a monossido. L'ossigeno che si forma a seguito di questa ultima reazione reagisce con ossigeno molecolare formando di conseguenza ozono (Piumetti and Russo, 2017):



NO e NO₂ tendono a trasformarsi ciclicamente tra di loro ma la concentrazione totale, data dalla loro somma, rimane pressoché costante. Per tale motivo si considerano insieme con il nome di NO_x. Il rapporto NO/NO₂ è determinato dall'intensità della radiazione solare e dal quantitativo di ozono formato. Tipici rapporti molari dei due componenti sono 95% di NO e 5% di NO₂. Questi poi in atmosfera possono reagire con acqua e ammoniaca formando acido nitrico che favorisce il problema delle piogge acide. Tuttavia, una volta raggiunto il suolo si ha la formazione di ioni nitrati che favoriscono la crescita di organismi vegetali. Come già ricordato però un aumento della quantità di nitrati nel suolo favorisce i processi di nitrificazione/denitrificazione andando a favorire la formazione di protossido di azoto. Gli NO_x possono anche reagire con composti organici e ozono formando prodotti tossici quali nitroareni e nitrosammine le quali possono causare mutazioni biologiche e altri effetti dannosi (De Visscher, 2013). Gli NO_x possono formarsi per processi sia naturali sia antropici. Tra le fonti naturali si può ricordare la formazione di ossido nitrico a seguito della separazione di molecole di azoto a seguito di eventi fortemente energetici come i fulmini. La quantità annua di NO_x prodotti da fulmini è stimata essere il 25% di quella totale, mentre la restante parte è formata a seguito di processi di combustione di combustibili fossili, con una piccola percentuale dovuta ai processi di fissazione di azoto dovuta a microrganismi (Piumetti and Russo, 2017). In base alla temperatura di combustione e al rapporto stechiometrico è individuabile la tipologia di reazione che prende parte alla formazione degli ossidi di azoto, i quali possono formarsi in tre modi:

- NO_x termici, i quali utilizzano l'azoto dell'aria presente nella miscela di combustione ad alte temperature. La velocità di reazione è dipendente dalla temperatura e dal tempo di residenza di azoto a quella temperatura. Sopra i 1600°C azoto e ossigeno reagiscono tra loro in una serie di reazioni che prende il nome di Catena di Zeldovich
- NO_x veloci, sono dati dalla reazione di azoto atmosferico con radicali derivanti dal combustibile. La loro formazione avviene nei primi momenti della combustione, durante i quali si ha la formazione di composti quali acido cianidrico che sono facilmente ossidati a NO.

- NO_x da carburante, il cui contributo può arrivare al 50% delle emissioni totali se si bruciano derivati del petrolio o addirittura l'80% nel caso del carbone. Tali emissioni sono dovute ai composti organici come pirrolo, piridina e loro derivati presente all'interno della miscela di combustione i quali contengono azoto che viene rilasciato come radicale libero andando a formare o azoto gassoso o monossido di azoto. I carburanti hanno un alto contenuto di azoto quando derivano da organismi viventi quali biomasse e funghi.

La ripartizione degli NO_x totali nei tre processi di formazione è fortemente influenzata dalla temperatura, con un valore pressoché costante degli NO_x veloci.

Si può osservare nella città di Torino un trend decrescente della concentrazione di NO₂ nell'aria valutato come media annuale (Uccisella, 2019).

Il limite di biossido di azoto rilevato dalle stazioni di misura fisse è pari a 40 µg/m³ calcolato come media annua, con un valore massimo di 200 µg/m³ come soglia oraria a cui è consentito un numero di superamenti pari a 18. Nelle stazioni di rilevamento della Città Metropolitana di Torino, in totale 19 sparse sul tutto il territorio, sono stati registrati tre superamenti del valore medio annuo. Si è osservata una leggera riduzione negli anni compresi tra il 1991 e il 2019. Le misure sono riportate nella Tabella 3.1 e Figura 3.1:

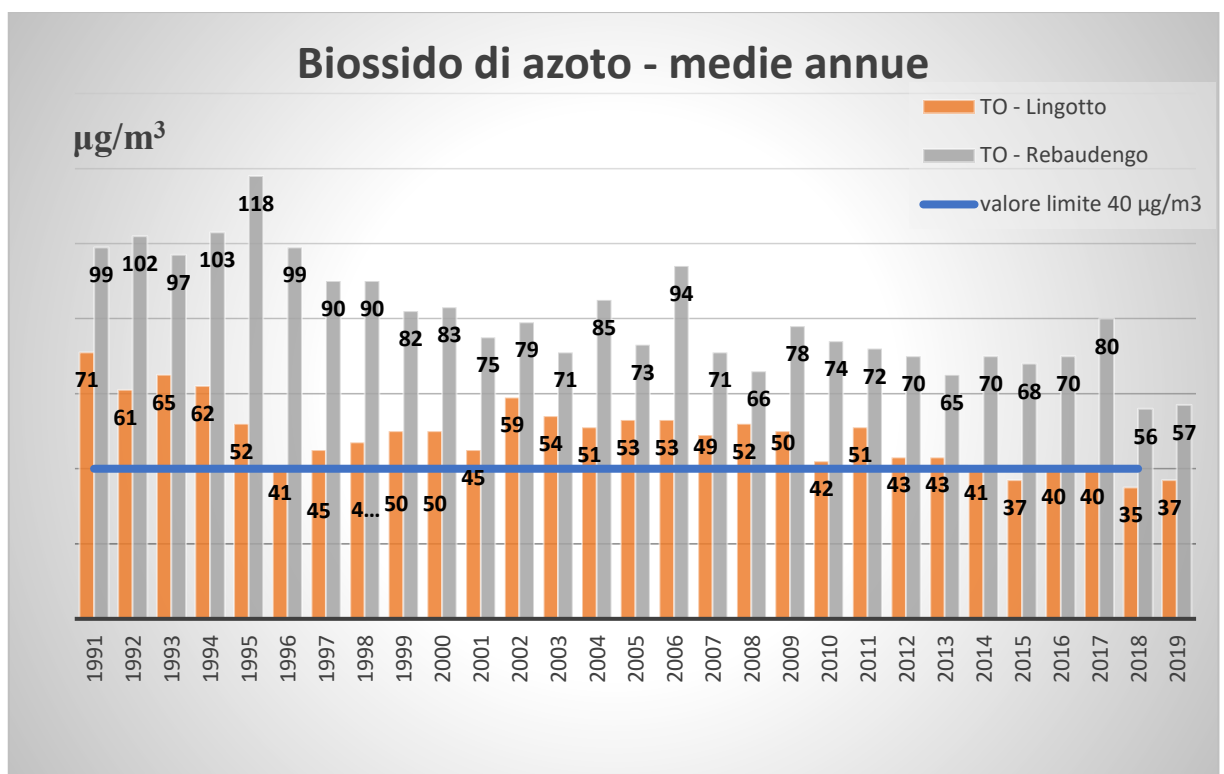


Figura 3.1. Medie annue di NO₂ rilevate da due stazioni a Torino. Grafico con modifiche tratto da (Uccisella, 2019)

Tabella 3.1. Andamento della concentrazione di biossido di azoto nell'area della Città Metropolitana di Torino nel 2019. Fonte: (Uccisella, 2019)

NO ₂ 2019	Valore medio annuo (µg/m ³)	Numero di superamenti
Baldissero	15	0
Beinasco TRM	31	1
Borgaro	25	0
Carmagnola	34	0
Ceresole	6	0
Chieri	21	0
Collegno	46	0
Druento	11	0
Ivrea	24	0
Leinì	23	0
Orbassano	31	0
Oulx	21	0
Settimo	36	0
Susa	15	0
To - Consolata	53	0
To - Lingotto	37	0
To - Rebaudengo	57	11
To - Rubino	33	0
Vinovo	28	0

Valori limite:

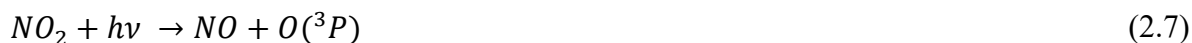
40 µg/m³ media annuale

180 µg/m³ media oraria da non superare più di 18 volte l'anno

3.1.3 Ozono

Come già precedentemente accennato l'ozono è un inquinante secondario che si forma a seguito di reazioni fotochimiche tra NO_x e composti organici volatili, andando a formare assieme ai precedenti inquinanti lo smog fotochimico. La presenza degli inquinanti idrocarburi è fondamentale per il processo di formazione di ozono atmosferico, in quanto a seconda della loro presenza o assenza si assiste a diverse tipologie di reazione.

In assenza di idrocarburi l'ozono si forma e si distrugge in un ciclo a cui prendono parte sia NO sia NO₂ secondo le seguenti reazioni (De Visscher, 2013):



Dove la notazione $O(^3P)$ indica l'ossigeno nello stato atomico fondamentale. Secondo le seguenti reazioni la formazione di ozono in assenza di idrocarburi e in presenza di NO_x non dovrebbe essere particolarmente alta, ma se in atmosfera sono presenti composti organici le seguenti reazioni hanno luogo:



Dove con la notazione $O(^1D)$ è stato indicato l'ossigeno atomico nello stato eccitato e RH è un idrocarburo generico. L'osservazione di questa serie di reazioni può far capire come da una singola molecola di ozono se ne formano due tramite l'azione di due intermedi radicalici idrocarburici. Questo è il motivo per cui l'azione sinergica di idrocarburi e NO_x porta alla formazione di un grosso quantitativo di ozono.

Gli effetti sulla salute sono molto gravi, aumentando il rischio di morte per crisi respiratoria e la possibilità di sviluppare asma nei soggetti più deboli. L'ozono può dare vita a reazioni di ozonizzazione dei lipidi danneggiando gravemente la membrana plasmatica (Avino and Manigrasso, 2015). Particolarmente sensibile a questo inquinante sono i bambini in quanto a causa del maggior metabolismo basale rispetto agli adulti e a respirazioni più frequenti sono capaci di inspirare un maggior quantitativo di inquinanti. Inoltre, il sistema respiratorio non è pienamente sviluppato fino ai sei anni di vita e il sistema immunitario è più debole rispetto a quello di un adulto. La natura irritante dell'ozono induce infiammazioni particolarmente gravi nei soggetti asmatici, che oscillano tra il 5% e il 10% della popolazione, le quali favoriscono lo sviluppo di malattie. L'ozono è anche dannoso per la natura in quanto riduce a evidenti danneggiamenti delle foglie e a una riduzione della crescita e resa agricola, potendo questo inquinante essere presente in vaste aree dell'Europa rurale (Avino and Manigrasso, 2015). Conseguentemente è stata introdotta una normativa europea denominata Direttiva Europea 2008/50/EC che impone limiti non solo per la salute umana ma anche per la protezione dell'ambiente pari a 120 µg/m³ valutato come massimo giornaliero su una media di otto ore, consentendo massimo venticinque giorni di superamento mediati in un periodo di almeno tre anni (Uccisella, 2019).

Essendo l'ozono un inquinante secondario è difficile riuscire a individuare un trend di variazione di esso negli anni. Si può tuttavia osservare che durante i mesi estivi la sua produzione è stimolata: tale risultato è in linea con il fatto che la produzione di ozono avviene per via fotochimica.

Ad oggi si è ancora lontani ai valori dettati dalla Direttiva Europea, per lo meno nella Città Metropolitana di Torino, come si può osservare dalla Tabella 3.2 seguente:

Tabella 3.2. Superamenti dei valori limiti di ozono registrate dalle centraline del torinese nell'anno 2019 e mediate tra il 2017 e il 2019 (Uccisella, 2019)

O_3 2019	Numero di superamenti della soglia oraria di informazione	Numero di superamenti del valore obiettivo per la protezione della salute umana MEDIA 2017 - 2019
Baldissero	3	67
Borgaro	5	37
Ceresole	0	24
Chieri	1	52
Druento	16	48
Ivrea	1	42
Leinì	5	32
Orbassano	34	73
Susa	0	37
To - Lingotto	18	49
To - Rubino	29	47
Vinovo	8	54

Soglia oraria di informazione:
180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media oraria

Valore obiettivo protezione salute umana:
120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media massima giornaliera su 8 ore da non superare più di 25 giorni per anno civile come media su 3 anni.

L'andamento delle emissioni di ozono durante gli anni non è facilmente prevedibile, in quanto tende molto ad oscillare essendo un inquinante secondario dipendente da vari fattori.

3.1.4 Particolato

Il particolato è spesso definito anche *aerosol* e consiste in fini polveri di solidi o dispersioni di fasi liquide presenti nell'atmosfera.

Relativamente agli effetti sulla salute è l'inquinante più dannoso, aumentando la sua pericolosità al diminuire del diametro; le più piccole particelle possono infatti insediarsi negli alveoli polmonari generando molte malattie respiratorie, fino alla possibilità di sviluppare cancro ai polmoni.

Il particolato è generato da processi di frantumazione, triturazione, combustione di combustibili pesanti e utilizzo di motori diesel. All'interno di un sistema urbano sono da considerare tre tipi di fonti di particolato: i riscaldamenti, con l'utilizzo dei più disparati combustibili (gas naturale, gasolio, legna), il traffico e le industrie site nelle periferie delle città e nelle campagne. La componente riguardante il traffico è inoltre da dividere in due in quanto la formazione di particolato può essere dovuta sia ai processi di combustione che avvengono

all'interno dei motori, in particolare quando questi utilizzano diesel come carburante, sia per tutti i processi a cui va incontro un'auto durante il suo funzionamento, in particolare l'usura dei freni e delle gomme. Il particolato di origine naturale solitamente è più grossolano di quello prodotto da attività antropiche; rientrano in questa categoria tutte le polveri quali la sabbia, che sono trasportate dal vento anche per lunghe distanze (Srivastava and Jain, 2007).

Le polveri sottili sono formate da più tipi di composti, tra cui acqua, residui carboniosi incombusti, carbonio puro e metalli. Questi ultimi possono essere molto pericolosi per la salute umana. Studi sulla distribuzione di particelle nell'atmosfera di Delhi in India hanno mostrato che la maggior parte dei metalli riscontrati, in particolare manganese, cromo, cadmio, piombo, nichel e ferro sono assimilabili al PM_{0.7} ossia *particulate matter* con diametro inferiore a 0.7 µm. In Italia la registrazione nelle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria rileva il particolato denominato PM₁₀ e PM_{2.5} a seconda della loro capacità di penetrazione nel sistema respiratorio umano (*Inquinamento da particolato PM₁₀: le sorgenti* — Arpa Piemonte, 2018)

- Le particelle aventi diametro superiore a 10 µm si bloccano nelle prime vie respiratorie
- Le particelle tra i 2.5 µm e i 10 µm raggiungono la trachea e i bronchi e sono denominate frazioni “coarse”
- Le particelle inferiori ai 2.5 µm, denominate frazioni “fini”, raggiungono gli alveoli polmonari e sono le più pericolose di tutte.

In Italia è riscontrato una progressiva diminuzione dei valori misurati di questo inquinante. Tuttavia, la situazione risulta ancora critica in alcune città della Pianura Padana, zona geografica nella quale è presente una scarsa circolazione di aria in quanto circondata dall'Arco Alpino, in sinergia all'alto uso di veicoli e ai sistemi di riscaldamento nelle campagne spesso a uso di legna senza opportuni sistemi di abbattimento. Nelle zone più urbanizzate sono registrate spesso superamenti della soglia limite giornaliera pari a 50 µg/m³; tuttavia la normativa impone il limite ad un superamento pari a 35 volte l'anno di tale valore, mentre la media annuale non deve superare il valore di 40 µg/m³. Nel Torinese l'anno 2019 è stato particolarmente positivo per quanto riguarda le polveri sottili, andando a confermare il trend in forte discesa di questo inquinante rispetto agli anni passati, come si può osservare dalle seguenti Tabella 3.3, Tabella 3.4 e Figura 3.2 (Uccisella, 2019):

Tabella 3.3. Numero di superamenti della soglia oraria di particolato inferiore a 2,5 micron nel Torinese. Tratto da (Uccisella, 2019)

PM _{2,5} 2019	Numero di superamenti della soglia oraria
Beinasco	20
Borgaro	19
Ceresole	6
Chieri	20
Ivrea	16
Leini	20
Settimo	22
To - Lingotto	19
To - Rebaudengo	25

Valore limite:
25 µg/m³ media annuale

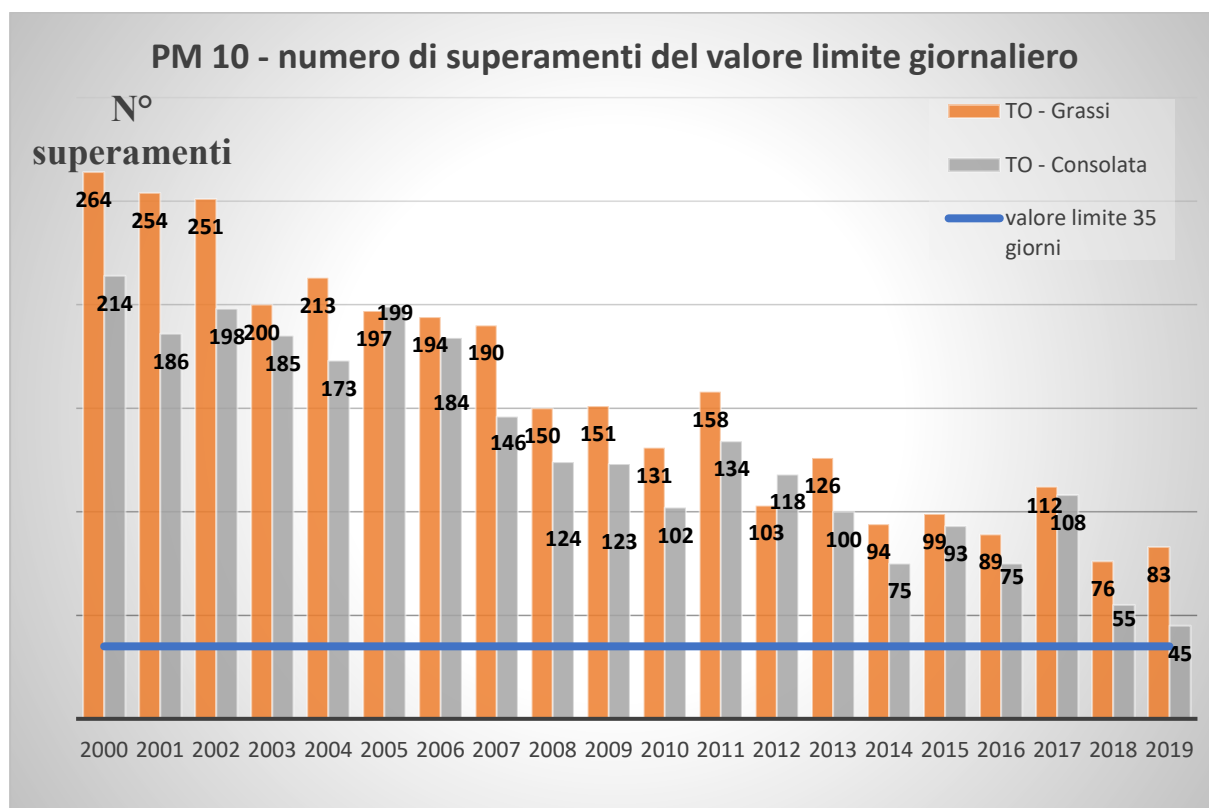


Figura 3.2. Numero di superamenti relativi al particolato inferiore a 10 micron rilevato da due stazioni a Torino. Grafico con modifiche tratto da (Uccisella, 2019)

Tabella 3.4. Numero di superamenti e valore medio annuo del particolato inferiore a 10 micron rilevato da stazioni nel Torinese. Tabella modificata tratta da (Uccisella, 2019)

PM ₁₀ 2019	Valore medio annuo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Numero di superamenti
Baldissero	n.d	n.d
Beinasco	27	49
Borgaro	26	28
Carmagnola	35	69
Ceresole	9	1
Collegno	30	50
Druento	19	10
Ivrea	24	29
Leinì	26	44
Oulx	15	0
Pinerolo	19	5
Settimo	34	63
Susa	15	1
To - Consolata	28	45
To - Grassi	38	83
To - Lingotto	28	50
To - Rebaudengo	34	71
To - Rubino	28	42

Valori limite:
40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media oraria
50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ media massima giornaliera su 8 ore da non superare più di 35 giorni per anno

La situazione di questo inquinante in paesi in via di sviluppo, in particolare la Cina, è particolarmente critica con superamenti del valore stabilito dagli Standard di Qualità dell'aria nazionali cinesi superiori al 30% nell'area metropolitana di Pechino. Le fonti principali in quest'area sono riconducibili all'utilizzo di biomasse e carbone come combustibile, alle emissioni di traffico veicolare e al forte sviluppo dell'industria. Si è osservato che in questa regione l'oscillazione della quantità di particolato è fortemente legata a fattori meteorologici, come l'intensità del vento e l'umidità relativa; si è osservato in particolare che bassa ventilazione, spesso associata ad un'alta umidità, aumenta notevolmente il quantitativo di particolato medio durante tali periodi dell'anno (Yang *et al.*, 2020). È necessario osservare però che durante i periodi più secchi dell'anno, corrispondente ai mesi invernali, si va ad aggiungere alle fonti di emissioni presenti tutto l'anno quelle relative al riscaldamento domestico, che spesso incidono in modo determinante nel quantitativo totale di particolato; di conseguenza è

durante questi mesi che si registra la più alta concentrazione di particolato. Il particolato può formarsi anche a seguito di utilizzo di candele e incenso nelle abitazioni, portando ad avere all'interno delle case concentrazioni molto superiori rispetto a quelle registrate all'esterno di esse (Manoukian *et al.*, 2013).

3.1.5 CO e CO₂

Altri gas comunemente riscontrati in atmosfera sono il monossido di carbonio, CO, e l'anidride carbonica, CO₂. Il monossido di carbonio è un precursore dell'ozono troposferico ed è la molecola che più reagisce con i radicali idrossilici (Kim *et al.*, 2013). È emesso principalmente durante la combustione delle biomasse e dei combustibili fossili e si può anche formare per via fotochimica dall'ossidazione del metano e di altri composti organici volatili (Kim *et al.*, 2013). La CO₂ è invece il prodotto ultimo di tutte le reazioni di combustione e di ossidazione ed è uno dei gas serra più conosciuti. Al giorno d'oggi è presente in atmosfera allo 0.04%, ma il trend è fortemente in aumento, di pari passo con l'incremento delle temperature medie registrate globalmente (Carolina Sparavigna, 2014).

3.2 Composti organici volatili (COV)

I composti organici volatili sono un'ampia classe di reagenti organici la cui tensione di vapore a 0°C è compresa tra 1 e 760 mmHg e aventi basso peso molecolare, dalla cui definizione sono esclusi il carbonio tal quale, il monossido di carbonio e il diossido di carbonio. Essi sono emessi da sorgenti sia naturali sia antropiche quali i già citati processi industriali, traffico veicolare e riscaldamenti domestici (Piumetti and Russo, 2017). Circa il 90% dei COV sono emessi da fonti naturali, motivo che rende il loro contenimento e abbattimento molto difficile, con una emissione di carbonio rilasciato in atmosfera pari a circa 1150 milioni di tonnellate l'anno.

3.2.1 Composti organici volatili biogenici

I COV assieme a composti contenenti zolfo sono emessi da rifiuti organici di animali e contribuiscono alla presenza di cattivo odore in prossimità di stalle e allevamenti, alla formazione di particelle disperse in atmosfera e alla formazione di ozono atmosferico. Esperimenti condotti in Danimarca da (Liu *et al.*, 2018) hanno mostrato come l'uso di letame proveniente da allevamenti di maiali a scopo fertilizzante, in particolare durante il primo giorno di applicazione quando ancora i liquami sono freschi, possano portare ad un'alta emissione di acidi carbossilici a bassa catena, in particolare da C2 a C6 con una presenza importante di acido acetico. Le oscillazioni di temperatura durante la giornata hanno evidenziato la presenza di altri picchi successivi a quello iniziale. Il forte odore del liquame animale è dovuto alla presenza di 4-metilfenolo, il quale ha un impatto maggiore, al quale si aggiungono acido butanoico e acidi carbossilici a cinque atomi di carbonio (Liu *et al.*, 2018). Il cattivo odore associato alla fertilizzazione dei campi è un fattore che negli ultimi decenni ha acquisito notevole interesse in quanto è fonte di lamentele proveniente dalla popolazione. Tale problema ha effetti anche sull'assunzione di mangime da parte del bestiame (Parker *et al.*, 2013), le cui operazioni portano alla formazione di oltre duecento tipi diversi di composti organici volatili dovuti principalmente al mancato completamento della digestione anaerobica. Lo studio ha evidenziato come l'utilizzo di tecniche specifiche di spargimento del letame può portare ad un abbattimento dei COV emessi nell'arco di ventiquattro ore a valori prossimi al 90% come riporta la tabella 2.5, nella quale sono evidenziati anche i maggiori contribuenti alle emissioni di composti organici volatili da letame. L'emissione di COV decresce rapidamente dopo l'applicazione del letame nel terreno tornando ai livelli base in un arco temporale compreso tra le 4 e le 8 ore (Parker *et al.*, 2013). La composizione dei COV dell'ultimo esperimento discusso, il quale è stato condotto in Nebraska negli Stati Uniti è la medesima di quella riscontrata negli esperimenti svolti in Danimarca, evidenziando come la formazione dei composti è indipendente dalla temperatura

ma solo dal metabolismo animale e dal mangime utilizzato, il quale è a base di granturco e soia con una piccola percentuale di altri nutrienti come minerali e vitamine.

Tabella 3.5. Emissione giornaliera di composti organici volatili a seconda della tecnica di spargimento del concime, tabella con modifiche da (Parker *et al.*, 2013)

Composto chimico	Emissione nelle ventiquattro ore ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)		
	Spargimento superficiale	Iniezione	% di decrescita
Fenolo	1497	156	89.6
4 - metilfenolo	8721	858	90.2
4 - etilfenolo	463	42,0	90.9
Indolo	28,3	5.46	80.7
Scatolo	351	17.1	95.1
Dimetil disolfuro	144	109	24.3
Dimetil trisolfuro	46	1.5	96.7
Acido acetico	20087	12711	36.7
Acido propionico	5990	5861	2.2
Acido isobutirrico	1872	1463	21.8
Acido butirrico	2637	1354	48.7
Acido isovalerico	1306	837	35.9
Acido valerico	311	251	19.3
Acido esanoico	128	134	-4.7
Acido eptanoico	65.1	70.2	-7.7

La concentrazione di *COV* nell'atmosfera è funzione sia della posizione geografica sia della stagione durante la quale viene misurata. È stato stimato che almeno metà delle emissioni dei composti organici volatili negli Stati Uniti è dovuta al fogliame delle piante, mentre a livello mondiale impatta addirittura per oltre i due terzi (Guenther, 1997). La vegetazione è responsabile di circa il 98% delle emissioni di composti organici volatili biogenici escluso il metano, con altre fonti dovute a microrganismi, combustione di biomasse e fulmini. L'emissione di carbonio sotto forma di composti organici volatili di origine naturale nel Nord America è stimata pari a 84 milioni di tonnellate di carbonio all'anno (Guenther *et al.*, 2000). I principali composti emessi dalle piante sono isoprene e monoterpeni ed è stato osservato come essi possono avere un significativo impatto sulla presenza di ozono nel sud-est degli Stati Uniti. Il tempo di vita di questi composti in atmosfera è relativamente basso, da minuti a ore, risultando in una distribuzione spaziale e temporale molto variegata delle loro concentrazioni. Sono state studiate quarantanove specie di piante appartenenti alle foreste dell'India centrale ed è stato osservato che quarantasette di queste emettono isopreni e monoterpeni, principalmente α -pinene, con portate orarie per pianta che raggiungono valori pari a 80 $\mu\text{g}/\text{h}$ (Malik, Gajbhiye and Pandey, 2018) nel caso della specie *Dalbergia sissoo*. Lo studio ha inoltre rilevato come le quantità emesse sono considerevolmente diverse anche all'interno della stessa specie a seconda

della zona di emissione. L'emissione di composti organici volatili biogenici è importante per la crescita e riproduzione delle piante. La presenza di tali composti in atmosfera porta all'interazione con ossidi di azoto e altri radicali presenti in atmosfera, generando inoltre degli aerosol organici secondari che possono contribuire alla formazione di nuvole e conseguentemente all'andamento delle precipitazioni, con effetti sul clima (Malik, Gajbhiye and Pandey, 2018). Nelle aree urbane spesso sono piantati numerosi alberi a seguito dei forti benefici che ne consegue, in particolare la loro capacità di controllo della temperatura, sequestro di anidride carbonica, rimozione di gas inquinanti e particolato; è pertanto importante capire le piante stesse quanti composti organici volatili emettono per ottenere una migliore qualità dell'aria in aree urbane, che come precedentemente detto sono dipendenti dai differenti vegetali con una variazione ampia addirittura quattro ordini di grandezza in alcuni casi (Benjamin and Winer, 1998). Un modo per confrontare tra loro le varie specie consiste nel valutare il potenziale di formazione di ozono (Singh, Singh and Singh, 2014), in quanto i composti emessi dalle piante reagiscono con NO_x a formare ozono; tale valutazione è eseguita in quanto la reattività dei composti organici volatili a formare ozono è diversa a seconda del tipo: ad esempio l'isoprene, che come detto è fortemente emesso dalle piante, è molto più reattivo di una miscela di idrocarburi proveniente dal gasolio, di conseguenza porta ad una formazione specifica maggiore di ozono (Benjamin and Winer, 1998). La valutazione del potenziale di formazione di ozono è particolarmente complessa in quanto esso dipende molto da fattori ambientali fortemente variabili nel tempo: basti pensare che essendo reazioni fotochimiche l'andamento sarà completamente diverso a seconda se la misurazione è effettuata in ore diurne o notturne. La valutazione è stata effettuata calcolando le emissioni giornaliere e normalizzandole su base di una singola pianta; la criticità di queste prove è dovuta alla valutazione della quantità di biomassa attiva nella produzione di composti organici volatili, principalmente fogliame, in relazione alla massa totale della pianta. Le osservazioni hanno portato alla determinazione del potenziale di formazione di ozono nella maniera seguente (Benjamin and Winer, 1998):

$$OFP_{species} = B[(E_{iso}R_{iso}) + (E_{mono}R_{mono})] \quad (2.15)$$

Dove B è il fattore di biomassa espresso come massa di foglie verdi per albero, E è l'emissione specifica in massa rispettivamente di isoprene e monoterpeni espressa come massa di composto organico volatile su massa di foglia secca per giorno misurato in un giorno estivo ed R è il fattore di reattività che esprime la massa di ozono formata per unità di massa di composto organico reagito, anche in questo caso rispettivamente per isoprene e monoterpene. Il fattore di reattività del monoterpene è affetto da incertezza in quanto esso durante la notte può reagire con radicali nitrati o ozono stesso riducendo la possibilità di convertire in ossidanti fotochimici durante il giorno (Benjamin and Winer, 1998). L'uso di piante a basso potenziale di formazione di ozono è di particolare importanza nell'urbanizzazione in quanto la formazione di tale inquinante è già favorita dai processi di combustione quali ad esempio il traffico veicolare. Le variazioni diurne della formazione di isopreni e monoterpeni sono quasi interamente dovute a variazioni dell'intensità della luce e della temperatura del fogliame. Il fattore di attività dell'emissione, indicato con la lettera γ , può aumentare di più di un ordine di grandezza tra alba e mezzogiorno; tale fattore è stimato valutando l'angolo di incidenza della radiazione solare e la copertura dovuta alle nuvole, i quali vanno anche ad incidere sulla temperatura superficiale delle foglie (Guenther, 1997). I fattori che questi parametri vanno ad influenzare sono due: l'emissione di *COV* dovuta alla volatilizzazione di composti già presenti o l'emissione dovuta alla produzione stessa di composti organici volatili. Nel caso in cui uno dei due fattori sia predominante rispetto all'altro è consigliato l'uso di equazioni per la

valutazione di γ , il quale è presente nella descrizione del modello che valuta i flussi di emissione dipendente dal potenziale medio di emissione dell'ambiente, espresso tramite la lettera ε , dalla densità del fogliame D e un fattore di attività delle emissioni che tiene conto delle influenze a lungo termine (> 1 ora). Tale espressione è fornita da (Guenther, 1997) ed è riconducibile alla forma:

$$F = \varepsilon D \gamma \delta \quad (2.16)$$

Ogni componente del suddetto modello può essere valutato con una precisione a scelta, spaziando da assegnare una costante ad ogni variabile fino a comprendere dettagliatamente quali fattori controllano il processo e valutando i fattori tramite formule empiriche. La densità del fogliame intuitivamente varia molto a seconda della stagione; di conseguenza tale parametro è sempre valutato in corrispondenza del picco annuale di foglie. È necessario ricordare che D assume valori compresi tra 150 e 1500 grammi di foglie su metro quadrato a seconda del periodo dell'anno e del tipo di vegetazione. Altri fattori che influenzano l'emissione di composti organici volatili sono lo stato di salute della pianta e le specie erbivore presenti sul territorio, le quali consumano foglie (Guenther, 1997).

Oltre a isoprene e terpeni altri composti organici volatili di origine biologica sono i composti ossigenati, tra cui alcoli, chetoni, eteri ed esteri. In particolare sono stati spesso osservate emissioni di metanolo, etanolo, metilbutenolo, formaldeide, acetaldeide e acetone (Koppmann, 2007). Recentemente l'interesse verso metanolo e acetone in atmosfera hanno acquisito notevole interesse in quanto la loro presenza modifica fortemente la chimica della troposfera; in particolare la fotolisi dell'acetone conduce a una formazione diretta di radicali OH, come è stato confermato da esperimenti che hanno rilevato una concentrazione di tale molecola molto superiore a quella predetta dai modelli (Schade and Goldstein, 2001). L'acetone inoltre può reagire con i radicali degli NO_x producendo perossiacetilnitrate (PAN), alterando il rapporto tra NO e NO_2 . La decomposizione delle foglie è stato rilevato essere una fonte grandissima di metanolo con stime che si aggirano attorno alle 40 milioni di tonnellate l'anno emesse globalmente (Schade and Goldstein, 2001). A contrario di quanto accade per l'etanolo, che ha un tempo di vita basso e può interessare soltanto zone limitrofe al luogo di emissione, il metanolo è molto più longevo e può essere trasportato fino alla parte esterna della troposfera e muoversi spazialmente per lunghi tratti del pianeta.

Non soltanto gli alberi sono responsabili delle emissioni biogeniche di composti organici volatili; anche altri sistemi come arbusti e praterie possono incidere sull'emissione di tali composti, in particolare anche essi isopreni e terpeni. Anche l'operazione di tosatura e essiccamento dell'erba produce *COV* ossigenati, responsabili del tipico odore di erba tagliata (Koppmann, 2007). Altra fonte di composti organici volatili biogenici è l'oceano, nonostante questo impatti molto meno rispetto alle piante terrestri può essere determinante per l'emissione di alcuni tipi di composti, in particolare quelli alogenati e contenenti zolfo (Koppmann, 2007). I coralli della Grande Barriera Corallina australiana sono responsabili della produzione di un importante quantitativo di dimetil solfuro mentre l'acqua di mare ottenuta da prelievi in prossimità della barriera corallina è stata indicata come sorgente di diclorometano, acetone e metiletilchetone, i quali possono formare particelle in atmosfera aventi diametro inferiore a 15 nm. Nello studio sono stati trattati in particolare coralli della famiglia *Acropora* ed è stato evidenziato anche in questo caso come l'emissione di composti organici volatili è fortemente dipendente dalle condizioni ambientali in cui si trova l'organismo, nel caso specifico turbolenza dell'ambiente marino nel quale vive e concentrazione di ossigeno disciolta; questi due fattori portano alla produzione di muco che è stato considerato il mezzo contenente i composti organici

(Swan *et al.*, 2016). Il dimetil solfuro è sintetizzato dai coralli a partire da dimetilsulfonio propionato che è sintetizzato da un'ampia gamma di fitoplancton ed è necessario per la protezione ad ambienti fortemente ossidativi come l'intensa radiazione solare a pochi metri dalla superficie dell'Oceano in zone tropicali e alla presenza di alta salinità dell'acqua. Tale composto è stato dimostrato essere determinante per l'ecosistema della Grande Barriera Corallina, andando a incidere su più organismi a livelli diversi della catena alimentare, dal plancton agli uccelli marini (Cropp *et al.*, 2018). I tempi di vita di composti organici volatili biogenici sono differenti a seconda dei tipi dello stesso e in funzione delle molecole con la quale reagiscono, in particolare radicali ossidrilici, ozono e radicali nitrato. Le velocità di reazione tra questi composti sono note, ma i composti che si ottengono e i meccanismi non lo sono quasi per nulla; tale fatto è dovuto alla mancanza di tecniche analitiche per la determinazione di sostanze molto labili contenente più gruppi funzionali che si generano da queste reazioni. È stata osservata la presenza di sesquiterpene che contribuisce alla formazione di aerosol organico secondario tramite la formazione di particolato (Atkinson and Arey, 2003). Nella Tabella 3.6 e Tabella 3.7 seguenti sono riportati i tempi di vita dei più comuni composti organici volatili biogenici terpenoidi e ossigenati, considerando una concentrazione di radicali ossidrilici pari a $2 \cdot 10^6$ molecole cm^{-3} , ozono pari a $7 \cdot 10^{11}$ molecole cm^{-3} e radicale nitrato pari a $2.5 \cdot 10^8$ molecole cm^{-3} :

Tabella 3.6. Tempi di vita calcolati di composti organici volatili terpenici e isoprenici. Tabella con modifiche tratta da (Atkinson and Arey, 2003)

<i>COV</i> biogenici	Tempo di vita per reazione con		
	Radicale OH	O ₃	Radicale NO ₃
Isoprene	1.4 ore	1.3 giorni	1.6 ore
<i>Monoterpeni</i>			
Canfene	2.6 ore	18 giorni	1.7 ore
2-Carene	1.7 ore	1.7 ore	4 minuti
3-Carene	1.6 ore	11 ore	7 minuti
Limonene	49 minuti	2 ore	5 minuti
Mircene	39 minuti	50 minuti	6 minuti
α -pinene	2.6 ore	4.6 ore	11 minuti
α -felandrene	27 minuti	8 minuti	0,9 minuti
Sabinene	1.2 ore	4.8 ore	7 minuti
Terpinolene	37 minuti	13 minuti	0.7 minuti
<i>Sesquiterpeni</i>			
β -cariofillene	42 minuti	2 minuti	3 minuti
α -cedrene	2.1 ore	14 ore	8 minuti
α -copaene	1.5 ore	2.5 ore	4 minuti
α -umulene	28 minuti	2 minuti	2 minuti
Longifolene	2.9 ore	>33 giorni	1.6 ore

Tabella 3.7. Tempi di vita calcolati di composti organici volatili ossigenati. Tabella con modifiche tratta da (Atkinson and Arey, 2003)

<i>COV</i> biogenici	Tempo di vita per reazione con		
	Radicale OH	O ₃	Radicale NO ₃
<i>Ossigenati</i>			
Acetone	61 giorni	>4,5 anni	8 anni
Canfora	2.5 giorni	>235 giorni	>300 giorni
Eucaliptolo	1 giorno	>110 giorni	1.5 anni
Cis-3-esen-1-olo	1.3 ore	6.2 ore	4.1 ore
Cis-3-esenil acetato	1.8 ore	7.3 ore	4.5 ore
Linalolo	52 minuti	55 minuti	6 minuti
Metanolo	12 giorni	>4.5 anni	2 anni
2-metil-3-buten-2-olo	2.4 ore	1.7 ore	7.7 giorni
6-metil-5-epten-2-one	53 minuti	1 ora	9 minuti

Come si può osservare dalle tabelle riportate sopra i tempi di distruzione dei composti ossigenati sono molto maggiori rispetto agli isoprenici e terpenici, indicando che questi ultimi non sono particolarmente gravosi nel conteggio totale di composti organici volatili emessi in atmosfera, potendo facilmente reagire. È bene ribadire un'ultima volta come la concentrazione di tali composti sia fortemente influenzata dalla temperatura e dalla quantità di radiazione solare (Atkinson and Arey, 2003).

3.2.2 Composti organici volatili antropogenici

I composti organici volatili di natura antropogenica sono nettamente meno presenti dal punto di vista quantitativo rispetto a quelli originati da processi biologici, in particolare dalla vegetazione, con un quantitativo emesso pari a circa 186 milioni di tonnellate l'anno. Essi sono originati dall'uso di combustibili fossili per il trasporto e l'elevata industrializzazione per la produzione di beni di consumo e si dividono in idrocarburi, composti organici volatili ossigenati e alogenati (Koppmann, 2007).

La distinzione tra *COV* biogenici e antropogenici è molto sottile e difficile da valutare in quanto spesso più di un composto è emesso da ambedue le sorgenti e la definizione stessa di antropogenico può essere ambigua: ad esempio la combustione di biomasse è un processo naturale, ma nei tropici è fortemente utilizzato per favorire l'agricoltura (Koppmann, 2007).

Studi effettuati in Cina hanno rivelato come una proiezione delle emissioni di *COV* nel decennio dal 2010 al 2020 portino ad un aumento di questi a seguito di un maggior contributo nell'utilizzo di solventi e di capillarità industriale, nonostante dovrebbe diminuire il traffico veicolare a seguito delle stringenti norme del governo cinese riguardanti l'inquinamento; in particolare è prevista una variazione notevole a livello geografico, che è già presente, dovuto allo sviluppo delle determinate aree con emissioni maggiori nelle zone costiere dell'est e una minore emissione nelle zone interne a ovest e nelle isole, come è intuitivo capire (Wei *et al.*, 2011).

In India, l'emissione di composti organici volatili diversi dal metano non è considerata una priorità a contrario del controllo di emissioni di particolato, nonostante questi possano avere

un impatto sulla salute non trascurabile ed essere difficilmente controllabili data la vastissima quantità di processi in grado di generarli (Sharma *et al.*, 2014). Questi possono anche contribuire alla produzione di inquinanti secondari come l'ozono di cui si è già discusso. La produzione di *COV* antropogenici è fortemente legata al reddito pro capite in quanto una società ricca ha un fabbisogno energetico e una richiesta di beni maggiori, i quali sono il prodotto dei processi produttivi che coinvolgono la formazione di questo tipo di inquinanti (Sharma *et al.*, 2014). La seguente Tabella 3.8 mostra quali tipi di settori economici e relativi sottoinsiemi contribuiscono alle emissioni di composti organici volatili non di tipo metano:

Tabella 3.8. Principali sorgenti di composti organici volatili antropogenici. Tabella con modifiche tratta da (Sharma *et al.*, 2014)

Settore	Micro settore (con dati pubblicati)	Micro settore (attività ipotizzate dagli autori)
Consumo di energia		
Combustione di carburanti domestici	Cherosene, GPL, carbone	Consumo di biomasse
Trasporto (perdite evaporative)	Diesel, benzina, gas naturale	
Industria	Olio pesante, carbone, diesel, benzina, gas naturale	
Energia elettrica	Carbone, gas naturale	
Generatori diesel		Consumo di carburante nei generatori diesel per uso domestico e industriale
Uso di solventi e processi industriali		
Uso di solventi industriali	Vernici (automobili), adesivi, produzione di olio di semi, produzione di solventi	Conservazione del legno, stampa, lavorazione della pelle
Uso di solventi domestici	Vernici decorative	Lavaggio a secco, cura del veicolo, prodotti della cura personale e della casa
Emissioni industriali accidentali	Industrie di chimica organica, produzione di polimeri e gomme	
Altre sorgenti		
Gestione dei rifiuti	Rifiuti solidi comunali nelle discariche	
Settore petrolifero	Esplorazione, stoccaggio, trasporto	
Agricoltura		Combustione delle biomasse

In Europa è stato effettuato un lavoro da (Theloke and Friedrich, 2007) che classifica 306 specie o classi di composti organici volatili, emessi da 87 fonti differenti, andando a raggruppare tutte le possibili sorgenti più rilevanti. Tali fonti di inquinamento sono analoghe a quelle osservate in Asia, e possono essere raggruppate in quattro principali categorie:

- Trasporto
- Uso di solventi
- Operazioni di produzione e stoccaggio di beni
- Processi di combustione

L'analisi delle emissioni relative al settore automotive tiene conto dei differenti tipi di carburanti comunemente utilizzati nei paesi europei e la presenza o meno su di essi di catalizzatori. I processi industriali di produzione che sono stati analizzati riguardano la manipolazione di sostanze organiche per la produzione di materie plastiche, la lavorazione di metalli nei processi siderurgici e metallurgici e le industrie alimentari. I processi di combustione tengono conto dei più comuni combustibili utilizzati, ossia carbone, legna, petrolio e relativi derivati e gas naturale. È stato osservato come i due settori principalmente coinvolti nella formazione di composti organici volatili sono l'uso di solventi, che impatta per il 55% delle emissioni totali e il trasporto che rappresenta il 37%, con la restante parte equamente divisa tra le altre sorgenti (Theloke and Friedrich, 2007). Tra i gruppi di composti i più presenti sono alcani, alcoli e aromatici, la cui somma copre più del 75% del totale, con la restante parte formata da esteri, glicoli e chetoni. I terpeni, così presenti nelle fonti naturali, sono invece quasi assenti se si prendono in considerazione le emissioni legate ad attività umane, andando ad impattare soltanto per l'1%. Due gas spesso osservati nelle emissioni sono l'etene e il propene. Questi sono importanti in quanto lo studio di attività catalitiche nei test è spesso osservata utilizzando tali composti come molecole sonda.

Un importante gruppo di composti organici volatili sono i cosiddetti alogenati, in particolare quelli contenenti cloro. Essi compongono l'1% della frazione emessa dalle principali fonti (Theloke and Friedrich, 2007), ma sono tenuti in considerazione in modo specifico in quanto sono fortemente tossici e altamente cancerogeni (Piumetti and Russo, 2017). I più studiati, in quanto più utilizzati, sono i poli cloro metani, i poli cloro etani e i poli cloro etileni, i quali posseggono una alta volatilità e grande stabilità, essendo molto difficili da degradare: ad esempio il tetracloruro di carbonio ha un tempo di vita in atmosfera pari a 100 anni il che permette la sua diffusione attraverso più mezzi di trasporto, siano essi fiumi o venti, anche per lunghissime distanze (Huang *et al.*, 2014). La loro presenza in atmosfera è strettamente legata all'attività umana, in particolare sono stati utilizzati nei processi industriali del ventesimo secolo come solventi per processi della metallurgia e per la produzione di prodotti farmaceutici, pesticidi, adesivi e refrigeranti essendo regolata la loro diffusione soltanto a partire dalla fine degli anni '60 con la creazione di agenzie di protezione ambientali negli Stati Uniti e la promulgazione del *Clean Air Act* nel 1970 (Doherty, 2000). Una possibile fonte di tali inquinanti può essere l'uso di sostanze per la pulizia sia domestica sia industriale a base di ipoclorito di sodio quali la candeggina; questa può reagire con additivi utilizzati nel processo di pulizia, ad esempio tensioattivi e fragranze, generando un gran numero di composti organici clorurati molto tossici anche in grande concentrazione (Odabasi, 2008). Uno di questi è il tetracloruro di carbonio, registrato in concentrazioni fino a 101 mg/m³ usando il quantitativo di candeggina riportato sulla confezione, il quale è un potente ossidante la cui inalazione causa inattività del sistema nervoso centrale e degenerazione di fegato e reni (Foad, Kamel and Abd El-Monem, 2018), è un fortissimo gas serra, ed è stato eliminato dal Protocollo di Montreal

negli anni '90 in quanto ha un ruolo da protagonista nella distruzione dell'ozono stratosferico. Negli anni '70 il tetracloruro di carbonio è stato prodotto in grandissima quantità negli Stati Uniti, raggiungendo un picco di 500 milioni di tonnellate nel 1974 ottenuto dopo un trend in costante crescita fin dall'inizio del secolo scorso (Doherty, 2000). Si pensa possa essere un agente cancerogeno (Odabasi, 2008). Altri composti organici clorurati provenienti dall'uso domestico di candeggina osservati in quantità non trascurabili sono il cloroformio, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano e in generale un gran numero di composti a basso numero di carbonio (Odabasi, 2008). Altra fonte di composti organici volatili clorurati è la disinfezione dell'acqua tramite cloro, il quale reagisce con materiale organico naturale per formare prodotti secondari di disinfezione che inquinano le acque, in particolare i fiumi attorno alle aree più densamente popolate. Negli Stati Uniti sono presenti migliaia di siti contaminati da solventi clorurati e in Cina questo inquinante è uno dei più rilevati nel suolo, nelle acque e in atmosfera intorno all'area metropolitana di Pechino e nei delta del fiume Yangtze e del fiume Delle Perle (Huang *et al.*, 2014). Il contatto con i composti organici clorurati da parte dell'uomo può avvenire in una moltitudine di modi, essendo tali inquinanti molto presenti: inalazione dell'aria inquinata, tramite ingestione di cibo o bevendo ma anche tramite assorbimento cutaneo toccando acqua contaminata (Huang *et al.*, 2014). Questi composti sono classificati come tra i più pericolosi emessi in atmosfera (Álvarez-Montero *et al.*, 2010).

3.3 *Inquinanti di tipo farmaceutico nelle acque*

Un'attenzione crescente sta venendo orientata verso inquinanti di una nuova tipologia, detti emergenti. Tali inquinanti sono così definiti a causa delle basse concentrazioni, dell'ordine delle parti per miliardo, che sono rilevati dalle tecniche più sofisticate di analisi (Stefania Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018).

I farmaci sono costantemente introdotti nell'acqua tramite scarichi domestici, in quanto tali molecole sono largamente utilizzate. La loro attività biologica può portarli ad essere pericolosi per l'ecosistema acquoso e per l'uomo, in quanto possono trovarsi nelle acque potabili (Babić *et al.*, 2010). Le concentrazioni tipiche riscontrate nelle acque variano di diversi ordini di grandezza, passando da 10 ng/l a 1000 µg/l, concentrazione che si riscontra negli effluenti degli ospedali (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). Purtroppo, gli impianti di trattamento delle acque non sono progettati per fare fronte a questi nuovi inquinanti a concentrazioni così basse, di conseguenza è necessario impiegare nuove tecniche di abbattimento (Babić *et al.*, 2010). I farmaci sono stati trovati in ogni tipo di ambiente marino in ogni parte del globo: laghi, fiumi, mari, acque sotterranee, suoli e sedimenti (Dimitrakopoulou *et al.*, 2012). Particolare attenzione è rivolta agli antibiotici, in quanto questi se dispersi nell'ambiente possono provocare mutazioni ai batteri presenti, rendendoli resistenti a tale molecola (Dimitrakopoulou *et al.*, 2012). Gli antibiotici sono largamente utilizzati per il trattamento delle malattie in uomini e in animali e per conservare il cibo (Stefania Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018). Il loro utilizzo è stato normato recentemente per evitare che i microrganismi andassero incontro a mutazioni. Tali restrizioni sono state approvate in Europa e negli Stati Uniti. Nonostante ciò, l'uso di antimicrobici è stimato in crescita a cause dell'estensivo utilizzo nelle nazioni emergenti, in particolare Brasile e Cina (Stefania Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018). I contaminanti farmaceutici più osservati nei bacini idrici sono riportati nella seguente Tabella 3.9:

Tabella 3.9. Farmaci più comunemente riscontrati nei bacini idrici nel mondo. Dati estratti da (Stefania Freyria, Geobaldo and Bonelli, 2018)

Categoria	Famiglia	Esempi
Farmaci	Antibiotici	Amoxicillina, ofloxacina
	Regolatori dell'ipertensione	Valsartan
	Regolatori dei lipidi	Bezafibrato
	Steroidi	Estrone, testosterone
	β-bloccanti	Propranololo, salbutamolo
	Farmaci antinfiammatori non steroidei (FANS)	Ibuprofene, aspirina
	Antiepilettici	Carbamazepina
	Antidepressivi	Diazepam, venlafaxina
	Analgesici	Paracetamolo, morfina

La valutazione dei rischi legata all'emissione di prodotti farmaceutici nelle acque può essere molto complessa. In particolare, l'utilizzo di concentrazioni simili a quelle di vendita può portare ad una stima troppo grande. Alcuni studiosi hanno optato per la divisione delle sostanze in due categorie: pericolose per l'ambiente e non pericolose per l'ambiente, seguendo anche la normativa europea (Coutu *et al.*, 2012). Gli autori (Coutu *et al.*, 2012) hanno stilato una classifica di rischio dei farmaci più comunemente utilizzati, valutandone gli effetti sull'uomo e sull'ambiente. La classifica si basa sulla valutazione di cinque criteri che risultano comuni a tutte le analisi effettuate. La stabilità della classifica è determinata da un parametro, denominato *parametro di Gini*, che assume valore da 0 a 1. Valori prossimi allo 0 indicano una grande stabilità mentre valori tendenti a 1 risultano essere poco stabili (Coutu *et al.*, 2012). Nella seguente Tabella 3.10 è riportata la classifica delle prime dieci molecole farmaceutiche che presentano un rischio più alto rispettivamente per l'ambiente, per l'uomo e complessivo:

Tabella 3.10. Classifica di pericolo di sostanze farmaceutiche per le tre categorie: ambiente, uomo, complessivo. Tabella con modifiche da (Coutu *et al.*, 2012)

Classifica	Ambiente	Uomo	Complessivo
1	Etinilestradiolo	Etinilestradiolo	Etinilestradiolo
2	Fenofibrato	Testosterone	Testosterone
3	Tiagabina	Eritromicina A	Eritromicina A
4	Testosterone	Cortisone	Norfloxacina
5	Fluvastatina	Sulfametossazolo	Cortisone
6	Gemfibrozil	Amoxicillina	Sulfametossazolo
7	Eritromicina A	Ciprofloxacina	Amoxicillina
8	Simvastatina	Ciclofosfamida	Ciprofloxacina
9	Diclofenac	Norfloxacina	Ciclofosfamida
10	Irbesartan	Mitomicina	Mitomicina

L'amoxicillina, molecola antibiotica che è classificata settima nell'analisi del rischio, è comunemente prescritta come farmaco penicillinico, facente parte degli antibiotici β -lattamici. È stabile in ambienti acidi e viene assorbita nell'intestino, andando poi ad essere secreta tramite le vie urinarie in una forma attiva. In Figura 3.3 è riportata la sua struttura molecolare. L'amoxicillina agisce inibendo la sintesi delle barriere cellulari dei batteri ed è particolarmente attiva verso i Gram-negativi (Ataklti, Alemu and Abebe, 2016). È utilizzata per combattere malattie come l'influenza, le bronchiti, le polmoniti, la gonorrea e infezioni delle vie urinarie (Ataklti, Alemu and Abebe, 2016).

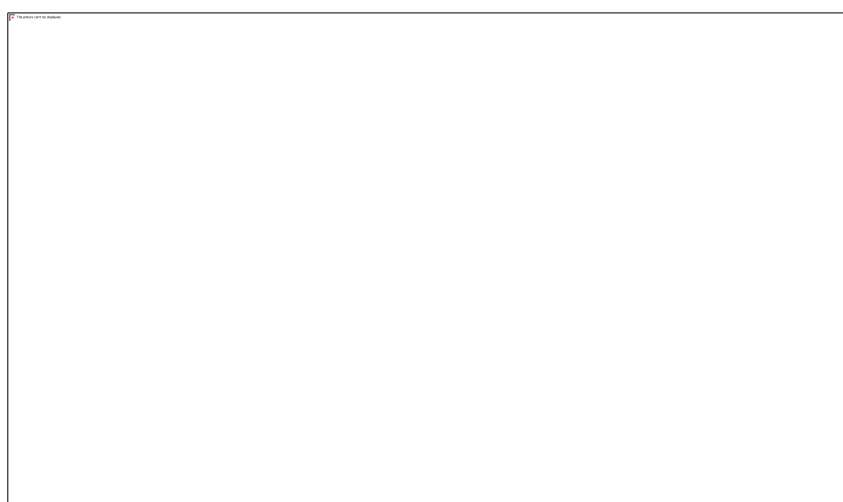


Figura 3.3. Struttura molecolare dell'amoxicillina, un farmaco antibiotico

La sua concentrazione nelle acque è stata registrata in un ampio range da ng/l a $\mu\text{g/l}$ (El Mehdi Benacherine *et al.*, 2016). I due metaboliti principali che ne derivano sono l'acido amoxilloico e la dichetopiperazina (Elizalde-Velázquez *et al.*, 2016) che sono espulsi tramite via urinaria. Inoltre, presenta un tempo di vita in ambiente acquoso che va dall'ora all'ora e mezza. La concentrazione di tale molecola registrata nelle acque è in aumento, nonostante per ora sia ancora molto bassa. I dati sono riportati in Tabella 3.11:

Tabella 3.11. Concentrazione di amoxicillina trovata in alcune acque del territorio italiano.
Tabella tratta da (Elizalde-Velázquez *et al.*, 2016)

Città italiana	Corpo acquifero	Concentrazione (ng/l)
Cagliari	Effluenti di impianto di trattamento delle acque	7.40
Cosenza		1.80
Roma		15.20
Palermo	Effluenti di impianto di trattamento delle acque	120.35
Napoli		1.80
Torino		4.74
Varese Olona		4.68
Varese Lago		4.68
Latina		15

Un'altra molecola farmaceutica comunemente utilizzata e trovata nelle acque urbane è l'ibuprofene, con una concentrazione che varia da 10 ng/l a 200 µg/l (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). L'ibuprofene è un antinfiammatorio non steroideo (*FANS*) largamente utilizzato in ogni parte del mondo per il trattamento dell'emicrania, della febbre e dei dolori muscolari (Hussain *et al.*, 2020). L'ibuprofene e i suoi metaboliti sono estremamente persistenti nell'ambiente e sono immessi nelle acque a cause dei reflui domestici o reflui industriali (Hussain *et al.*, 2020). La molecola presenta la seguente struttura, mostrata in Figura 3.4:

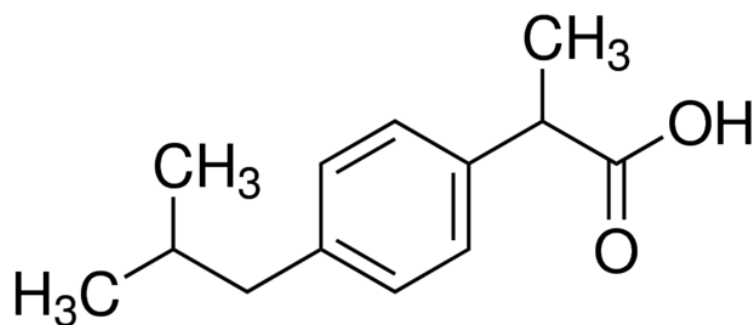


Figura 3.4. Struttura chimica dell'ibuprofene, un antinfiammatorio non steroideo (*FANS*).
Immagine da Sigma Aldrich con modifiche

Le attività antropogeniche sono responsabili dell'aumento di tale molecola nelle acque, in particolare le attività industriali e gli impianti di trattamento delle acque non propriamente consono al trattamento di tale molecola. È oramai analizzato in ogni tipo di bacino idrico quali laghi, fiumi, aree costiere e acque superficiali (Chopra and Kumar, 2020). Nella seguente Tabella 3.12 si può osservare la concentrazione registrata nelle più disparate parti del mondo:

Tabella 3.12. Concentrazione di Ibuprofene nelle acque di vari Paesi del pianeta. Dati tratti da (Chopra and Kumar, 2020)

Stato e località	Concentrazione ($\mu\text{g/l}$)
Sudafrica	19.2
Germania, Düren	3.5
USA, Fiume Mississippi	0.034
Usa, Ohio del nord, Lago Erie	1.2
Messico, valle Tula	1.4
Corea del sud, Fiume Mankyung	0.4
Cina, delta del Fiume delle Perle	1.4
Pakistan	610
Belgio	5.78
Canada	45

Come si può osservare, gli stati meno sviluppati fanno grande uso di prodotti farmaceutici che risultano in un'alta concentrazione riscontrata. Questo è anche giustificato dal fatto che in tali Paesi gli impianti di trattamento delle acque sono assenti o inefficaci (Chopra and Kumar, 2020).

4. Abbattimento degli inquinanti per via catalitica

L'abbattimento degli inquinanti descritti nel secondo capitolo è di fondamentale importanza affinché sia possibile rientrare nei parametri massimi di emissione imposti dai legislatori nel mondo. Tali limiti possono essere anche molto stringenti a seconda della tossicità della sostanza emessa. Per tale motivo è presente un gran numero di esperti ricercatori focalizzati alla scoperta di metodi sostenibili per l'abbattimento delle sostanze. L'uso di tecniche specifiche insieme ad un diverso utilizzo dei combustibili di base volto a ridurre i consumi e a rispettare le normative ha portato ad un netto miglioramento della qualità dell'aria, nonostante il consumo globale di energia sia in costante aumento così come l'utilizzo di fonti primarie inquinanti come il carbone (International Energy Agency, 2020). Negli Stati Uniti, l'*Environmental Protection Agency (EPA)*, ha stimato su tutto il territorio le emissioni dei più comuni inquinanti e dei loro precursori tramite la rete di monitoraggio della qualità dell'aria e utilizzando modelli ingegneristici principalmente relativi al settore dei trasporti e della produzione industriale. La Tabella 4.1 mostra il notevole miglioramento perpetrato in un arco temporale di quaranta anni negli Stati Uniti espresso in valori percentuali (US EPA, 2019); in particolare si può osservare come le emissioni di piombo in atmosfera siano state quasi del tutto eliminate, principalmente a seguito dell'adozione di benzine per il settore automotive senza piombo e l'adozione di normative specifiche per il controllo di questo determinato inquinante.

Tabella 4.1. Variazione percentuale delle emissioni dei principali inquinanti in diversi archi temporali. Tratto da (US EPA, 2019)

	1980 - 2020	1990 - 2020	2000 - 2020	2010 - 2020
Monossido di carbonio	-75	-69	-56	-27
Piombo	-99	-87	-76	-30
NO _x	-68	-65	-61	-41
COV	-59	-47	-27	-18
PM ₁₀	-63	-30	-27	-17
PM _{2,5}	---	-36	-43	-20
Biossido di zolfo	-92	-91	-88	-73

Un settore strettamente regolato, che impatta molto, è l'emissione di gas di scarico dai veicoli a motore. Nel mondo sono presenti circa 700 milioni di auto che vengono usate giornalmente, e si prevede che questo numero duplichi entro il 2030 (Piumetti and Russo, 2017). Nonostante le tecnologie relative ai sistemi energetici in grado di fornire lavoro meccanico siano in continuo sviluppo, ad esempio utilizzando sempre di più motori ibridi elettrici, la maggior parte delle auto è messa in movimento da un motore a combustione interna di diesel o benzina i quali danno origine a idrocarburi incombusti, monossido di carbonio, ossidi di azoto e particolato. L'Unione Europea ha imposto limiti sempre più stringenti con il passare degli anni,

introducendo le così dette normative “Euro” di regolamentazione delle auto diesel e benzina. Le riduzioni sono estremamente elevate, anche di diversi ordini di grandezza: ad esempio il valore massimo ammesso di emissioni di particolato per i veicoli rientranti nella categoria Euro 1 valida a partire dal luglio 1992 è pari a 0.14 g/km, mentre la normativa Euro 6d che entrerà in vigore da gennaio 2021 prevede come valore massimo 0,0045 g/km (Piumetti and Russo, 2017).

Questi risultati sono ottenibili attraverso più tecniche, alcune agenti direttamente sul processo di combustione, denominate tecniche primarie, e altre che si avvalgono dell'utilizzo di sostanze intermedie, denominate tecniche secondarie. Tra le tecniche secondarie la più importante è sicuramente la catalisi, che permette di velocizzare reazioni termodinamicamente favorite e ottenere le conversioni desiderate a temperature complessivamente più basse. Tale tecnica non è soltanto fondamentale per l'ambiente, ma è stato stimato che il 95% di tutti i prodotti in volume sono sintetizzati tramite l'utilizzo di catalizzatori (Piumetti and Russo, 2017).

Il fenomeno della catalisi è conosciuto già da tempi antichi; si conoscono processi fermentativi, che utilizzano enzimi dei batteri come catalizzatori, da migliaia di anni. La vita stessa è consentita soltanto tramite l'utilizzo di catalizzatori enzimatici presenti negli organismi viventi che permettono l'avvenimento di un numero gigantesco di reazioni facenti parte dei disparati cicli metabolici che in continuazione si susseguono.

La parola catalisi è stata introdotta dal chimico Berzelius nel 1835, ma la definizione moderna di catalizzatore, ossia una sostanza che accelera la velocità di reazione senza essere essa stessa consumata nel processo è stata fornita successivamente da Ostwald (Piumetti and Russo, 2017).

Per il controllo delle emissioni si utilizza principalmente la catalisi denominata *eterogenea*, in quanto la miscela reattiva è in fase diversa rispetto al catalizzatore. Un tipico esempio può essere la rimozione di gas inquinante attraverso l'uso di polveri fissate su un supporto solido, il quale deve possedere alcune proprietà per essere funzionale nel migliore dei modi. La catalisi eterogenea presenta alcuni svantaggi in quanto affinché la molecola possa reagire deve diffondere sulla superficie fino al raggiungimento del luogo nel quale avviene la reazione, denominato sito attivo; ne consegue che il fenomeno della catalisi eterogenea è superficiale, per tale motivo un catalizzatore efficiente sarà in possesso di una elevata area esposta al mezzo di reazione che spesso corrisponde a maggiori velocità e complessivamente ad una resa migliore.

I parametri di efficacia di un catalizzatore sono la conversione, la selettività e la resa. La prima esprime il quantitativo di molecola che ha reagito rispetto all'alimentazione; si esprime solitamente come valore percentuale e varia al variare dell'area superficiale e al tempo di vita del catalizzatore. Il parametro più importante, specialmente se si tratta di catalisi atta alla produzione industriale, è la selettività che esprime l'ottenimento di un determinato prodotto tra tutti quelli possibili dai reagenti di partenza e si esprime come il rapporto del prodotto desiderato con i reagenti alimentati, anch'esso espresso come valore percentuale. La selettività dipende dalle proprietà del catalizzatore, ad esempio la sua capacità ad ossidare: nel caso di ossidazioni complete si possono utilizzare metalli nobili mentre per ossidazioni parziali sono preferiti gli ossidi metallici. La resa è il prodotto dei due parametri precedentemente discussi.

Un passaggio cruciale in catalisi eterogenea è l'interazione della molecola reagente sul sito attivo. Questo avviene in tre passaggi il cui insieme è denominato cinetica intrinseca, e consiste in chemisorbimento, reazione e desorbimento dei prodotti. Affinché un materiale possa essere interessante dal punto di vista catalitico, deve essere rispettato il Principio di Sabatier, che sancisce l'efficacia di un catalizzatore solido tramite la sua propensione ad interagire con

prodotti, reagenti e intermedi di reazione. L'interazione non deve essere né troppo forte né troppo debole, risultando altrimenti in un abbassamento dell'attività catalitica complessiva (Piumetti and Russo, 2017).

Le proprietà principali di un supporto per fase attiva sono elevata area superficiale e piccola dimensione dei pori, la capacità di stabilizzare la fase dispersa alle alte temperature nonché una grandissima stabilità loro stessi, forte resistenza meccanica e basso costo. Il supporto stesso può essere cataliticamente attivo, come nel caso delle zeoliti, un'ampia classe di alluminio silicati con una geometria particolarmente precisa (Piumetti and Russo, 2017). I supporti maggiormente utilizzati sono:

- Allumina, principalmente nelle sue forme α e γ .
- Silice, che presente un'area superficiale estremamente elevata, fino a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$
- Titania in fase cristallografica anatasio
- Zirconia, che presenta stabilità all'avvelenamento da zolfo
- Zeoliti, le quali saranno trattate con più dettaglio

Altro parametro estremamente importante in catalisi è la dimensione dei pori, i quali permettono di ottenere una maggiore area superficiale e la capacità di risultare selettivi e agire come setacci molecolari. I materiali si dividono in tre categorie seguendo la nomenclatura IUPAC:

- Macroporosi quando il diametro medio dei pori è superiore a 50 nm
- Mesoporosi quando è compreso tra 2 nm e 50 nm
- Microporosi per diametri inferiori ai 2 nm.

I supporti più utilizzati sono solitamente microporosi o mesoporosi; la fase attiva è dispersa su di essi come nanoparticelle.

I catalizzatori possono andare incontro a degradazioni di vario tipo che inficiano le proprietà catalitiche stesse. Tra queste la più importante è la degradazione termica o sinterizzazione, che consiste nel movimento di siti attivi per migrazione portandoli ad unirsi tra loro o ad occludere i pori. Il meccanismo di movimento varia a seconda della temperatura alla quale il catalizzatore opera. Altri tipi di disattivazione consistono nell'avvelenamento, nella formazione di depositi e nel *leaching*. A seconda del tipo di meccanismo di inattivazione subito il catalizzatore può essere rigenerato; per esempio la formazione di depositi carboniosi sulla superficie può essere facilmente sistemato tramite gassificazione. La sinterizzazione è un processo generalmente irreversibile, mentre il *leaching*, che consiste nella perdita di siti attivi, può essere sistemato aggiungendone altri per impregnazione o scambio ionico (Piumetti and Russo, 2017).

4.1 Zeoliti

Il termine zeolite deriva dalla composizione delle parole greche che hanno il significato di "bollire" e "pietra", nome fornito dal mineralogista svedese Cronstedt 250 anni fa in quanto osservò l'emissione di grandi quantità di vapore quando queste pietre sono riscaldate, denotando la loro struttura altamente porosa e adsorbente. Al giorno d'oggi sono conosciute più di duecento tipi di zeoliti diverse, aventi proprietà strutturali peculiari (Martin, 2018). La maggior parte delle zeoliti naturali si forma a seguito dell'attività vulcanica: quando questi eruttano emettono grandi quantità di lava accompagnata da gas e polveri. La lava a contatto con l'acqua del mare solidifica, andando a formare nel corso di migliaia di anni questo materiale,

grazie anche alla presenza di sale. Il tipo di zeolite che si forma dipende fortemente dal tipo di residuo che va a contatto con l'acqua e dall'alcalinità e tipo di ioni presenti in questa (Moshoeshoe, Silas Nadiye-Tabbiruka and Obuseng, 2017).

Le zeoliti sono alluminosilicati cristallini e idratati con una struttura tridimensionale formata da tetraedri di SiO_4 e AlO_4 uniti insieme da atomi di ossigeno (Piumetti and Russo, 2017), la quale forma un reticolo ricco di micropori. Tali canali possono incorporare molti elementi e ossidi presentando una grande propensione all'utilizzo come setacci molecolari e nelle applicazioni di membrane. Tali oggetti possono essere ingegnerizzati per produrre una struttura mesoporosa o in forma fibrosa. Presentano una elevata acidità sia di Brønsted sia di Lewis, valendo loro il termine di "solidi acidi" (Martin, 2018). La presenza di una grande quantità di ioni intrappolati all'interno delle cavità ma non facenti parte del reticolo strutturale delle zeoliti consentono a questo materiale di essere perfetto per le applicazioni di scambio ionico. La presenza di ioni alluminio all'interno del reticolo, i quali hanno carica $3+$ anziché $4+$ del silicio, porta ad avere una netta carica negativa presente solitamente su un anione ossigeno unito all'alluminio. Per bilanciare tale carica molti cationi monovalenti o bivalenti interagiscono con la superficie tramite legami deboli di tipo elettrostatico (Moshoeshoe, Silas Nadiye-Tabbiruka and Obuseng, 2017). La presenza di ioni alluminio e silicio nel reticolo non è libera, ma segue la regola di Löwenstein che preclude l'esistenza di due ioni alluminio uniti da un ossigeno: non esiste quindi il legame Al-O-Al. Ne consegue che il rapporto di ioni silicio rispetto agli ioni alluminio è sempre maggiore o uguale ad uno ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 1$) (Weitkamp, 2000). La struttura delle zeoliti si può efficacemente dividere in struttura primaria e secondaria: Il primo tipo indica la sequenza di tetraedri formati da $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ che condividendo tra loro alcuni atomi di ossigeno assumono particolari forme geometriche regolari, cioè la struttura secondaria. Un'unità di cella della zeolite contiene sempre un numero intero di strutture secondarie, e al giorno d'oggi ne sono conosciute 23 diverse. Queste possono poi collegarsi tra di loro formando una struttura tridimensionale terziaria che ripetuta forma i differenti tipi di zeolite (Moshoeshoe, Silas Nadiye-Tabbiruka and Obuseng, 2017). La grande varietà di strutture che si formano è dovuta alla mobilità dell'angolo T-O-T (T è uno ione del tetraedro, o alluminio o silicio) che varia da 130° a 180° (Newsam, 1986), risultando in una grande varietà di dimensione dei pori: ad esempio la struttura della faujasite, che è una zeolite naturale, ha larghi reticoli con diametro medio di 1.18 nm. Questa si forma unendo tra loro delle strutture formate da 24 tetraedri note come β -cage o sodalite, connesse tramite le loro facce esagonali. Esistono zeoliti sintetiche che possiedono la stessa struttura della faujasite, denominate X e Y; tra loro varia il rapporto di Löwenstein, che nel primo caso risulta compreso tra 1 e 1.5 mentre nel secondo caso è maggiore di 1.5. Le zeoliti di tipo Y sono molto importanti in catalisi in quanto vengono utilizzate nei processi di cracking catalitico fluido (Weitkamp, 2000). Un'altra zeolite comunemente usata, di derivazione sintetica, è la ZSM-5 la quale presenta un rapporto silice/allumina di 39.4 (Ogura *et al.*, 2001) e possiede un sistema interagente di dieci anelli porosi a struttura secondaria pentasile che la rende ottima nei processi di sintesi dell'etilbenzene, dell'isomerizzazione dello xilene e la disproporzione del toluene ed è anche studiata per applicazioni catalitiche selettive in base alla forma (Weitkamp, 2000). Le zeoliti presentano una varianza pressoché nulla relativa alla distribuzione dei diametri medi dei pori i quali hanno un diametro dello stesso ordine di grandezza delle molecole organiche più piccole come il metano, a contrario dei normali materiali porosi utilizzati come ad esempio carboni attivi e gel di silice (Weitkamp, 2000). I siti acidi delle zeoliti presentano acidità di Brønsted e di Lewis; i primi si possono formare per reazioni di scambio ionico in ambiente acquoso tra sali di ammonio con conseguente degradazione termica degli ioni ammonio all'interno della zeolite oppure sempre per scambio ionico con i sali di un catione metallico multivalente, come ad esempio magnesio, calcio o lantanio seguito da degradazione termica. I siti di Lewis derivano da deidrossilazione causati da trattamenti termici a temperature superiori di 500°C dei siti di

Brønsted ma la loro natura chimica non è molto chiara: è stato ipotizzato che i siti di Lewis corrispondono a gruppi $[(AlO)^+]_n^{n+}$ rimossi dal reticolo della zeolite (Weitkamp, 2000).

Tra le zeoliti naturali di maggiore interesse spiccano la clinoptilolite e la mordenite in quanto possiedono una grossa stabilità chimica negli ambienti basici, forte resistenza termica e possibilità di rigenerazione assieme ad una notevole velocità di assorbimento all'equilibrio; tutte queste proprietà rendono le zeoliti naturali utilizzabili per applicazioni industriali e di tutela ambientale; infine questi materiali sono estremamente sostenibili (Korkuna *et al.*, 2006). La clinoptilolite presenta una formula generale della cella unitaria pari a $(NaKCa)_4(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24H_2O$ con una frazione di vuoto del 34% stimata dal quantitativo di acqua presente, la quale si insidia nelle cavità dove sono presenti cationi metallici a seconda dell'area geografica di provenienza della zeolite (Dosa *et al.*, 2018). Il rapporto Si/Al varia da 4.0 a 5.3. La clinoptilolite è utilizzata come adsorbente in applicazioni antibatteriche se accoppiata all'utilizzo di argento (Vasylechko *et al.*, 2017), si è osservato avere una grandissima selettività verso il cesio quando utilizzata come setaccio molecolare anche in presenza di un gran numero di cationi competitivi (American, 1960) e grazie al quantitativo di cationi metallici non pericolosi quali sodio, calcio e potassio presenti sulla superficie a seguito dell'effetto attrattivo dovuto alla presenza dell'atomo di alluminio al centro del tetraedro rispetto al silicio che conferisce una carica negativa, si presta ottimamente a operazioni di scambio ionico catturando elementi più pericolosi quali zinco e cadmio (Galletti *et al.*, 2020).

4.2 Abbattimento di composti organici volatili

La catalisi è utilizzata in applicazioni ambientali per abbattere una grande quantità di composti organici volatili tramite l'utilizzo di reazioni di ossidazione volte all'ottenimento di anidride carbonica. L'ossidazione catalitica è la tecnica più economica ed efficace per la rimozione dei COV, presentando il vantaggio di degradare completamente le molecole anziché trasferirle ad un'altra fase come avviene ad esempio nell'assorbimento. La presenza di un catalizzatore consente di abbattere gli inquinanti a temperature notevolmente inferiori, dai 250°C ai 500°C in base al tipo utilizzato, rispetto alle temperature di degradazione termica (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). Un altro punto di forza dell'ossidazione catalitica rispetto alla termica è la possibilità di controllare l'emissione di prodotti secondari generati, i quali possono talvolta essere molto nocivi; ciò avviene grazie alla selettività dei catalizzatori in utilizzo e alla ridotta temperatura di ossidazione (Huang *et al.*, 2015). Sono tuttavia presenti inconvenienti, in quanto l'ossidazione catalitica è ottimale soltanto a basse concentrazioni di composto organico volatile (inferiore alle 1000 ppm) e con un grande eccesso di ossigeno: queste condizioni implicano che è necessario un grande sforzo energetico per riscaldare i gas reattivi, in particolare quando è presente un notevole quantitativo di inerte, e la reazione stessa di combustione nonostante sia esotermica non è in grado di fornirli (Huang *et al.*, 2015). I processi catalitici ossidativi sono spesso associati ad un recupero energetico attuato da uno scambiatore di calore posto a valle, o nel caso di reazioni a basse temperature attuate da catalizzatori molto efficienti si può utilizzare calore di recupero. Essendo i composti organici volatili un'ampia classe di molecole, i catalizzatori usati per il loro abbattimento possono essere molto disparati e individuare quelli più efficaci può essere particolarmente impegnativo (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). In tempi recenti sono stati studiati catalizzatori volti ad abbassare sempre di più la temperatura di reazione e sono stati individuati due principali gruppi tra i più reattivi: i metalli nobili dispersi in forma nanoparticellare su un supporto poroso e gli ossidi di metalli di transizione; sono stati raggiunti grandi risultati arrivando ad ossidare a temperature prossime a quella ambiente (Huang *et al.*, 2015). Sono presenti anche studi relativi all'ossidazione di alcuni tipi di COV utilizzando zeoliti tal quali o come supporti per metalli nobili; alcuni autori hanno studiato l'ossidazione totale di benzene su zeolite di tipo Y trattata con scambio ionico per la

deposizione di palladio e rame e zeoliti di tipo FAU protonate usate come supporto per platino e palladio per l'ossidazione dell'o-xylene, ottenendo una conversione unitaria di tale componente, degradato interamente a CO₂, alla temperatura di 210°C (Schwanke, Balzer and Pergher, 2017).

4.2.1 Catalizzatori a base di metallo nobile supportato

Questi catalizzatori a base platino, palladio e rodio sono poco sostenibili in quanto presentano un altissimo costo del materiale utilizzato, anche se la sua percentuale in peso difficilmente supera il 5%. Sono tuttavia molto utilizzati in quanto presentano un'attività molto grande anche a basse temperature, sono inoltre molto resistenti alla degradazione termica e possono essere facilmente rigenerati (Huang *et al.*, 2015). I materiali di supporto più utilizzati sono materiali ceramici o metallici in forma monolitica o a nido d'ape (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). Tra i più comuni composti organici volatili testati sono presenti l'etilacetato, il toluene, propilene ed etilene; tutti questi vengono utilizzati a basse concentrazioni, molto diluiti con aria. L'attività catalitica non è circoscritta solo al tipo di metallo nobile ma è determinante il tipo di interazione che questo ha con il supporto; è stato dimostrato che supporti in grado di condurre ioni come l'ittrio stabilizzato su zirconia (YSZ) o ceria dopata con samario (SDC) forniscono un'attività molto maggiore rispetto a supporti non conduttori come gamma allumina o carbone per l'ossidazione dell'etilene utilizzando rutenio, nonostante presentano grado di dispersione e carico di metallo nobile inferiori rispetto alla media (Isaifan and Baranova, 2015). Tale andamento non è riscontrato con l'utilizzo di platino ma è determinante quando viene impiegato il rutenio. Il campione più reattivo usando rutenio si ha quando il supporto è YSZ, il quale presenta conversione del 100% a temperature prossime ai 180°C, nonostante a basse temperature sia meno reattivo rispetto al supporto SDC: la temperatura corrispondente ad una conversione del 50% è 150°C nel primo caso mentre 120°C nel secondo. Il campione più reattivo usando platino presenta un supporto a base di carbone attivo, che ossida completamente l'etilene alla temperatura di 120°C (Isaifan and Baranova, 2015). Il platino può anche essere immobilizzato su alcuni tipi di zeolite e supportato su cordierite disposta a nido d'ape o su fogli ceramici, i quali consentono tramite degli stabilizzatori di struttura a base di borati di ottenere una stabilità termica anche a temperature superiori ai 750°C per cicli di oltre 90 ore; tuttavia non è necessario raggiungere quelle temperature in quanti i metalli nobili sono estremamente attivi (Cecchini *et al.*, 2014). Quando è stato utilizzato il sistema platino supportato su zeolite di tipo faujasite NaY in forma polverosa è stato osservato il raggiungimento della conversione totale di molecola sonda, nel caso specifico CO, alla temperatura di 140°C. Essendo i catalizzatori a base platino estremamente attivi è spesso comune alle basse temperature avere una condizione di controllo diffusivo che si traduce in perdita di contatto catalitico; per tale motivo è fondamentale trovare una conformazione catalitica che garantisca il miglior utilizzo del platino. In particolare si tende ad usare forme nano particellari impaccate che tuttavia pongono il problema della generazione di flussi preferenziali e formazione di cluster e sono molto suscettibili a cambiamenti di orientazione e vibrazioni (Punde and Tatarchuk, 2012). Tutti questi motivi hanno portato allo sviluppo di catalizzatori a base platino supportati su ceria e silice posti su nichel metallico in forma microfibrosa, denominati MFEC, i quali consentono di evitare la formazione di questi problemi mostrando inoltre una maggiore stabilità e attività ottenuta grazie alla conduttività termica del nichel che consente una omogeneità non ottenibile nella semplice conformazione impaccata (Punde and Tatarchuk, 2012). Questi catalizzatori hanno fornito una conversione del 99% di CO in condizioni di temperatura ambientale, necessitando però di un ambiente umido che impedisce l'avvelenamento di catalizzatore alle basse temperature (Punde and Tatarchuk, 2012). Altri studi relativi all'utilizzo di zeoliti come supporto per fasi attive a base platino sono stati effettuati per l'ossidazione di metil isobutil chetone (MIBK) e comparate con l'attività ottenuta supportando platino su gamma allumina che

è la configurazione catalitica più utilizzata per l'abbattimento di composti organici volatili (Tsou *et al.*, 2005). Sono state usate tre tipi di zeolite, classificate in base al tipo di rapporto Si/Al, denominate *HFAU47* e *HFAU5* a struttura faujasitica e *HBEA50*. Analisi di caratterizzazione hanno evidenziato come un basso rapporto Si/Al corrisponda ad un elevatissimo numero di siti acidi sia di Lewis sia di Brønsted, avendo tuttavia un'area superficiale inferiore. I risultati mostrano come l'acidità del supporto non sia favorevole al procedere della reazione, ma consentono di ridurre la formazione di coke che in questo specifico caso avviene. L'attività migliore del platino si ha quando questo è supportato su zeoliti a basso contenuto acido e con rapporto Si/Al intorno a 50: in queste condizioni è stato osservato il raggiungimento del 100% di conversione alla temperatura di 180°C contro i 240°C ottenuti utilizzando un supporto a base di gamma allumina, il quale presenta inoltre un andamento differente della curva sigmoide, cioè la curva che si ottiene valutando la conversione di reagente in funzione della temperatura (Tsou *et al.*, 2005). Questi catalizzatori sono inoltre molto stabili nel tempo, presentando una leggera diminuzione dell'attività nelle prime 20 ore iniziali di trattamento a causa della formazione di coke che si deposita in superficie, ma non presentando poi ulteriore perdita di attività seguente (Tsou *et al.*, 2005). Il platino può anche essere utilizzato su allumina anodica in forma di monolite, trattata con acqua calda per un tempo che raggiunge le 18 ore. Questo serve a ottenere una maggiore area superficiale e un minore diametro medio dei pori, ottenendo delle conversioni confrontabili con platino supportato su gamma allumina. Nel caso di toluene come composto organico volatile sonda è stata ottenuta una conversione del 95% alla temperatura di 200°C (Rui *et al.*, 2014). L'utilizzo di più supporti varia le proprietà chimico fisiche dello stesso e l'attività catalitica, come è stato mostrato nel caso di una miscela di ceria e allumina in rapporti variabili dallo 0% al 51% in peso di CeO₂, utilizzando platino come fase attiva. Il problema principale con questo tipo di soluzione è la formazione di sottoprodotti dovuti all'attività catalitica stessa della ceria (Sedjame *et al.*, 2014). La ceria va a interpersarsi nel reticolo cristallino dell'allumina già a carichi molto bassi, pari al 7% e al 15% in peso, creando invece la sua tipica struttura per concentrazioni più elevate. L'effetto sinergico che ha la ceria è legato alla capacità di immagazzinare ossigeno da utilizzare per le reazioni di ossido riduzione che permette di ottenere una maggiore resistenza termica e impedire ai siti attivi di metallo nobile di sinterizzare (Sedjame *et al.*, 2014). Nella seguente tabella si può osservare come il quantitativo di ceria presente influenzi la conversione di n-butanolo rispetto al catalizzatore supportato esclusivamente su allumina, indicato con PtAC₀, a parità di quantitativo di platino utilizzato corrispondente allo 0.25% in peso.

Tabella 4.2. Conversione e selettività utilizzando diverse configurazioni di supporto per fase attiva, variando la concentrazione di ceria. Dati da (Sedjame *et al.*, 2014)

Catalizzatore	n-butanolo		Selettività a CO ₂ (%)	
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	A T ₅₀	A T ₉₀
PtCe	106	135	7	22
PtAC ₀	143	165	9	27
PtAC ₇	158	174	29	42
PtAC ₁₅	157	172	30	42
PtAC ₂₃	138	167	14	41

Come si può osservare dalla Tabella 4.2 il catalizzatore più attivo è quello supportato sulla sola ceria, con il problema che presenta una selettività a CO₂, che è il prodotto desiderato in tutti i processi di ossidazione catalitica, molto bassa. Tale fenomeno è dovuto alla lenta formazione

di butanale che è lo step determinante nella reazione di distruzione ossidativa del n-butanolo. Tutti questi campioni raggiungono selettività unitaria a biossido di carbonio a temperature prossime ai 200°C (Sedjame *et al.*, 2014).

Un'analoga tabella mostra i risultati ottenuti con gli stessi campioni ossidando acido acetico alle stesse condizioni utilizzate per il n-butanolo, ossia 1000 ppm di molecola sonda. In questo caso l'effetto della ceria è ancora più sviluppato, abbassando di molto la T₅₀ e T₉₀ rispetto al solo utilizzo di allumina. I risultati sono discussi nella seguente tabella:

Tabella 4.3. Conversione e selettività di acido acetico utilizzando diverse configurazioni di supporto per fase attiva, variando la concentrazione di ceria. Dati da (Sedjame *et al.*, 2014)

Catalizzatore	Acido acetico		Selettività a CO ₂ (%)	
	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	A T ₅₀	A T ₉₀
PtCe	185	204	86	91
PtAC ₀	268	165	94	95
PtAC ₇	223	242	89	93
PtAC ₁₅	209	223	83	89
PtAC ₂₃	209	221	87	91
PtAC ₅₁	201	215	91	95

Il fatto che la reazione non sia selettiva al 100% a CO₂ è imputabile alla formazione di sottoprodotti pericolosi quali acetone, formaldeide e metanolo a cause della capacità di immagazzinamento di ossigeno della ceria che spinge verso reazioni secondarie (Sedjame *et al.*, 2014).

È fondamentale la presenza di ossigeno in quanto oltre ad essere un reagente della combustione, permette di ossidare parzialmente il platino: è stato osservato che la presenza di una miscela di platino metallico e platino ossidato aumenta notevolmente l'attività catalitica, in particolare nell'ossidazione del metano, in quanto ha un effetto benefico sull'attacco del legame carbonio idrogeno. Un eccesso di ossigeno tuttavia risulta negativo in quanto si abbassa notevolmente il chemisorbimento dissociativo di metano sulla superficie (Bal'zhinimaev *et al.*, 2017).

I catalizzatori al palladio presentano una stabilità termica e idrotermale maggiore rispetto agli altri catalizzatori a metalli nobili e sono particolarmente efficaci quando si ha una presenza simultanea di palladio in forma metallica e palladio in forma ossidata (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). Il palladio è estremamente attivo e consente una ossidazione completa dei composti organici volatili a temperature inferiori a 100°C, come è stato osservato testando la sua attività verso formaldeide e metanolo quando supportata su allumina, che risulta essere anche in questo caso il supporto più largamente utilizzato (Álvarez-Galván *et al.*, 2003). Il palladio può essere utilizzato anche in combinazione con degli ossidi metallici in modo tale da ottenere una struttura a diversi stati di ossidazione che permette di ottenere una conversione ancora maggiore a temperature più basse; in particolare si è osservato come l'aggiunta di manganese sotto forma di ossido abbassa di oltre 20°C la T₉₀ e la T₅₀, presentando una traslazione della curva sigmoide (Álvarez-Galván *et al.*, 2003). La presenza di un supporto contenente siti acidi o basici influenza la quantità di palladio ossidato che si può ottenere in struttura, agevolando la sua capacità di ossidazione. Studi effettuati sul metanolo hanno dimostrato che la presenza di siti acidi superficiali delle zeoliti HY e NaY aumenta la

conversione alla medesima temperatura, riuscendo ad ossidare completamente la molecola a temperature inferiori ai 200°C (Jabłońska *et al.*, 2015). La seguente tabella mostra il risultato citato:

Tabella 4.4. T₅₀ e T₉₀ di ossidazione di metanolo utilizzando palladio supportato su tre tipi di supporto a carico di metallo nobile diverso. Dove non indicato la % di palladio è 0. Tabella con modifiche da (Jabłońska *et al.*, 2015)

Campioni	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Al ₂ O ₃	423	462
0,5% massa Pd	222	244
1,0% massa Pd	186	209
1,5% massa Pd	179	209
2,5% massa Pd	185	206
NaY	452	492
0,5% massa Pd	201	214
1,0% massa Pd	192	205
1,5% massa Pd	119	145
2,5% massa Pd	134	157
HY	442	490
0,5% massa Pd	235	261
1,0% massa Pd	170	192
1,5% massa Pd	90	120
2,5% massa Pd	137	156

L'abbassamento dell'attività catalitica all'aumentare del carico di palladio è giustificato da una peggiore dispersione del metallo stesso, cosa che non avviene per il carico ottimale risultato pari a 1.5%.

I catalizzatori supportati su materiali porosi presentano oltre al fenomeno catalitico in sé una grande predisposizione all'adsorbimento, che consiste in un accumulo di gas inquinante all'interno dei pori senza che questo reagisca (Kullavanijaya, Cant and Trimm, 2002); in particolare dei composti che facilmente sono adsorbiti a basse temperature sono i carbonati, che vengono successivamente rilasciati all'aumentare della temperatura di reazione. Di conseguenza un sistema catalitico efficiente prevede il rilascio delle sostanze adsorbite a temperature inferiori a quelle di ossidazione, permettendo di conseguenza l'avvenire della reazione (Kullavanijaya, Cant and Trimm, 2002).

Un altro metallo utilizzato spesso in applicazioni catalitiche è l'oro, nonostante inizialmente non fosse considerato particolarmente efficiente in tali applicazioni. Questo accadeva in quanto l'oro tal quale non reagisce bene, ma presenta una elevata attività quando si formano strutture contenenti difetti, in particolare durante la formazione di complessi assieme a ossidi metallici utilizzati come supporti (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). A contrario di quanto osservato con l'utilizzo di palladio, lo stato di ossidazione dell'oro non influisce sulla sua attività, mentre sono determinati la dimensione dei cristalli e la dispersione del metallo.

Catalizzatori a base di oro su ossidi di nichel e cerio sono stati sintetizzati da (Solsona *et al.*, 2011) tramite deposizione e precipitazione, ottenendo delle polveri ad alta selettività ed efficienza grazie anche alla grande area superficiale ottenuta. Test effettuati sul propano hanno evidenziato una totale ossidazione, perfettamente selettiva a CO₂, alla temperatura di 325°C con un contenuto in oro del 2.2% (Solsona *et al.*, 2011). Un altro autore che ha studiato in modo esteso i catalizzatori a base di oro è (Carabineiro *et al.*, 2015), il quale ha testato oro al 1% in peso su ossidi metallici quali ossido di rame, di ferro, di magnesio, di lantanio, di niobio e di ittrio ossidando etilacetato e toluene. I risultati evidenziano come l'aggiunta di oro ad alcuni tipi di ossidi, in particolare MgO, aumenti l'attività catalitica abbassando la T₁₀₀ di oltre 100°C (Carabineiro *et al.*, 2015). Di seguente è riportata una tabella riassuntiva che evidenzia come l'apporto di oro migliori l'attività catalitica:

Tabella 4.5. Temperature di conversione pari al 10%, al 20%, al 50%, al 90% e al 100% di etilacetato su catalizzatori a base di ossidi metallici e oro. Confronto tra l'assenza e la presenza di oro con carico pari all'1%. Tabella tratta da (Carabineiro *et al.*, 2015) con modifiche

Campione	T ₁₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
CuO	229	240	259	290	311
Au/CuO	229	240	255	272	289
Fe ₂ O ₃	294	308	328	355	370
Au/Fe ₂ O ₃	280	293	315	341	354
La ₂ O ₃	295	312	338	367	384
Au/La ₂ O ₃	269	278	295	315	325
MgO	296	319	349	400	400
Au/MgO	246	256	267	273	290
NiO	270	282	309	344	365
Au/NiO	245	256	278	315	345
Y ₂ O ₃	335	359	400	400	400
Au/Y ₂ O ₃	307	322	345	363	379

L'incremento maggiore che si osserva utilizzando come supporto ossido di magnesio e di ittrio è giustificabile in quanto tali ossidi non presentano una elevata attività tal quale. L'oro è attivo sia nel suo stato di ossidazione Au⁰ sia nel suo stato di ossidazione Au⁺, ma la presenza di Au³⁺ nell'ittrio può essere una causa della sua ridotta attività (Carabineiro *et al.*, 2015).

4.2.2 Catalizzatori a base di ossidi metallici

I catalizzatori formati da ossidi di metalli di transizione sono molto più economici rispetto a quelli contenenti metalli nobili. Stanno recentemente acquisendo più interesse rispetto ai precedenti in quanto sono più sostenibili (Huang *et al.*, 2015). A contrario di quanto accade con i metalli nobili, questi catalizzatori possono anche non essere supportati, ma utilizzati tal quale. I più utilizzati sono ossidi di rame, ossidi di manganese, ossidi di cobalto, ossidi di ferro, ossidi di nichel e ossidi di cromo (Kamal, Razzak and Hossain, 2016). Presentano generalmente un'attività inferiore rispetto ai metalli nobili, ma oltre ad essere più economici sono anche più resistenti agli effetti di avvelenamento e più propensi alla rigenerazione. L'ossido di rame è stato testato supportato su zeolite di tipo H-Y per ossidare propilene e ha fornito come risultato una conversione del 90% a 350°C (Yu and Kevan, 1990). Alcuni catalizzatori di metalli di

transizione ossidati possono essere attivi anche nella fotocatalisi, come evidenziato da (Licciulli *et al.*, 2016). In particolare, è estremamente attivo il biossido di titanio. I catalizzatori di metalli di transizione possono essere anche estremamente selettivi verso un prodotto desiderato, come nel caso dell'ossidazione di propilene ad acroleina con molibdato di bismuto (Sprenger, Kleist and Grunwaldt, 2017). Un catalizzatore che si è rivelato molto attivo nell'ossidazione del propilene è l'ossido rameoso. Sono state testate più strutture cristalline ed è stato evidenziato come la forma più attiva è quella cubica, la quale permette una conversione unitaria a 180°C (Hua *et al.*, 2014).

4.3 Processi Fenton per l'abbattimento di farmaci nelle acque

Il crescente interesse verso i contaminanti emergenti, tra cui i farmaci nelle acque, ha portato allo sviluppo di nuove tecniche catalitiche particolarmente efficaci detti Processi di ossidazione avanzata. Queste tecniche non solo abbattano l'inquinante ma lo mineralizzano, rendendone più facile la separazione (Verma and Haritash, 2019).

Tra queste tecniche, una delle più promettenti è il processo Fenton che si basa sulla produzione di radicali idrossilici che sono estremamente reattivi e ossidanti, presentando una propensione all'attacco di ogni molecola organica (Verma and Haritash, 2019). Questi radicali sono secondi in reattività, meno potenti soltanto del fluoro (Guo, Xie and Chen, 2015). Le reazioni del processo Fenton coinvolgono ossidoriduzioni tra l'acqua ossigenata e ioni ferro dispersi in soluzione o immobilizzati su supporti. La simultanea presenza di ioni ferrico e ferroso consente la rigenerazione di quest'ultimi. La serie di reazioni per la formazione del radicale idrossilico è riportata nelle seguenti formule (Verma and Haritash, 2019):



Questo processo è estremamente efficace per il trattamento di basse concentrazioni di farmaci. Sono stati riportati risultati di completa ossidazione del farmaco amoxicillina ad una concentrazione di 450 µg/l in condizioni di pH acido dopo 30 minuti di reazione (Homem, Alves and Santos, 2013). In condizioni di rapporto molare tra acqua ossigenata e ioni ferroso di 10:1 è stata osservata una completa ossidazione di amoxicillina dopo soltanto 2 minuti (Homem, Alves and Santos, 2013). Il pH gioca un ruolo importante nelle reazioni di tipo Fenton in quanto permette di stabilizzare l'acqua ossigenata e di garantire una più lunga reattività (Sik Jung *et al.*, 2009). Senza l'aggiunta di uno stabilizzatore del pH, che può essere un acido di qualsiasi tipo, la degradazione di H₂O₂ può non portare alla formazione del radicale idrossido, rendendo l'intero processo inutile (Sik Jung *et al.*, 2009). Oltre al processo Fenton, esistono i processi di ozonizzazione, fotolisi, sonicazione e fotocatalisi con semiconduttori (Homem, Alves and Santos, 2013). La sonicazione consiste nella formazione di microbolle che raggiungono temperature estremamente elevate, dell'ordine dei 5000 K, e di pressioni di 1000 atm (Verma and Haritash, 2019). Queste condizioni estreme dissociano omoliticamente la molecola di acqua generando i radicali idrossilici. Se questo tipo di trattamento è accoppiato al processo Fenton, ne può aumentare la sua reattività.

Il processo Fenton può anche essere migliorato utilizzando una fonte di radiazione elettromagnetica ultra violetta che porta ad ottenere delle reazioni aggiuntive (Verma and Haritash, 2019). Questo processo prendere il nome di foto-Fenton:



Il processo Fenton può portare alla formazione di alcuni sottoprodotti tossici, per tale motivo è importante assicurarsi di ottenere un'ossidazione il più completa possibile (Trovó *et al.*, 2010). Per l'antibiotico amoxicillina è stato proposto un lungo meccanismo di reazione che prevede la formazione di quattordici sottoprodotti avente catena carboniosa mano a mano sempre più piccola (Trovó *et al.*, 2010). È importante garantire una consona quantità di ioni ferro per evitare che tutti i siti di coordinazione siano occupati dalla molecola reagente e non dall'H₂O₂, impedendo la formazione del radicale idrossilico. È stato osservato che il rapporto minimo tra ioni ferro e ibuprofene è di almeno 0.13 (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). La reazione in presenza di luce è estremamente più reattiva rispetto al corrispettivo in condizioni di buio (*dark Fenton*) come evidenziato dallo studio di (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). La degradazione di ibuprofene è risultata nulla nel caso di reazione in condizione di buio, anche dopo un tempo di ventiquattro ore. In contrasto, la presenza di raggi UV ha portato ad una riduzione del 40% entro le due ore di reazione (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). Risultati analoghi di test Fenton sono stati riportati anche per il paracetamolo, che ha presentato una rimozione del 90% dopo quattro ore di reazione in presenza di forte eccesso di acqua ossigenata, a pH pari a 4.5 (July *et al.*, 2011).

5. Prove sperimentali

Le prove sperimentali sono state eseguite per valutare l'attività catalitica di due campioni di clinoptilolite a cui è stato aggiunto un quantitativo di ioni ferrico e ferroso ottenendo una quantità massica percentuale di questo elemento pari al 3% tramite meccanismo di scambio ionico. L'attività catalitica è stata osservata tramite due reazioni. La prima è avvenuta in fase eterogenea solido gas ossidando due composti organici volatili utilizzati come sonda, ossia propilene ed etilene. La seconda è avvenuta tramite reazioni ossidoriduttive in fase eterogenea liquido solido con meccanismo Fenton in assenza di luce, con l'aggiunta di acido ascorbico e acqua ossigenata; in questo caso è stato inizialmente utilizzato Acid Orange 7 (AO7) come reagente in quanto è una molecola organica che simula efficacemente il comportamento dei comuni inquinanti organici in fase acquosa. In seconda battuta è stata valutata l'efficacia della suddetta reazione per la degradazione di farmaci comunemente presenti nelle acque reflue domestiche. In particolare, sono stati studiati amoxicillina, ibuprofene e paracetamolo. L'abbattimento percentuale di tali molecole nelle reazioni Fenton è stato osservato tramite analisi spettrofotometrica UV-Vis. Di seguito sono riportati i procedimenti operativi per la caratterizzazione dei campioni e la valutazione dell'attività catalitica.

5.1 Preparazione, caratterizzazione e test catalitici

5.1.1 Sintesi del catalizzatore

Di seguito sono riportate le procedure sperimentali atte a sintetizzare i campioni di clinoptilolite con 3% di ferro in peso nello stato di ossidazione II e III per l'ossidazione dei COV etilene e propilene, tramite scambio ionico.

Sono stati sintetizzati due campioni da 4 g di clinoptilolite, fornita dall'azienda Zeolado (Grecia), al 3% massico di ferro, utilizzando come precursore cloruro di ferro e nitrato di ferro fornito da Sigma Aldrich, rispettivamente per lo stato di ossidazione 2 e 3. Siccome la clinoptilolite tal quale presenta già un quantitativo di ferro naturale pari allo 0.68% atomico, ottenuto tramite analisi spettroscopica EDX (Dosa *et al.*, 2018), sono stati effettuati calcoli per poter ottenere il valore complessivo giusto. In accordo con tali calcoli, sono stati pesati rispettivamente 0.1809g di cloruro di ferro (FeCl_2) e 0.3675g di nitrato di ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

La clinoptilolite è stata inizialmente lavata per poter rimuovere le eventuali impurezze immergendola in acqua e agitando per trenta minuti su un agitatore magnetico a temperatura ambiente. Successivamente è stata centrifugata a 5000 rpm per 10 minuti, in modo tale da poter separare la polvere sul fondo dal surnatante e lasciata in stufa una notte per rimuovere l'ultima acqua residua.

Una volta ottenuta clinoptilolite lavata si è passato alla sintesi del catalizzatore miscelando in 250 ml di acqua demineralizzata ultrapura MilliQ a 50°C il quantitativo precedentemente pesato di cloruro di ferro e nitrato di ferro in due becker differenti; una volta solubilizzato il sale è stata aggiunta la clinoptilolite e lasciata miscelare per 2 ore. Tale procedura serve ad attuare lo scambio ionico tra i cationi fisisorbiti sulla superficie della clinoptilolite e il ferro disciolto in soluzione. Finita questa operazione si è passato a lavare il catalizzatore ottenuto finché il pH dell'acqua di lavaggio, valutato tramite cartina tornasole, non risultasse neutro in maniera analoga a quanto precedentemente fatto. Tale operazione è necessaria in quanto lo scambio ionico può portare ad una acidificazione della soluzione che genererebbe problemi di stabilità del catalizzatore durante la fase di calcinazione. Dopo i lavaggi la polvere umida è stata inserita in stufa a essiccare a 60°C con ventilazione per una durata di dodici ore.

I campioni asciutti sono stati calcinati a 550°C per 5 ore impostando una rampa di temperatura pari a 2°C/min. La calcinazione è un'operazione fondamentale nella sintesi di catalizzatori in quanto permette, grazie alle alte temperature raggiunte all'interno del forno, di agglomerare e degradare le particelle più piccole di precursore (Piumetti and Russo, 2017), permettendo di ottenere una maggiore stabilità termica durante la fase di test.

5.1.2 Caratterizzazione dei campioni

Le proprietà chimico fisiche dei catalizzatori, le quali sono di fondamentale importanza per l'attività catalitica, sono state determinate tramite l'utilizzo di tecniche analitiche diverse.

È stata effettuata la prova di fisisorbimento di azoto a 77 K (Micromeritics Tristar II 3020, v1.03, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA, 2009), la quale permette di valutare l'area superficiale specifica (S_{BET}) e il volume totale dei pori (V_p). La procedura necessita di una preventiva fase di pretrattamento insufflando azoto a 200°C per un tempo pari a 2 ore. Tale operazione è necessaria per permettere l'eliminazione di eventuali sostanze adsorbite sulla superficie del catalizzatore, come ad esempio umidità, che comprometterebbero la qualità dell'analisi. L'analisi consiste nell'invio di azoto alla temperatura di ebollizione e lo strumento registra il quantitativo necessario a formare uno strato monomolecolare di molecole di gas adsorbite fisicamente sulla superficie del catalizzatore, legate tramite interazioni deboli di tipo Van der Waals in maniera aspecifica. La ridotta dimensione dell'azoto permette inoltre di diffondere attraverso i pori della sostanza analizzata. È importante che la temperatura sia quella di ebollizione dell'azoto perché consente di avere un più facile fisisorbimento. La quantità di gas adsorbita dipende dalla sua pressione relativa, aumentando all'aumentare di essa. I risultati possono essere riportati sotto forma di grafico nel quale è mostrato il grado di copertura superficiale in funzione della pressione parziale a temperatura costante (Piumetti and Russo, 2017). Tale rappresentazione prende il nome di isoterma di Langmuir e consente di ricavare le informazioni necessarie. Ad una fase iniziale di adsorbimento, durante la quale il grado di copertura aumenta fino ad arrivare ad un massimo in corrispondenza della pressione relativa pari a uno, segue la fase di desorbimento dove si osserva una diminuzione di tale parametro, in accordo con la teoria. La curva di desorbimento tuttavia non coincide con quella di adsorbimento in quanto sono presenti fenomeni di condensazione capillare, principalmente nei materiali mesoporosi e microporosi, come descritto dall'equazione di Kelvin (Piumetti and Russo, 2017):

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (4.1)$$

La quale descrive la variazione di tensione di vapore al variare del raggio della goccia. L'esistenza di una variazione tra la curva di adsorbimento e quella di desorbimento genera un ciclo di isteresi dal quale si può dedurre la forma dei pori. Il metodo di calcolo per la valutazione dell'area superficiale specifica è il modello BET (Brunauer – Emmett – Teller) che si basa sulle ipotesi di formazione di più strati di molecole adsorbite, raggiungimento dell'equilibrio termodinamico tra gli strati senza interazione tra di essi, calore adsorbito pari al calore di condensazione del gas e assenza di interazioni tra molecole adsorbite e molecole in fase gassosa. La valutazione del volume dei pori avviene tramite modello BJH (Barett – Joyner – Halenda) che si basa sull'equazione di Kelvin ipotizzando una forma cilindrica o a fessura dei pori.

Un'altra analisi effettuata è stata la diffrazione a raggi X, denominata XRD dal suo acronimo inglese (*X-ray diffraction*). È importante in quanto permette di ottenere risultati riguardo la struttura cristallina dei solidi analizzati. Viene utilizzata per identificare la fase cristallina e determinare la dimensione della cella unitaria. Durante l'analisi un fascio di raggi

X incida sulla superficie del solido ed è diffratto dagli atomi disposti in una struttura cristallina secondo la legge di Bragg (Piumetti and Russo, 2017):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.2)$$

La quale afferma che due fasci rifratti sono in concordanza di fase se e solo se la differenza di cammino ottico è pari ad un numero intero di volte la lunghezza d'onda incidente. Le famiglie di piani della struttura sono identificati da tre numeri interi comunemente rappresentati dalle lettere h, k e l denominati indici di Miller. L'analisi diffrattometrica permette di capire al variare dell'inclinazione del raggio incidente quali orientazioni dei piani cristallini sono presenti nella struttura, e confrontandoli con una banca dati permette di valutare la superficie del catalizzatore. L'analisi è stata eseguita utilizzando un diffrattometro (X'Pert Philips PW3040 con radiazioni Cu K α , 2 θ range = 10°–80°; step = 0.0131303° 2 θ ; time per step = 0.3 s): lo strumento prevede un analizzatore che è investito dalla radiazione rifratta e ne registra i valori, il quale può ruotare così come il campione in modo tale da poter analizzare l'intera superficie e permettere una correlazione tra l'intensità dei raggi X diffratti e l'angolo 2 θ che si forma tra la radiazione incidente e la posizione del rilevatore. Ampiezza e intensità dei picchi può essere confrontata tramite la banca dati ottenendo informazioni relative alla struttura cristallina del materiale in esame.

Un'altra tecnica analitica utilizzata è la XPS, ossia spettroscopia fotoelettrica. Serve per poter valutare la composizione chimica di superfici solide fino a 5 nm di profondità. Consente di ottenere una valutazione dello stato di ossidazione di elementi e dei legami chimici presenti (Piumetti and Russo, 2017). Il grafico che si ricava da tale analisi presenta l'energia di legame, espressa in eV, sull'ascissa mentre i conteggi per secondo sull'ordinata. La deconvoluzione dei picchi permette la valutazione dello stato di ossidazione degli elementi.

La concentrazione di ferro nel campione è stata valutata tramite analisi EDS e ICP.

Sono anche state ottenute immagini superficiali tramite l'apparecchiatura FESEM, che fornisce una fotografia della superficie.

5.1.3 Ossidazione di etilene e propilene

Entrambi i catalizzatori sintetizzati sono stati testati sia con etilene sia con propilene in reattore tubolare di vetro pyrex con GHSV pari a 20000 ore⁻¹ posto all'interno di una camicia riscaldante. La massa di catalizzatore utilizzata è pari a 0.1g posto all'interno del reattore su un supporto di lana di quarzo. Il campione è stato pellettizzato in modo tale da avere uniformità di dimensione della polvere e impedire l'eccessivo schiacciamento che può creare una perdita di carico troppo elevata. La granulometria scelta è compresa tra 300 μm e 212 μm . La miscela di gas in ingresso contiene un quantitativo pari a 500 ppmv di molecola sonda inquinante posta in azoto, con il 10% in volume di ossigeno per una portata volumica totale pari a 50 ml/min. La temperatura è misurata da una termocoppia di tipo K posta a 1 mm dalla superficie del letto catalitico. Le prove sono state condotte in tre cicli successivi, durante il quale si è raggiunta ogni volta la temperatura limite di 700°C. Tale prova è risultata utile a verificare la stabilità in cicli successivi del catalizzatore, simulando in modo più verosimile una reale applicazione ambientale.

Una fase iniziale dello studio è stata necessaria per comprendere il miglior tipo di pretrattamento da fare. Essendo la clinoptilolite un materiale estremamente adsorbente, questa può facilmente catturare i carbonati, che sono poi rilasciati a più alte temperature. Le prove sperimentali hanno evidenziato come il tipo di pretrattamento migliore risulti essere in azoto puro, per un flusso totale identico di 50 ml/min, per una durata di 1 ora alla temperatura di

300°C. Sono quindi state eseguite le prove per ogni campione con entrambi i gas, confrontandole anche con quanto ottenuto per la clinoptilolite non scambiata.

Le prove catalitiche sono state condotte subito dopo la fine del pretrattamento, impostando le portate di gas in modo tale da rispettare le condizioni sopra citate e attendendo 15 minuti prima di iniziare per stabilizzare l'analizzatore e il reattore. Le prove sono state condotte a isoterme di 25°C l'una mantenute fino allo stabilizzarsi della corrente rilevata, con rampe tra una e l'altra pari a 5°C/min. La prova è stata considerata terminata al raggiungimento della temperatura di 700°C. L'analizzatore utilizzato è in grado di rilevare soltanto le molecole di CO e CO₂. La valutazione della conversione totale di gas inquinante è stata valutata secondo la seguente formula:

$$\frac{C_{inq,in} - C_{COx\ tot,out}}{C_{inq,in}} \quad (4.3)$$

Dove la concentrazione di CO_x totale in uscita è data dalla somma di CO e CO₂ registrata dal rilevatore, entrambe espresse come concentrazione in parti per milione. Sono state valutate anche le selettività a CO e CO₂ con formule analoghe a quella riportata sopra, sostituendo la concentrazione di CO_x totali con le corrispondenti concentrazioni.

$$\frac{C_{inq,in} - C_{CO\ tot,out}}{C_{inq,in}} \quad (4.4)$$

$$\frac{C_{inq,in} - C_{CO2\ tot,out}}{C_{inq,in}} \quad (4.5)$$

Il rilevatore riporta la concentrazione di CO₂ come percentuale, di conseguenza è stato necessario moltiplicare di un fattore pari a 10⁴ per ottenere il valore in parti per milione. Infine, per valutare la stabilità termica del campione, sono state effettuate prove della durata di quattro ore impostando la temperatura alla T₉₀.

5.1.4 Prove Fenton

Entrambi i catalizzatori sono stati utilizzati per la valutazione dell'attività catalitica nei processi di tipo Fenton, utilizzando come molecola sonda l'Acid Orange 7 (Sigma Aldrich, Germania). La reazione è stata condotta in un becker di 250 ml in condizioni di assenza di luce per evitare che questa possa influire sulla cinetica di reazione, in quanto l'AO7 è una molecola fotosensibile. All'interno del becker sono stati versati 100 ml di soluzione contenente 35 mg/l di Acid Orange 7, la quale è stata posta in agitazione a 150 rpm a temperatura ambiente. La valutazione dell'abbattimento di questo inquinante è stata eseguita osservando gli effetti di tutte le combinazioni possibili dei tre reagenti che prendono parte ossia H₂O₂, acido ascorbico e il campione di ferro clinoptilolite, a turno quello contenente ioni ferroso e ione ferrico. Il rapporto molare di tali reagenti è stato scelto rispettivamente pari a 10:10:1, fissando il quantitativo di clinoptilolite pari a 1 g/l. Sono stati quindi pesati 0.095 g di acido ascorbico e prelevati con pipetta 55 µl di H₂O₂, corrispondenti ai rapporti molarari sopra citati. La prova è stata quindi eseguita prima utilizzando ciascuno di questi reagenti separatamente, poi a coppie di due e infine tutti e tre insieme per un totale di sette prove per ogni campione di clinoptilolite. Ogni prova è stata condotta per un tempo pari a 1 ora, con campionamenti ogni 10 minuti di 0.5 ml diluiti in 1.5 ml di acqua pura. La valutazione dell'attività catalitica è stata eseguita tramite analisi spettrofotometrica UV-Vis da 200 nm a 800 nm di lunghezza d'onda, andando a registrare l'assorbanza dei vari campioni di soluzione prelevati, dato dal quale è possibile ricavare la concentrazione di AO7 utilizzando la legge di Lambert-Beer. L'Acid Orange 7 può esistere in due forme molecolari differenti, presentando in forma di idrazone un picco molto evidente di assorbimento ad un valore di lunghezza d'onda pari a 485 nm. Lo spettrofotometro

funziona grazie al passaggio di radiazione luminosa monocromatica attraverso una distanza nota, nel caso in esame 1 cm, dentro la soluzione esaminata. È necessario fornire una prima lettura utilizzando acqua pura in modo da fornire una base per le successive analisi. La diluizione è necessaria in quanto la linearità della legge di Lambert-Beer è garantita soltanto in un intervallo di assorbanza compreso tra 0 e 1. Dopo il prelievo è stata effettuata una centrifugazione a 5000 rpm per 30 secondi per separare la fase solida dalla soluzione, che deve essere limpida per poter essere analizzata tramite tecniche spettrofotometriche.

Le prove per l'abbattimento di farmaci sono state valutate in maniera analoga, cambiando soltanto i rapporti molari scelti tra ferro, acido ascorbico e acqua ossigenata. In questo caso è stata utilizzata la configurazione 1:1:1, in quanto la configurazione 1:10:10 presentava problemi legati al grande picco di assorbanza dell'acido ascorbico a lunghezze d'onda simili a quella dei farmaci trattati. Le concentrazioni dei farmaci sono state scelte in modo tale che la loro assorbanza cadesse all'interno dell'intervallo tra 0 e 1. Studi bibliografici hanno portato alla scelta della valutazione di amoxicillina ad una concentrazione di 50 mg/l, la quale presenta un picco a 272 nm (Li *et al.*, 2012). L'ibuprofene è stato valutato ad una concentrazione di 300 mg/l ed il picco è stato valutato a 264 nm (Fisher Scientific, 2020). Il paracetamolo è stato valutato ad una concentrazione di 10 mg/l ed il picco valutato a 243 nm (Behera, 2012).

La correlazione che lega l'assorbanza alla concentrazione è stata valutata tramite taratura dell'Acid Orange 7 usando una soluzione a concentrazione nota. Si è partiti da una concentrazione pari a 17.5 mg/l ed è stato registrato il corrispondente valore di assorbanza. Si sono costruiti cinque punti di taratura diluendo di un fattore due la soluzione dello step precedente. Da tale retta è stata valutata la concentrazione di Acid Orange 7 ad ogni step in cui è stata misurata l'assorbanza, in modo tale poter ricavare la percentuale di abbattimento finale. In maniera analoga è stata eseguita la valutazione della retta di taratura di amoxicillina, ibuprofene e paracetamolo, tutte valutate su cinque punti.

Le rette di taratura per le quattro sostanze trattate sono riportate in Figura 5.1 e Figura 5.2. L'alto grado di correlazione, come si osserva dal parametro *R-Square*, indica la bontà del metodo di valutazione negli intervalli di concentrazione proprio di ogni molecola. Non è stato possibile utilizzare la stessa concentrazione per tutti gli esperimenti in quanto si sarebbe osservata un'assorbanza non conforme alla legge di Lambert-Beer, dando errori di incertezza sperimentale.

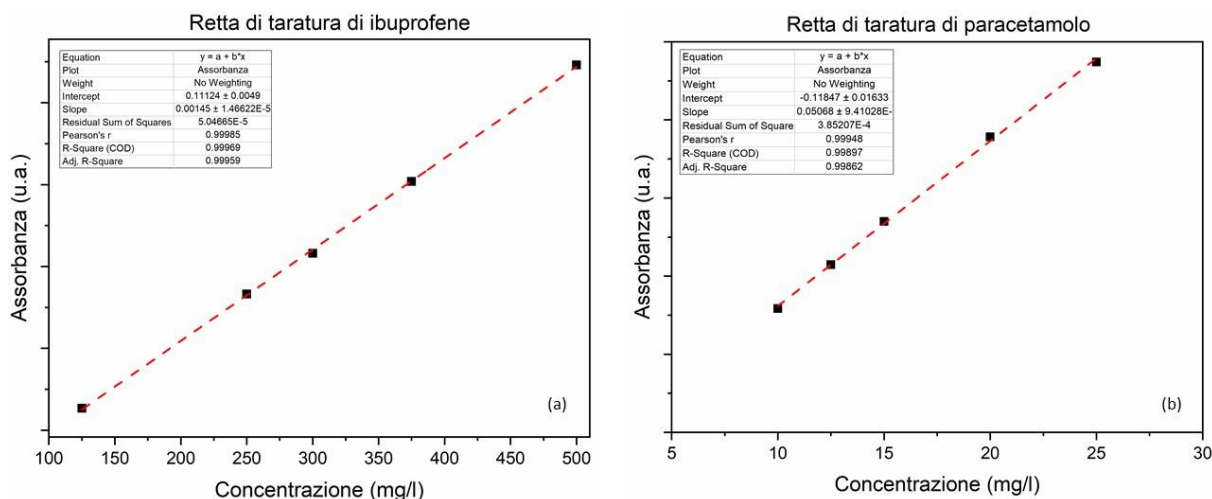


Figura 5.1. Retta di taratura di ibuprofene (a) e paracetamolo (b).

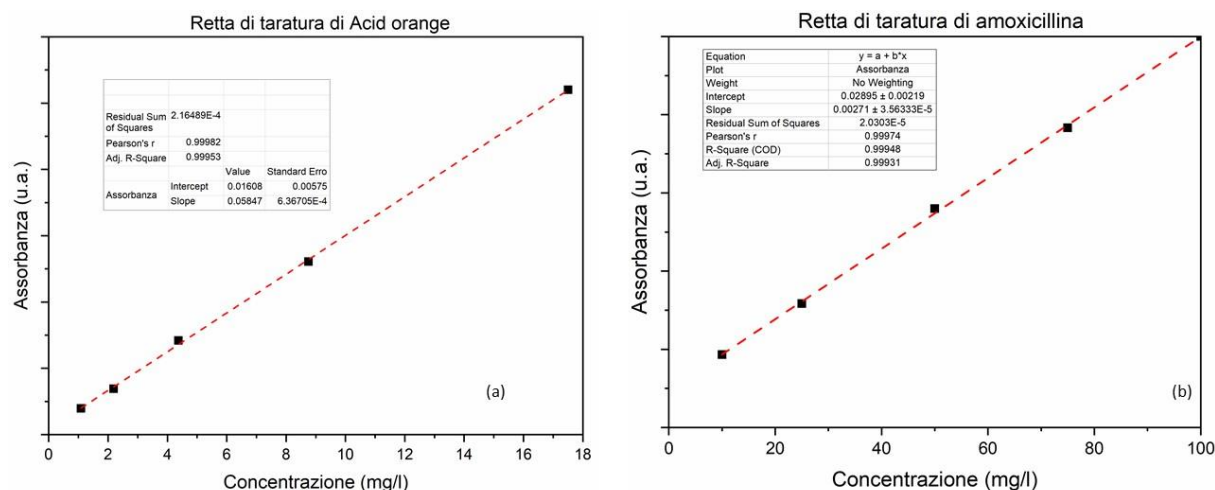


Figura 5.2. Retta di taratura di AO7 (a) e di amoxicillina (b)

5.2 Risultati e discussione

5.2.1 Proprietà chimico fisiche

In Figura 5.3 sono riportati i risultati dell'analisi di fisisorbimento di azoto. Come si può osservare esaminando la forma del ciclo di isteresi ottenuta, la forma delle isoterme è paragonabile al tipo H4 della classificazione IUPAC (Piumetti and Russo, 2017), tipico di materiali complessi contenenti sia micropori sia mesopori; la variazione tra le curve di adsorbimento e quella di desorbimento è invece tipica di materiali contenenti porosità a forma di fessura. Tali pori possono aggregarsi e formare delle porosità interne non tipiche del materiale ma conseguenti al fenomeno di aggregazione, portando ad una misura effettuata dallo strumento maggiore rispetto al valore reale. Le zeoliti sono infatti materiali microporosi, ma dall'analisi risulta un diametro medio dei pori tipico dei materiali mesoporosi. Non sono state riscontrate significative differenze analizzando la struttura contenente ione ferrico rispetto a ione ferroso: entrambi presentano aree superficiali e diametro medio dei pori confrontabili tra loro. Le principali caratteristiche fisiche del sistema sono riportate in tabella seguente.

Tabella 5.1. Principali proprietà fisiche dei catalizzatori sintetizzati ricavate da analisi di fisisorbimento di azoto

Campioni	Clinoptilolite 3% Fe (III)	Clinoptilolite 3% Fe (II)
Area superficiale		
S_{BET} (m ² /g)	31	34
Volume pori		
V_p (cm ³ /g)	0,11	0,11
Diametro medio pori		
\bar{D} (nm)	12,6	12,0

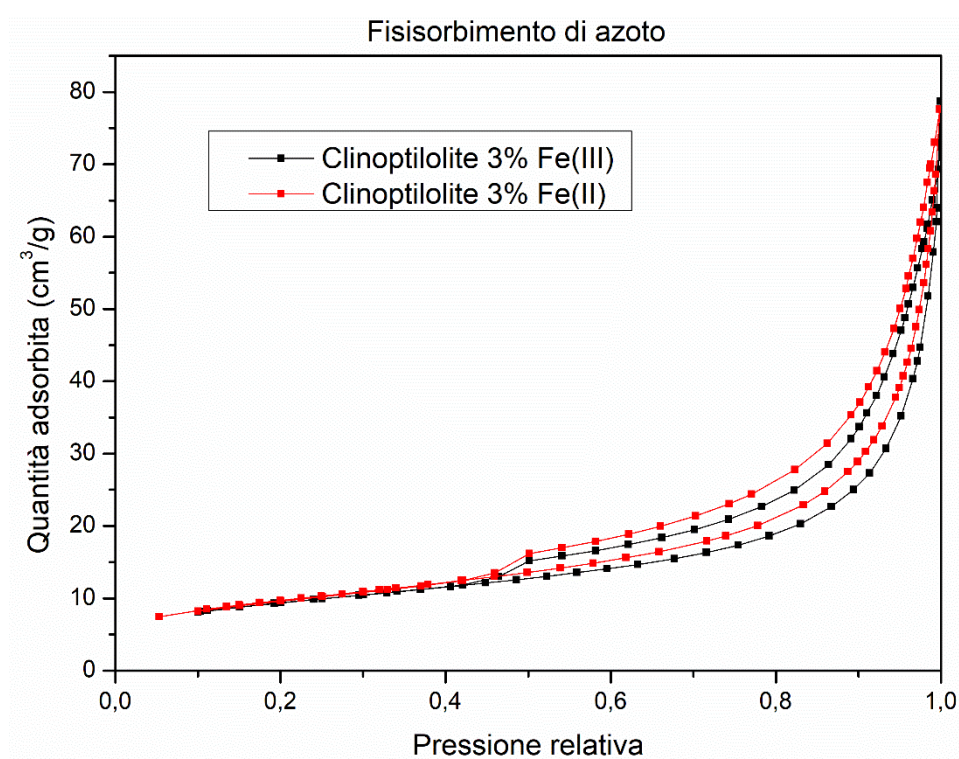


Figura 5.3. Confronto tra le isoterme di adsorbimento dei catalizzatori sintetizzati

È stata effettuata un'analisi EDX per la valutazione della percentuale in peso e atomica dei vari componenti dei catalizzatori sintetizzati. Il tutto è stato confrontato con la clinoptilolite tal quale per valutare l'efficacia del processo di scambio ionico. In Tabella 5.2 si può osservare la composizione massica dei tre campioni analizzati. Sono state ripetute tre prove in aree diverse in quanto la formazione lavica della clinoptilolite è anisotropa, potendo portare a diverse composizioni chimiche in aree differenti.

Tabella 5.2. Analisi EDX sui tre campioni di clinoptilolite usati nei test catalitici, mediati su tre misurazioni in aree diverse

Elementi	Fe (III) – Clino Frazione massica (%)	Fe (II) – Clino Frazione massica (%)	Clino lavata Frazione massica (%)
Ossigeno	44.13	44.22	42.15
Magnesio	0.88	0.69	0.85
Alluminio	7.10	6.27	6.89
Silicio	41.44	43.45	43.12
Potassio	2.05	1.99	2.75
Calcio	1.85	1.70	2.65
Ferro	2.54	1.68	1.02
Rame	0	0	0.57
Totale	100	100	100

Come si può osservare, la sostituzione per scambio ionico del ferro non è stata perfettamente efficiente, non raggiungendo il 3% massico previsto in fase di sintesi. Tuttavia, si può dedurre come lo scambio ionico sia particolarmente efficiente verso la sostituzione del rame, che si scambia perfettamente sia con ioni ferroso sia con ioni ferrico. Un altro elemento la cui concentrazione si riduce è il calcio. Non sono invece presenti variazioni sensibili di ossigeno, silicio e alluminio in quanto tali elementi formano il reticolo della clinoptilolite. Tali risultati sono stati comprovati dall'analisi ICP, effettuata anche sulla clinoptilolite tal quale. I risultati sono riportati in Tabella 5.3:

Tabella 5.3. Risultati ICP di quattro campioni di clinoptilolite.

Campione	Frazione massica di ferro (%)
Fe (III) – Clino	0.76
Fe (II) – Clino	1.07
Clino tal quale	0.0021
Clino lavata	0.0021

Si evidenzia da questo test come il contenuto di ferro nella clinoptilolite tal quale sia di due ordini di grandezza inferiore ai campioni che hanno subito lo scambio ionico, denotando l'efficacia del trattamento.

Di seguito sono riportate le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione FESEM. La struttura superficiale della clinoptilolite tal quale è riportata in Figura 5.4, mentre in Figura 5.5 e Figura 5.6 sono riportate le immagini dei due campioni sistemizzati. Come si osserva dalle immagini, la clinoptilolite presenta una struttura lamellare superficiale disorganizzata, a seguito della sua formazione di tipo vulcanico (Dosa *et al.*, 2018). Queste lamelle permettono l'ottenimento di una elevata area superficiale, che consente un migliore effetto catalitico, come riportato nell'analisi a fisisorbimento di azoto.

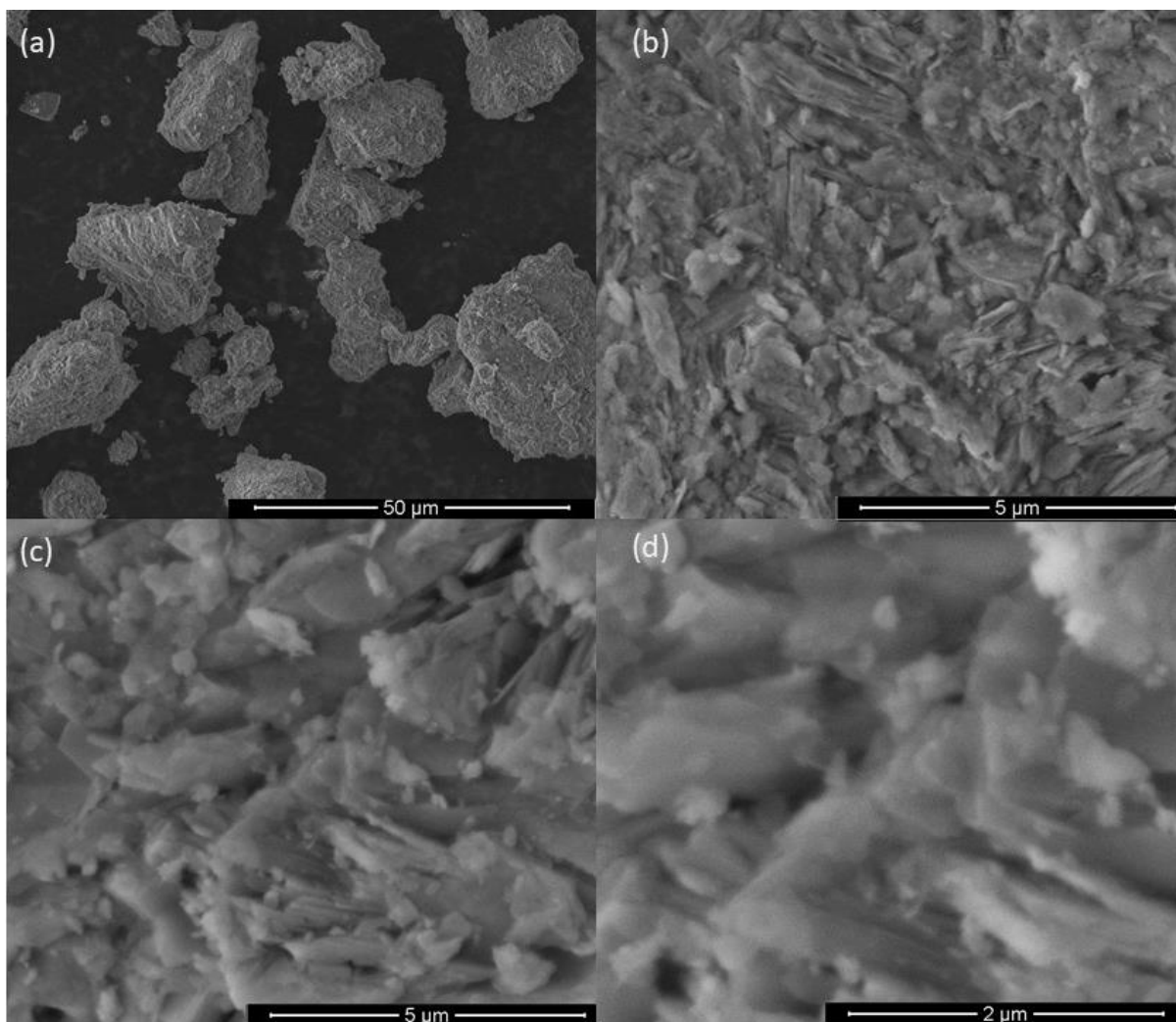


Figura 5.4. Immagini FESEM di clinoptilolite tal quale a diversi ingrandimenti. a) 50 μm, b) e c) 5 μm, d) 2 μm.

Lo scambio ionico con ferro comporta una leggera variazione nella struttura superficiale, riducendo e disorganizzando il numero di lamelle presenti sulla superficie. Questo può essere spiegato in seguito all'utilizzo di nitrati e cloruri per lo scambio ionico, che porta ad una distribuzione non uniforme degli ioni depositati. Questo effetto è particolarmente evidente per il campione contenente Fe^{3+} , il quale è stato sintetizzato da nitrato di ferro. Inoltre la presenza leggermente acidificante del sale nitrato porta una variazione della superficie, come è stato osservato in letteratura (Amereh, Haghghi and Estifae, 2015). Va ricordato che l'area superficiale pare uniforme, ma è in realtà fortemente porosa come osservato nell'analisi a fisisorbimento di azoto.

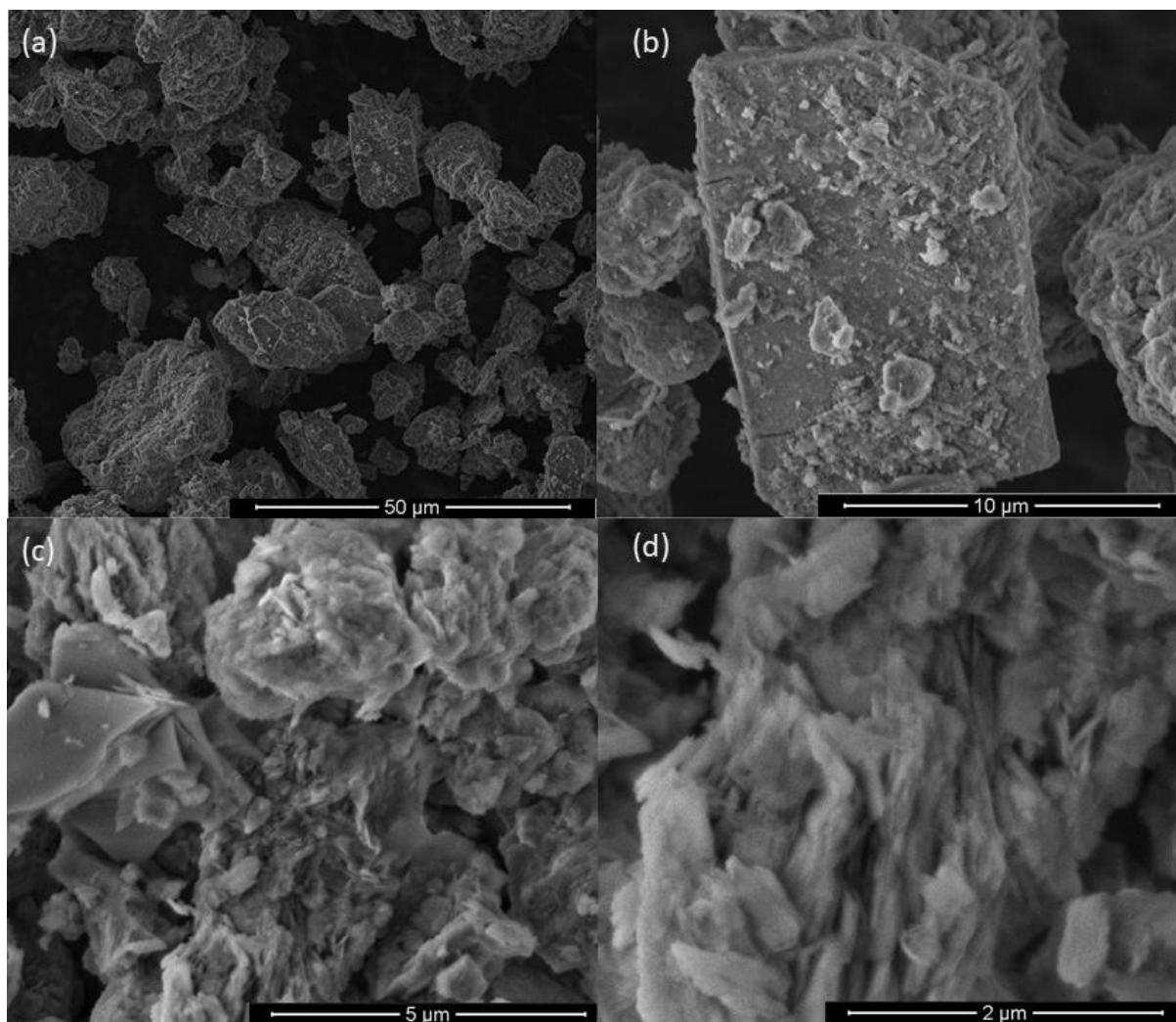


Figura 5.5. Immagini FESEM di clinoptilolite scambiata con Fe (II) a diversi ingrandimenti. a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm.

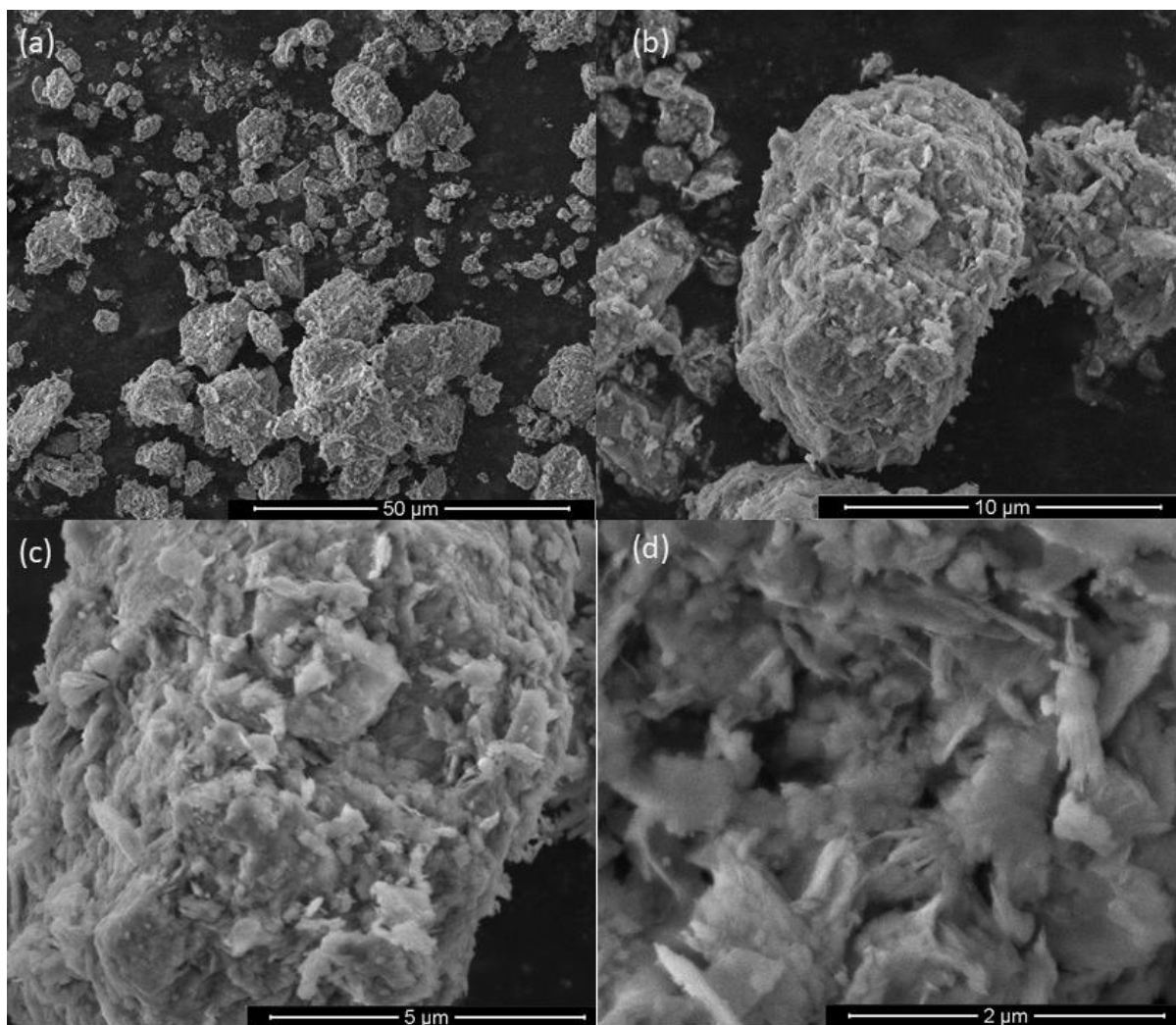


Figura 5.6. Immagini FESEM di clinoptilolite scambiata con Fe (III) a diversi ingrandimenti. a) 50 μm , b) 10 μm , c) 5 μm , d) 2 μm .

Un'altra analisi che è stata effettuata è la diffrazione ai raggi X. Tale analisi è stata eseguita sui due campioni appena sintetizzati e sul campione contenente Fe^{3+} dopo aver subito cicli catalitici ossidando propilene con pretrattamenti diversi. Ciò è stato effettuato per poter valutare delle differenze di composizione superficiale prima e dopo l'attività catalitica. In particolare, la clinoptilolite è un ottimo materiale adsorbente, che permette di trattenere l'anidride carbonica. Questa è il prodotto della completa ossidazione dei *COV*, quindi è di fondamentale importanza poter valutare quanto ne rimane adsorbita al fine di valutare propriamente la conversione. Come si può osservare in Figura 5.7, la clinoptilolite scambiata con il ferro presenta una struttura superficiale simile, estremamente cristallina come si osserva dai numerosi picchi. L'intensità di questi è differente ma la loro disposizione è pressoché la stessa, a differenza di un picco che si può osservare a $2\theta = 38.28^\circ$. I picchi più evidenti sono per entrambi i campioni a $2\theta = 21.64^\circ$ e $2\theta = 22.48^\circ$. La variazione di intensità dovuta all'introduzione del ferro è spiegabile grazie alla variazione della struttura cristallina. Dopo aver ossidato il propilene, la clinoptilolite scambiata con Fe^{3+} assume una conformazione molto diversa, in particolare con il pretrattamento a 100°C . In particolare, presenta un picco molto alto a $2\theta = 22.78^\circ$, già osservato, seppur in intensità inferiore, nel campione fresco. È presente anche un picco intenso a $2\theta = 62.12^\circ$, non osservato invece nei campioni freschi o con

pretrattamento a 300°C. Tale picco corrisponde ad un carbonato adsorbito sulla superficie. Per tale motivo è stato scelto un pretrattamento a 300°C, che permette la totale rimozione dei carbonati sulla superficie, aumentando l'attività catalitica. Tutti i campioni sono stati confrontati con quelli già presenti in banche dati: i due campioni scambiati con il ferro sono sovrapponibili alla clinoptilolite con codice 96-900-1510 con un punteggio di accoppiamento pari a quarantadue. La banca dati utilizzata è stata: PDF-2 1999, International Centre of Diffraction Data, PA, USA.

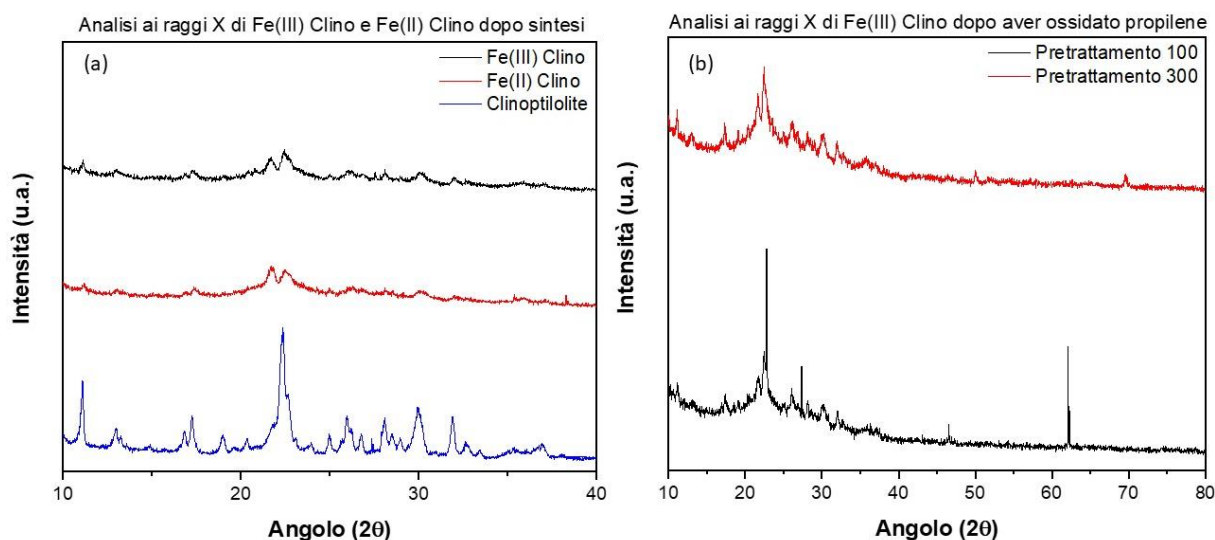


Figura 5.7. Immagini XRD dei due campioni contenenti ferro appena sintetizzati (a) e del campione contenente Fe^{3+} dopo tre cicli catalitici di ossidazione di propilene con diversi pretrattamenti.

Un'altra analisi effettuata è stata la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*XPS*), la quale consente di vedere lo stato degli orbitali degli elementi facenti parte della struttura e valutare i legami chimici presenti. Sono stati studiati gli elementi ossigeno e ferro, predominanti nell'attività catalitica. La deconvoluzione dello spettro dell'ossigeno consente di dividere in ossigeni alfa, ossigeni beta e carbonati: i primi e i secondi sono quelli di struttura, naturalmente presenti nella clinoptilolite, che mostrano un grandissimo segnale. In particolare, i primi sono legati al silicio mentre i secondi all'alluminio. La disproporzione tra i due indica come la presenza di silicio sia molto maggiore dell'alluminio, caratteristica strutturale tipica delle zeoliti. Di particolare importanza sono anche i carbonati, il cui adsorbimento e desorbimento può occupare i siti attivi e inficiare l'attività catalitica. Questi si possono osservare a energie di legame inferiori rispetto agli altri due. Il ferro mostra come lo scambio ionico sia avvenuto con successo, presentando un grande picco in entrambi i casi legati rispettivamente alla presenza di Fe^{3+} e Fe^{2+} . Si è osservato come i picchi corrispondano a energie di legame di 709.6 eV per il Fe^{2+} e 710.8 eV per il Fe^{3+} , come riportato in letteratura. Gli altri picchi sono relativi alle molteplicità di spin dell'orbitale 2p del ferro, che può assumere valore 1/2 e 3/2. La possibilità di osservare tali stati di ossidazione dipende dal fatto che gli alti spin possiedono caratteristiche satellite. I risultati delle deconvoluzioni sono osservabili nella Figura 5.8. Nello spettro dell'ossigeno, la zona colorata rappresenta gli ossigeni alfa, la tratteggiata verso sinistra gli ossigeni beta e verso destra i carbonati. Nello spettro del ferro, la zona colorata è relativa al ferro 2p con spin 3/2, la zona tratteggiata verso sinistra è il ferro 2p con spin 1/2 mentre quella verso destra rappresenta il ferro satellite. Il picco basso nella clinoptilolite tal quale e la presenza di un segnale molto disturbato (linea verde del grafico (b)) evidenzia come il ferro sia presente

in scarse quantità. L'assenza di un picco relativo al ferro satellite non permette di discernere lo stato di ossidazione del ferro.

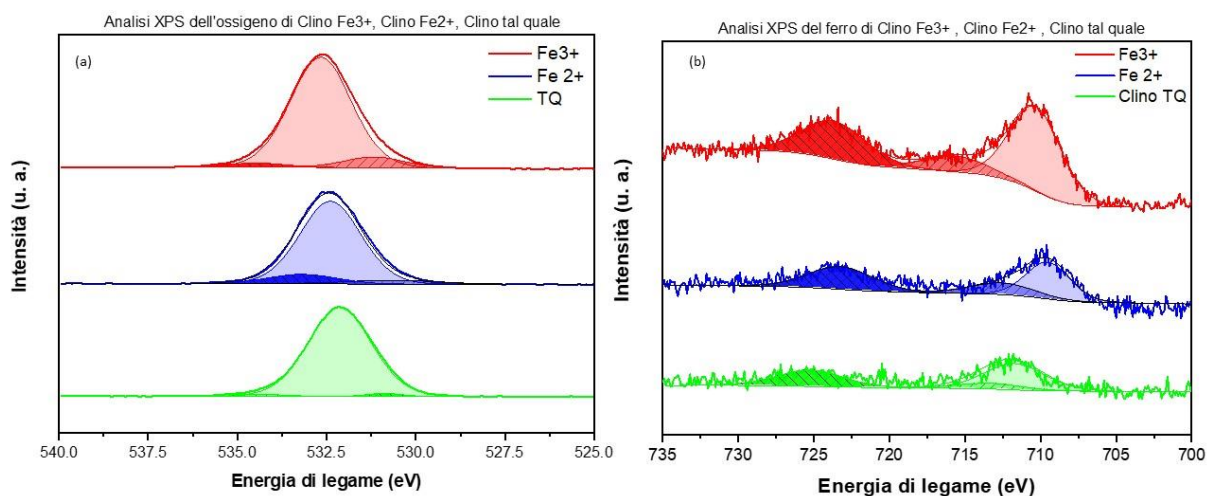


Figura 5.8. Grafici XPS dell'ossigeno (a) e del ferro (b) per i tre campioni: Clino Fe³⁺ in rosso, Clino Fe²⁺ in blu e Clinoptilolite tal quale in verde

5.2.2 Test catalitici di ossidazione con propilene ed etilene

L'attività catalitica dei campioni sintetizzati è stata valutata secondo quanto espresso nel paragrafo precedente. I dati sono stati rielaborati in forma grafica confrontando le conversioni e selettività per ogni campione utilizzato, aggiungendo a tali test anche la clinoptilolite tal quale, usata come base per valutare l'efficacia dell'aggiunta di ioni ferro. Inoltre, è stata valutata la degradazione termica di entrambe le molecole, per poter enfatizzare l'attività catalitica. I campioni di catalizzatore utilizzati nella fase di test sono stati recuperati e conservati, e su di essi sono state eseguite delle analisi RDX per valutare come varia la superficie a seguito dell'esposizione ad alte temperature, come riportato nel sottoparagrafo precedente.

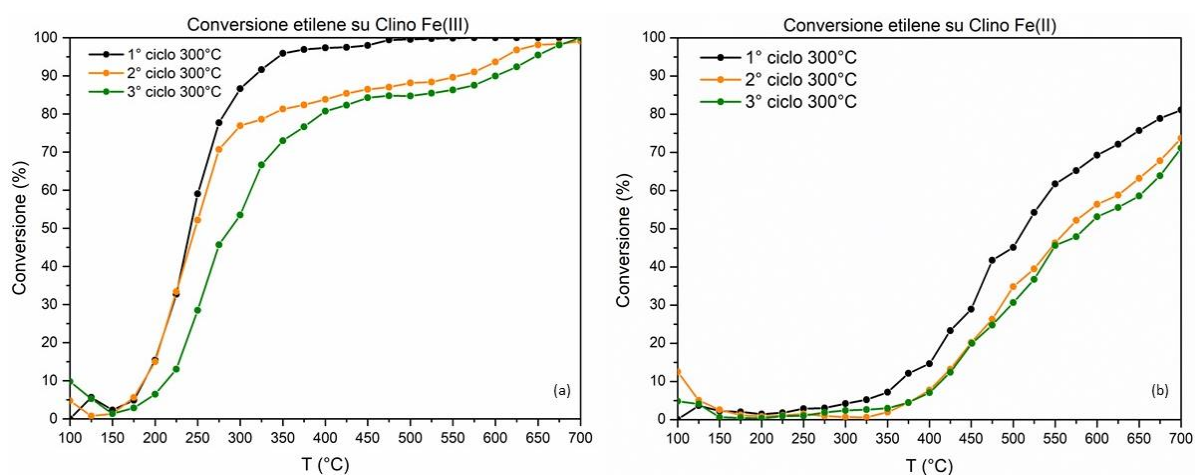


Figura 5.9. Conversione di etilene su clinoptilolite al 3% di Fe³⁺ (a) e clinoptilolite al 3% di Fe²⁺ (b)

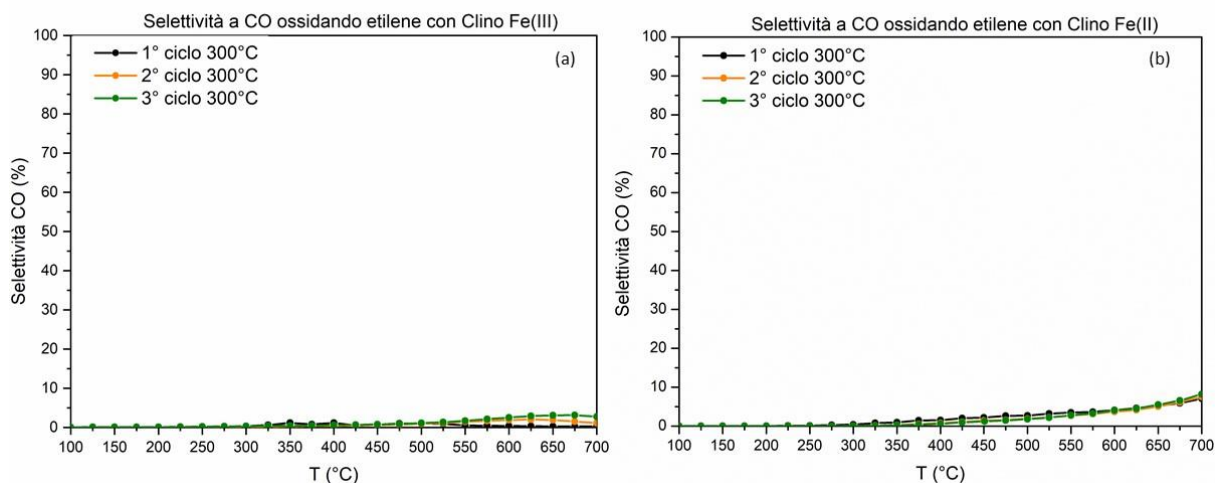


Figura 5.10. Selettività a CO su campioni di clinoptilolite al 3% di Fe^{3+} (a) e clinoptilolite al 3% di Fe^{2+} (b)

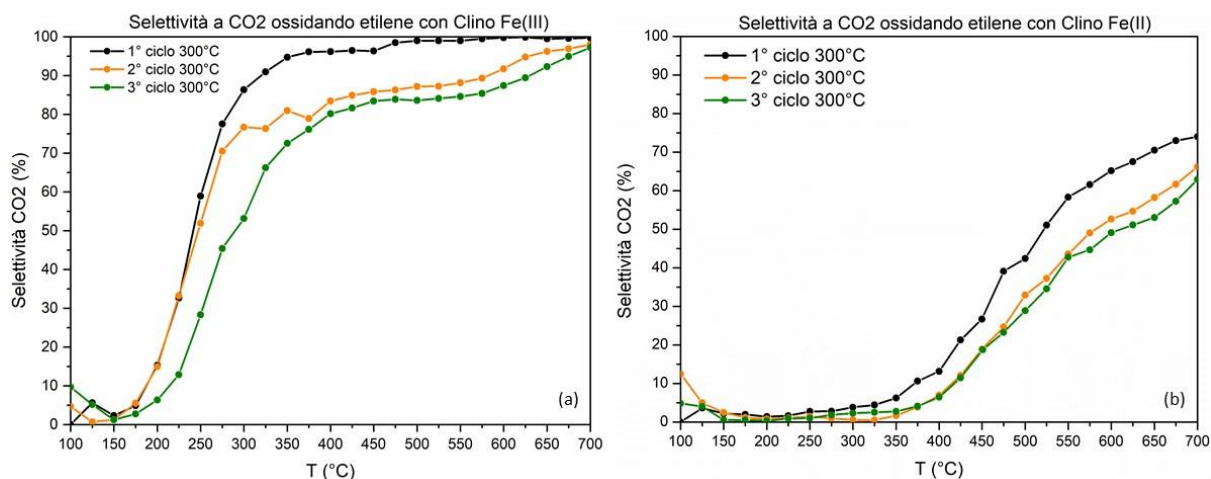


Figura 5.9. Selettività a CO_2 su campioni di clinoptilolite al 3% di Fe^{3+} (a) e clinoptilolite al 3% di Fe^{2+} (b)

La conversione di etilene sul campione contenente ferro in stato di ossidazione 3^+ fornisce degli interessanti risultati. Per i primi due cicli catalitici, come si può osservare dalla **Error! Reference source not found.**, la T_{50} risulta essere inferiore ai $250^\circ C$ e va a conversioni estremamente elevate già a temperature prossime ai $300^\circ C$, perlomeno durante il primo ciclo catalitico. Questa poi tende a stabilizzarsi a valori più bassi, pur mantenendo un buon livello di conversione, per i successivi due cicli. Una nota positiva di questo catalizzatore è la sua estrema selettività a CO_2 , come si osserva in **Error! Reference source not found.**. Infatti, la quasi totalità di molecola che reagisce si trasforma in biossido di carbonio. Solo a temperature elevate la presenza di CO è rilevabile, nonostante sia inferiore del 10% per il campione più promettente (**Error! Reference source not found.**). Va tuttavia evidenziato come questo risultato possa essere dovuto in parte al desorbimento di carbonati che si adsorbono sulla superficie a temperature inferiori. Questi sono però neutralizzati dal pretrattamento in azoto a $300^\circ C$. La spiegazione di tale fenomeno può essere dovuta alla formazione di siti di coordinazione tra il ferro e la clinoptilolite che stimola l'attività catalitica di questa. In particolare, è stato osservato come i legami tra Fe^{3+} e ossigeno di struttura attivi il primo verso l'ossidazione dei COV (Minicò *et*

al., 2000). Sono riportati in **Error! Reference source not found.**, per confronto, i risultati ottenuti dalla conversione di etilene utilizzando clinoptilolite tal quale e per via puramente termica, senza nessun catalizzatore.

Come si può osservare, la clinoptilolite tal quale ha un forte potere adsorbente, presentando un rilascio di carbonati già a basse temperature. Ciò non influisce sull'attività catalitica in quanto essi vengono eliminati prima dell'inizio della conversione. Senza la presenza di ferro, non è stato possibile raggiungere un valore di conversione unitario. Infatti, alla temperatura di 500°C si è raggiunta la conversione massima che si è stabilizzata intorno ad un valore del 75%. L'etilene solo per via termica si degrada a temperature molto alte. Infatti, a 700°C presenta una conversione a mala pena del 30%, evidenziando come l'utilizzo di catalizzatori sia indispensabile affinché tale processo possa essere poco gravoso dal punto di vista energetico. L'uso di questo catalizzatore sostenibile risulta particolarmente efficace se accoppiato a processi di recupero termico, in quanto la sua attività è comunque inferiore rispetto a catalizzatori a base di metalli nobili.

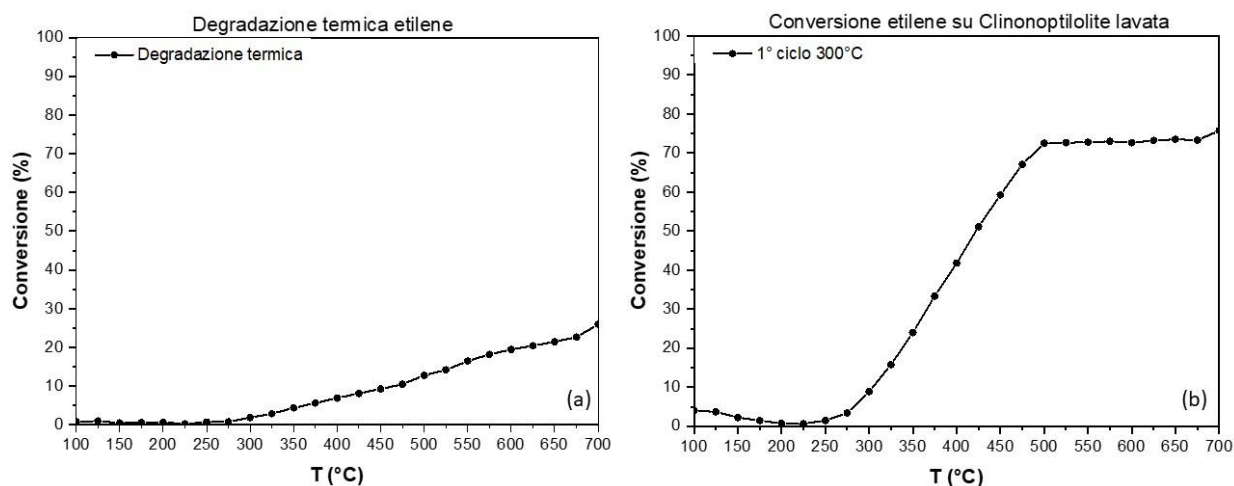


Figura 5.10. Degradazione termica di etilene senza alcun materiale (a) e degradazione di etilene su clinoptilolite lavata (b).

Lo stesso tipo di test è stato effettuato per il propilene. In questo caso i risultati sono più simili a quanto immaginato, con una maggiore conversione del Fe^{3+} rispetto al Fe^{2+} . A contrario dell'etilene, entrambi i campioni raggiungono una conversione unitaria, ma a temperature diverse. Il susseguirsi dei cicli porta ad un abbassamento dell'attività catalitica legata alla presenza di carbonati sulla superficie e alla mobilità della clinoptilolite, che può portare all'occlusione di alcuni siti attivi. La T_{90} per il campione più attivo, al primo ciclo, risulta essere pari a 425°C. Questa temperatura è molto superiore a ciò che è stato ottenuto utilizzando metalli nobili supportati in letteratura, ma permette di essere efficace qualora i gas in uscita siano ad alte temperature. Va sottolineato che la selettività a CO_2 per questo campione è estremamente elevata. Infatti, è stata registrata una minima quantità di CO. La selettività di un catalizzatore è un parametro estremamente importante, in particolare quando utilizzati per scopi di salvaguardia ambientale. Il confronto tra le conversioni dei due catalizzatori è riportato in Figura 5.11.

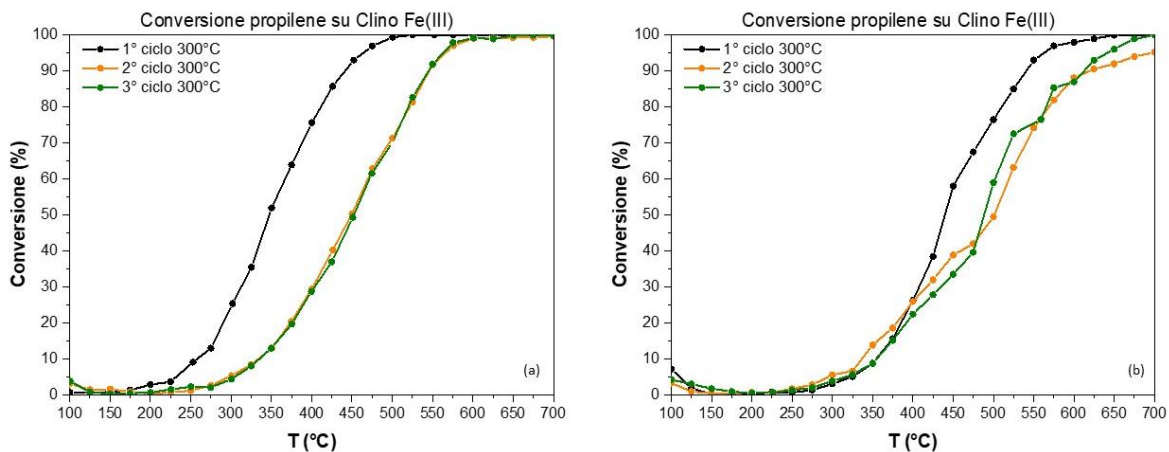


Figura 5.11. Conversione di propilene su clinoptilolite al 3% di Fe³⁺ (a) e clinoptilolite al 3% di Fe²⁺ (b)

Anche in questo caso la clinoptilolite presenta un potere adsorbente, come si evince dall'inizio delle curve di conversione. La selettività a CO₂ e a CO per entrambi i campioni e per ogni ciclo catalitico sono riportate rispettivamente in Figura 5.12 e Figura 5.13.

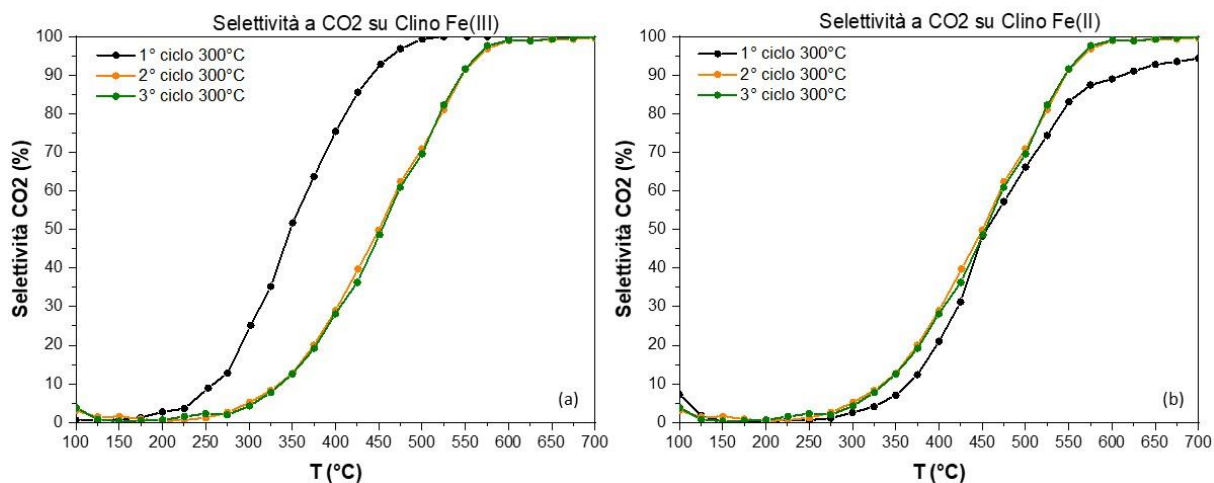


Figura 5.12. Selettività a CO₂ ossidando propilene su campioni di clinoptilolite al 3% di Fe³⁺ (a) e clinoptilolite al 3% di Fe²⁺ (b)

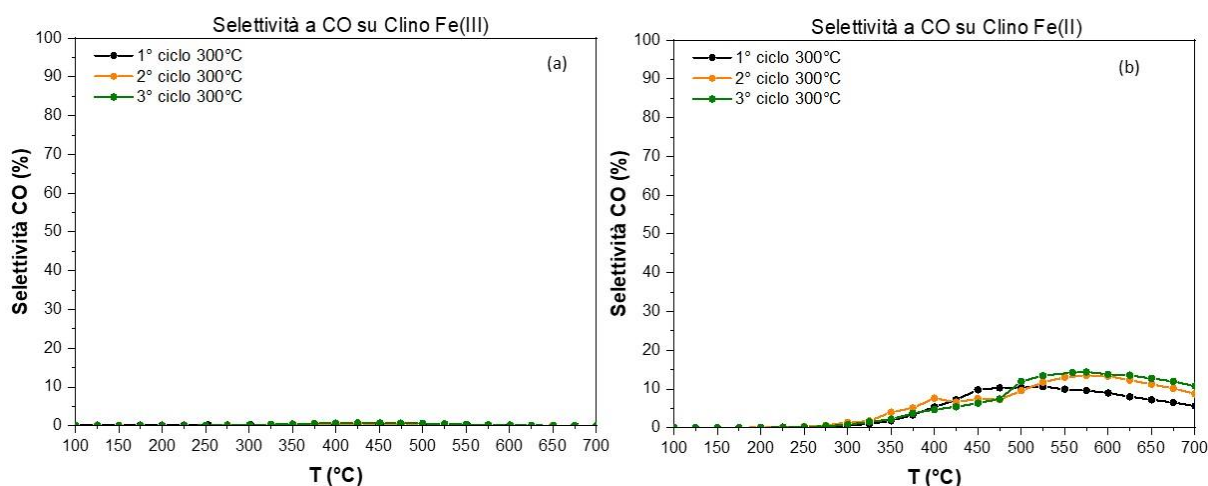


Figura 5.13. Selettività a CO ossidando propilene su campioni di clinoptilolite al 3% di Fe^{3+} (a) e clinoptilolite al 3% di Fe^{2+} (b)

Come si può osservare dalle figure, i grafici di conversione e selettività a CO_2 sono quasi coincidenti, sottolineando come il catalizzatore non produca sottoprodotti nocivi di reazione. Questa caratteristica è molto importante nelle applicazioni ambientali, in quanto può succedere che alcune molecole prodotte di reazione siano più inquinanti e pericolose per l'uomo rispetto alle molecole di partenza. Sono state valutate le conversioni anche su clinoptilolite tal quale e per degradazione termica del propilene, in modo tale da ottenere un confronto.

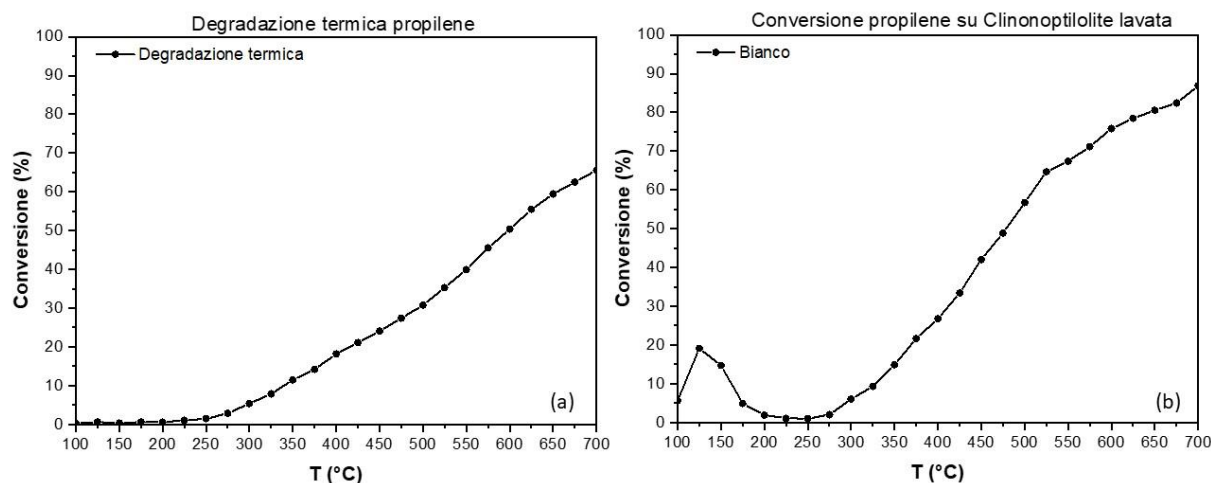


Figura 5.14. Degradazione termica di propilene senza alcun materiale (a) e degradazione di propilene su clinoptilolite lavata (b)

Come si osserva in Figura 5.14 la clinoptilolite non scambiata non ha un incremento particolarmente efficace di conversione rispetto alla degradazione termica pura. Questo sottolinea come la presenza di ferro sia fondamentale per ottenere un'attività catalitica soddisfacente. Si può osservare anche come il propilene sia una molecola più reattiva rispetto all'etilene, presentando il 65% di conversione a 700°C a contrario del solo 30% per l'etilene. Questo pone l'accento in modo particolare su quanto sia efficace il catalizzatore contenente

Fe^{3+} verso l'ossidazione di etilene. Se comparato a quanto trovato in letteratura, in particolare ricercando metalli di transizione supportati su zeoliti, si può osservare come i risultati ottenuti siano in linea con quelli degli altri autori (Yu and Kevan, 1990) (Gentry, Rudham and Sanders, 1974) (Koutsoukos, 1965).

È stata effettuata una prova di stabilità del catalizzatore, mantenendo la temperatura a quella corrispondente alla T_{90} , per una durata di quattro ore. Nel caso in cui non sia raggiunta una conversione unitaria, è stata impostata la temperatura corrispondente al 90% della conversione massima raggiunta.

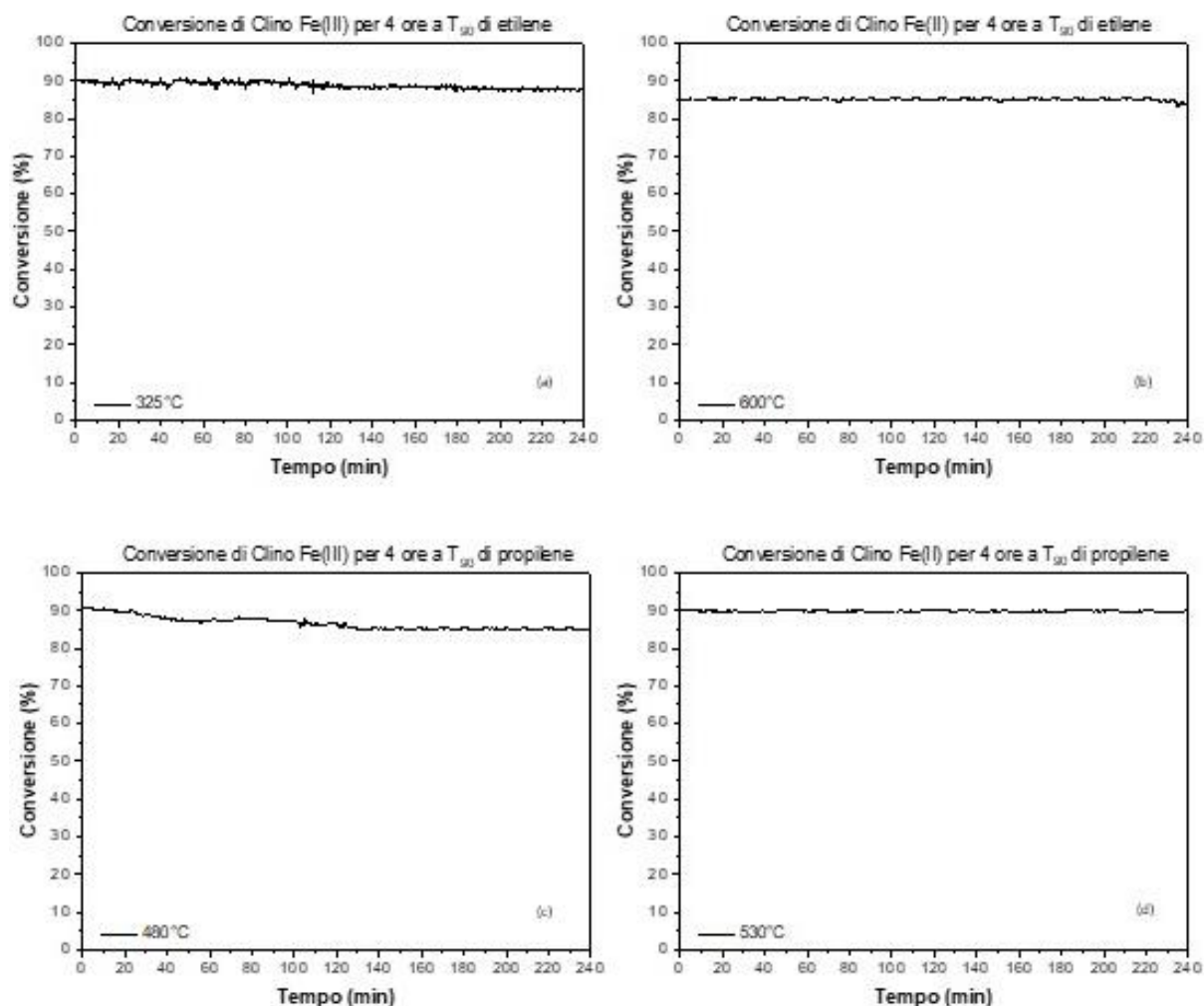


Figura 5.15. Prove di stabilità dei due campioni per ogni gas testato. Clinoptilolite scambiata con Fe^{3+} con etilene (a) e propilene (b). Clinoptilolite scambiata con Fe^{2+} con etilene (b) e propilene (d)

Come si osserva dalla Figura 5.15, entrambi i campioni risultano stabili per ogni gas testato per una durata di quattro ore. È iniziata la registrazione della prova nel momento in cui è stata raggiunta la stabilità della conversione. Di conseguenza, il tempo effettivo di prova è superiore, sottolineando ulteriormente come questo campione sia stabile. Ciò è molto importante per applicazioni ambientali in continuo. Questo risultato conferma quanto trovato in letteratura, dove si sottolinea la stabilità delle zeoliti scambiate con metalli di transizione.

5.2.3 Prove Fenton su Acid Orange 7

Le prove di riduzione di contaminanti organici tramite processo Fenton sono state inizialmente testate su Acid Orange 7, una molecola colorante. Esso presenta due forme denominate azo e idrazone, le quali variano tra di esse a seguito del legame di un protone con l'azoto nel primo caso e con l'ossigeno nel secondo (Dosa *et al.*, 2019). La forma idrazone presenta un picco di assorbimento molto marcato alla lunghezza d'onda di 484 nm, ottimo per valutare tramite analisi spettrofotometrica la sua concentrazione nell'acqua. La degradazione di questa molecola sposta il picco a valori di lunghezza d'onda inferiori, modificandone anche la forma. In termini macroscopici questo fenomeno è osservabile a seguito della mutazione di colorazione della soluzione, che passa da arancione intenso a giallo spento. Essendo l'Acid Orange 7 una molecola fotosensibile, le prove sono state effettuate al buio. Il sistema reagente è composto dal catalizzatore a base di clinoptilolite, in una concentrazione massica pari a 1 g/l in 100 ml di soluzione. Ad esso è stato aggiunto acqua ossigenata e acido ascorbico, reagenti necessari allo sviluppo della reazione. L'acqua ossigenata è alla base del processo in quanto è la molecola che tramite reazioni di ossidoriduzione fornisce i radicali idrossido, i quali sono estremamente reattivi e attaccano le molecole organiche. L'acido ascorbico è necessario in quante fornisce i protoni per la rigenerazione delle reazioni e consente di stabilizzare l'acqua ossigenata. È stato infatti osservato che in ambiente neutro la reazione Fenton ha un'attività molto bassa (Verma and Haritash, 2019).

Prove precedenti hanno evidenziato come il rapporto molare tra ferro, acido ascorbico e acqua ossigenata abbia un ruolo cruciale nel determinare la velocità di reazione. In particolare, si può osservare come il valore risultato massimo corrisponda alla configurazione ferro, acido ascorbico e acqua ossigenata pari a 1/10/10. Di conseguenza, è stata calcolata la concentrazione di ferro contenuto nel campione, risultato pari a 0.54 mM e sono quindi state introdotte quantità degli altri due reagenti corrispondenti a 5.4 mM. Tale concentrazione di acqua ossigenata permette di ottenere un eccesso di questa che non limita la velocità di reazione per controllo cinetico. Sono state eseguite prove in assenza di uno o più reagenti, per sottolineare come sia importante la presenza di tutti e tre. In Figura 5.16 sono presentati i risultati ottenuti in configurazione 1/10/10 con il catalizzatore contenente Fe^{3+} (a) e Fe^{2+} (b).

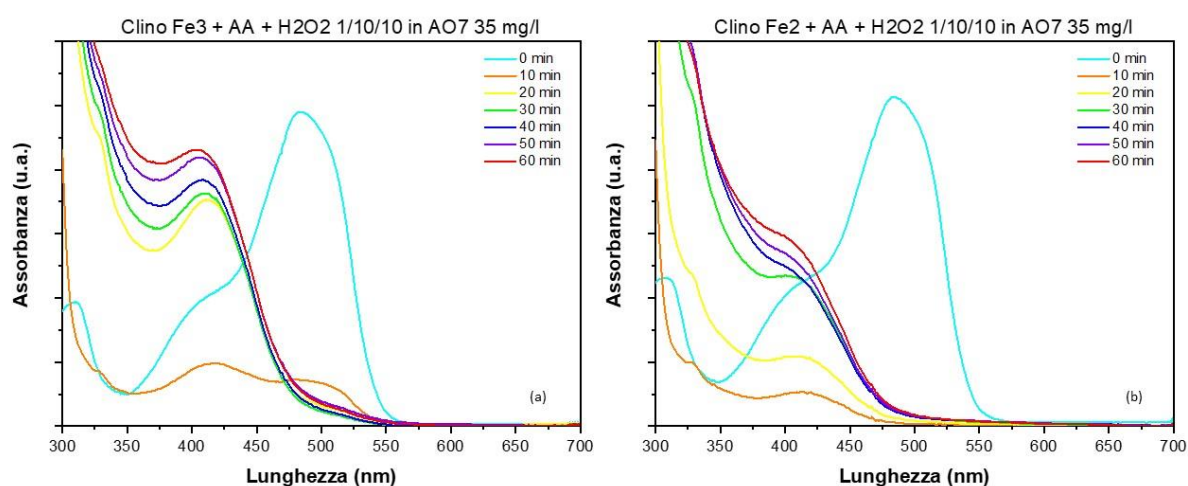


Figura 5.16. Test con tutti i reagenti in rapporto 1/10/10 usando Clino Fe^{3+} (a) e Clino Fe^{2+} (b)

La reazione è stata condotta per un tempo totale di sessanta minuti, campionando il sistema reagente ogni dieci per poter condurre l'analisi spettrofotometrica. Il tempo zero

corrisponde all'immissione simultanea dei reagenti e successivo campionamento. In questo caso il tempo zero coincide con lo spettro dell'Acid Orange 7 in acqua senza ulteriori reagenti. Da questo si può dedurre che non sono presenti reazioni istantanee di degradazione. Come si può osservare, la presenza di tutti i reagenti assieme comporta una grande e veloce riduzione dell'Acid Orange 7 in quanto il picco caratteristico scompare. Il campione contenente Fe^{2+} risulta più reattivo: questo infatti reagisce subito con acqua ossigenata ossidandosi a Fe^{3+} e generando il radicale ossidrilico. Tale reazione risulta essere molto veloce. Il Fe^{3+} deve invece prima ridursi per poter produrre il radicale necessario alla degradazione.

Al fine di valutare l'importanza di tutte e tre le specie chimiche per ossidare i composti organici sono state condotte prove in assenza di uno o più reagenti. È quindi stato testato il processo Fenton nelle medesime condizioni ma in presenza di solo catalizzatore, solo acido ascorbico, solo acqua ossigenata e una combinazione di due reagenti in rapporto 1/0/10, 1/10/0 e 0/10/10.

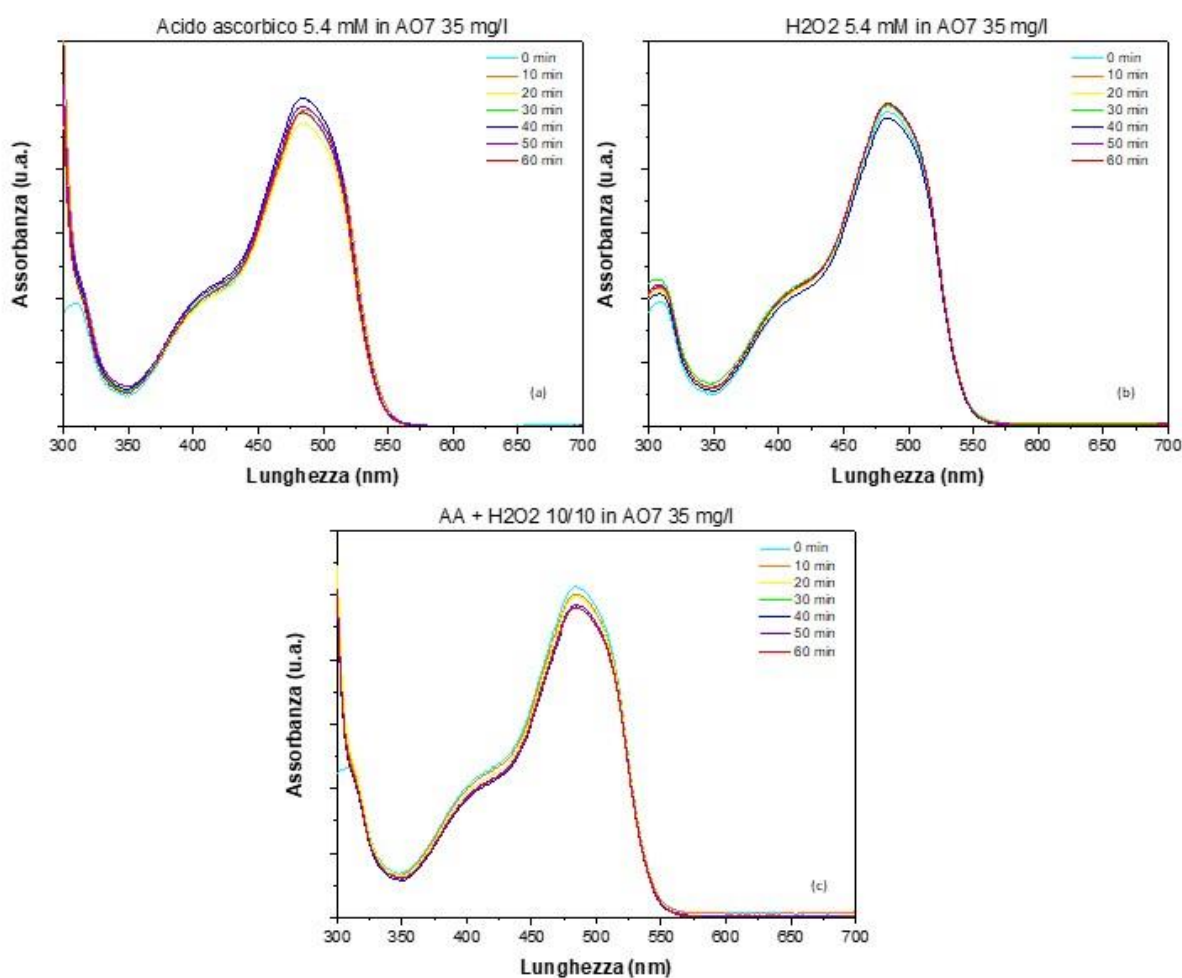


Figura 5.17. Spettro di assorbimento dell'AO7 in presenza di solo acido ascorbico (a), solo acqua ossigenata (b) e acido ascorbico assieme ad acqua ossigenata (c), campionato ogni 10 minuti per tempo totale di reazione pari a 60 minuti

La Figura 5.17 mostra la reazione di Acid Orange 7 in assenza del catalizzatore a base di ferro. Come si osserva dalla figura, non è presente uno spostamento o abbassamento del picco, a indicare che la molecola organica non subisce alcuna reazione. Questo perché in assenza di

ferro la catena di ossidoriduzioni atte alla formazione del radicale idrossido non avviene, rendendo vano il tentativo di degradazione. L'acqua ossigenata, nonostante sia un'ottima molecola ossidante, non è in grado a queste concentrazioni di degradare sensibilmente l'Acid Orange 7. Sarebbe forse possibile farlo con un forte eccesso, ma andrebbe ad influire negativamente sull'economia del processo. L'acido ascorbico invece è una molecola riducente necessaria per ripristinare il ciclo delle reazioni Fenton, ma in assenza di ferro questa non ha nessun effetto. Nessun effetto è presente anche utilizzando sia acido ascorbico sia acqua ossigenata, sempre a causa dell'assenza di ferro.

Le prove utilizzando i catalizzatori a base ferro nelle diverse configurazioni sono riportate in Figura 5.18. Il campione contenente Fe^{3+} (a), così come il campione contenente Fe^{2+} (b) non hanno portato cambiamenti all'Acid Orange 7 quando utilizzati da soli. Questo risultato è triviale, in quanto l'assenza di agenti ossidanti e riducenti non permette la formazione di molecole attive verso la degradazione di composti organici. Le prove 1/10/0, ossia in assenza di acqua ossigenata (immagini (c) e (d)), anch'esse non forniscono alcun risultato soddisfacente. Ciò accade perché senza di essa non è possibile la formazione del radicale ossidrilico tipico delle reazioni Fenton. L'assenza di acido ascorbico (immagini (e) e (f)) risulta anch'essa in una reazione nulla. In realtà, la reazione potrebbe un minimo avvenire, ma senza l'azione stabilizzatrice dell'acido ascorbico l'acqua ossigenata si degrada rapidamente in prodotti diversi rispetto al radicale ricercato. Inoltre, non è possibile ripristinare la catena di reazioni Fenton senza la presenza di acidità e in assenza di luce.

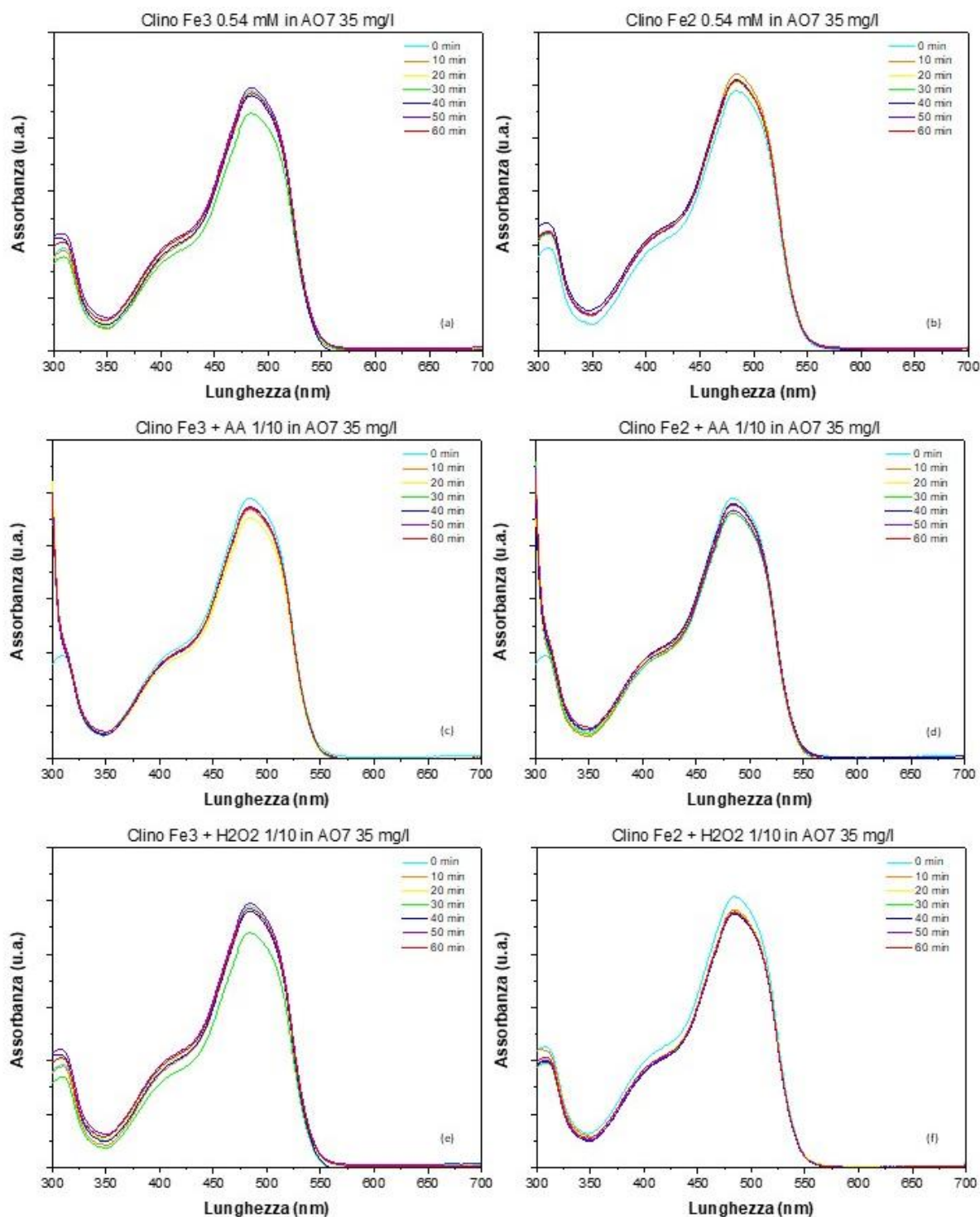


Figura 5.18. Prove di degradazione di Acido Orange 7 utilizzando varie combinazioni dei reagenti. Clino Fe^{3+} da sola (a), con acido ascorbico (c) e con acqua ossigenata (e). Clino Fe^{2+} da sola (b), con acido ascorbico (d) e con acqua ossigenata (f)

La conformazione catalitica più efficiente, risultante nella compresenza di acido ascorbico, acqua ossigenata e campione contenente Fe^{2+} in rapporto molare 10/10/1 è stata ritestata una volta compiuto il ciclo reattivo di 1 ora. Il catalizzatore è stato recuperato, separato dal surnatante e asciugato in stufa per essere poi ritestato. Tale operazione è risultata utile a capire la stabilità della clinoptilolite in ambiente acquoso in presenza di forti agenti ossidanti.

In applicazioni ambientali è importante che un catalizzatore possa essere riutilizzato più volte senza subire variazioni considerevoli della sua attività. In Figura 5.19 si può osservare come l'attività sia pressoché invariata, risultando in un'ossidazione quasi completa già dopo i primi dieci minuti di reazione.

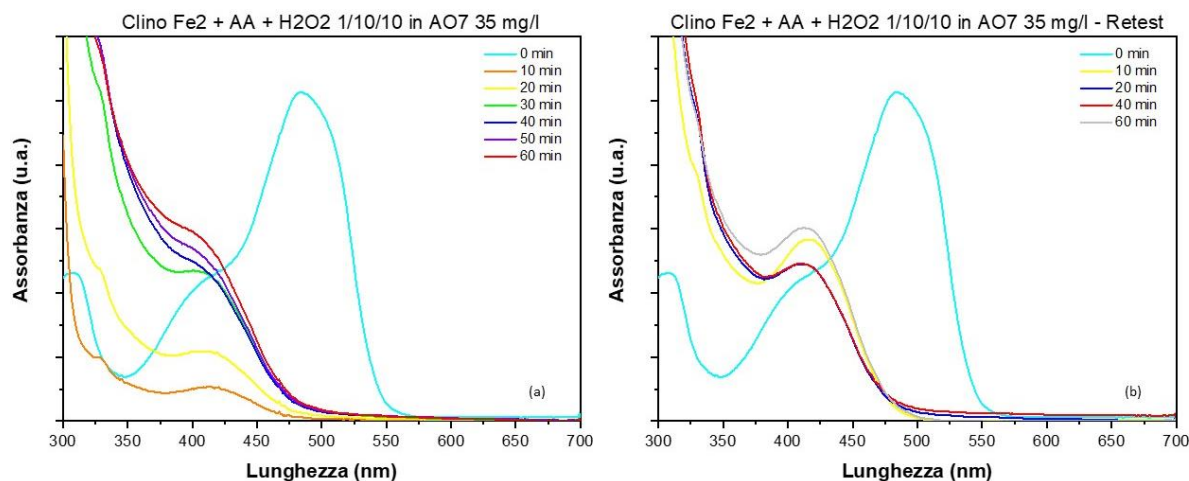


Figura 5.19. Reazione di Acid Orange 7 in presenza di Fe^{2+} , acido ascorbico e acqua ossigenata. Prima prova (a) e retest (b).

L'abbattimento dell'Acid Orange 7 è stato calcolato con la seguente formula:

$$\text{Conversione} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Dove C_0 corrisponde alla concentrazione di molecola organica inquinante al tempo zero, mentre C_t rappresenta la concentrazione al tempo di campionamento t . Il valore ottenuto permette di calcolare l'efficacia del processo, nonché la velocità con la quale avviene.

In Figura 5.20 si può osservare la conversione ottenuta per tutte le differenti combinazioni. Il massimo dell'efficacia si ottiene con la compresenza dei tre reagenti per i motivi sopra discussi. Sia il Fe^{3+} che il Fe^{2+} presentano una elevatissima reattività e capacità di formare radicali ossidrilici, come si evince dalla pendenza iniziale della curva di conversione. Infatti, entrambi i campioni consentono una riduzione maggiore del 95% di Acid Orange 7 entro i primi dieci minuti, valore che va poi a completarsi in una conversione unitaria entro la prima ora di reazione. I risultati qualora non si utilizzino catalizzatore, specie ossidante e specie riducente insieme sono insoddisfacenti, non presentando una conversione apprezzabile. L'oscillazione dei valori di conversione nel tempo per le altre prove è dovuta ad errori sperimentali. In particolare, le diluizioni necessarie a rientrare nel campo ottimale per la legge di Lambert-Beer possono portare a differenze di assorbimento nella curva. La quasi uguaglianza tra l'efficacia dei due stati di ossidazione del ferro è spiegabile grazie al forte eccesso di perossido di idrogeno e acido ascorbico presenti. Infatti, essendo il ferro il reagente limitante le reazioni Fenton che lo coinvolgono determinano la cinetica del processo, mentre la grande presenza di protoni dati dalla dissociazione dell'acido ascorbico permette una veloce rigenerazione di Fe^{3+} a Fe^{2+} non consentendo di apprezzare la differenza tra i due stati di ossidazione. La parte (c) della figura rappresenta la conversione ottenuta ritestando il campione più reattivo. Come si osserva, non sono presenti variazioni della reattività, risultando in una conversione completa nello stesso tempo del campione fresco. Questa prova è importante per

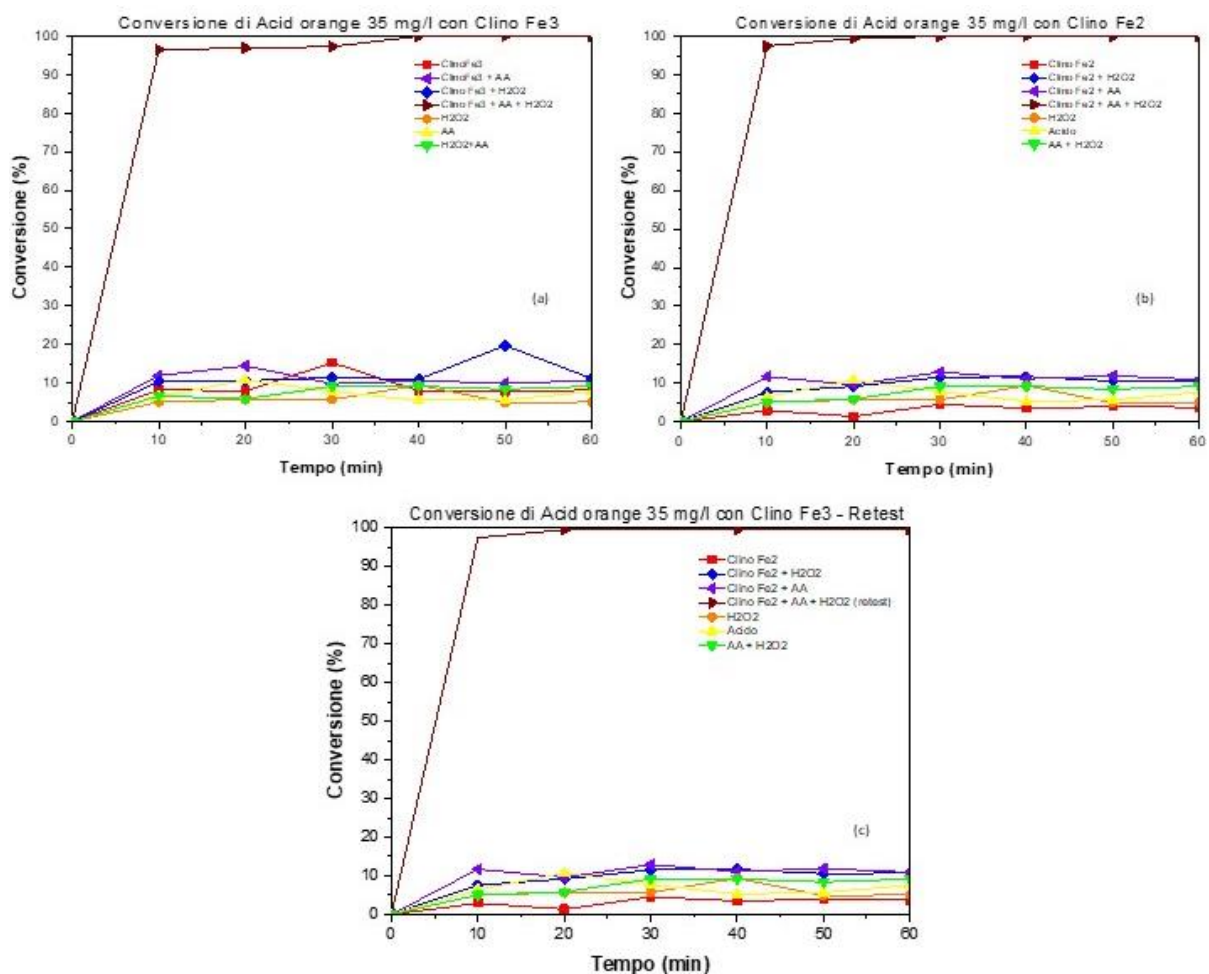


Figura 5.20. Conversioni di Acid Orange 7 con il campione contenente Fe^{3+} (a), Fe^{2+} (b) e il più attivo ritestato (c).

evidenziare la stabilità del campione nel processo Fenton eterogeneo. La reazione non ha provocato un cambiamento morfologico del catalizzatore che ne inficiasse le proprietà catalitiche.

5.2.4 Prove Fenton su farmaci

Le prove Fenton sono state anche condotte su tre tipi di farmaci: amoxicillina, ibuprofene e paracetamolo. Questi presentano tutti picchi a lunghezze d'onda caratteristiche della zona dell'ultravioletto, come suggerisce la trasparenza e l'assenza di colore delle soluzioni analizzate. Le concentrazioni utilizzate per ogni farmaco sono distanti da quelle comunemente trovate nelle acque reflue, dell'ordine dei ng/l, ma è risultato necessario utilizzare concentrazioni dell'ordine dei mg/l affinché potessero essere analizzati per via spettrofotometrica. I reagenti utilizzati sono stati acido ascorbico, perossido di idrogeno e catalizzatore a base di ferro. I risultati sono stati confrontati con clinoptilolite tal quale, in modo tale da evidenziare come sia necessaria la presenza di ferro affinché l'intero processo Fenton avvenga. Essendo questo ione immobilizzato sulla clinoptilolite, si è trattato di un processo Fenton eterogeneo. Le reazioni sono state condotte in condizioni di buio, per evitare che i fotoni attivassero il processo di produzione del radicale idrossido. Il tempo di reazione è stato scelto pari a ottanta minuti, tempo necessario per la degradazione completa di amoxicillina. Le concentrazioni utilizzate sono 50 mg/l di amoxicillina, 300 mg/l di ibuprofene e 10 mg/l di paracetamolo. Tali concentrazioni sono dettate dalla legge di Lambert-Beer. Utilizzare

concentrazioni inferiori avrebbe comportato un valore di assorbanza troppo basso, andando ad inficiare le prove. Nella seguente Figura 5.21 si possono osservare i picchi di assorbimento dei tre farmaci utilizzati.

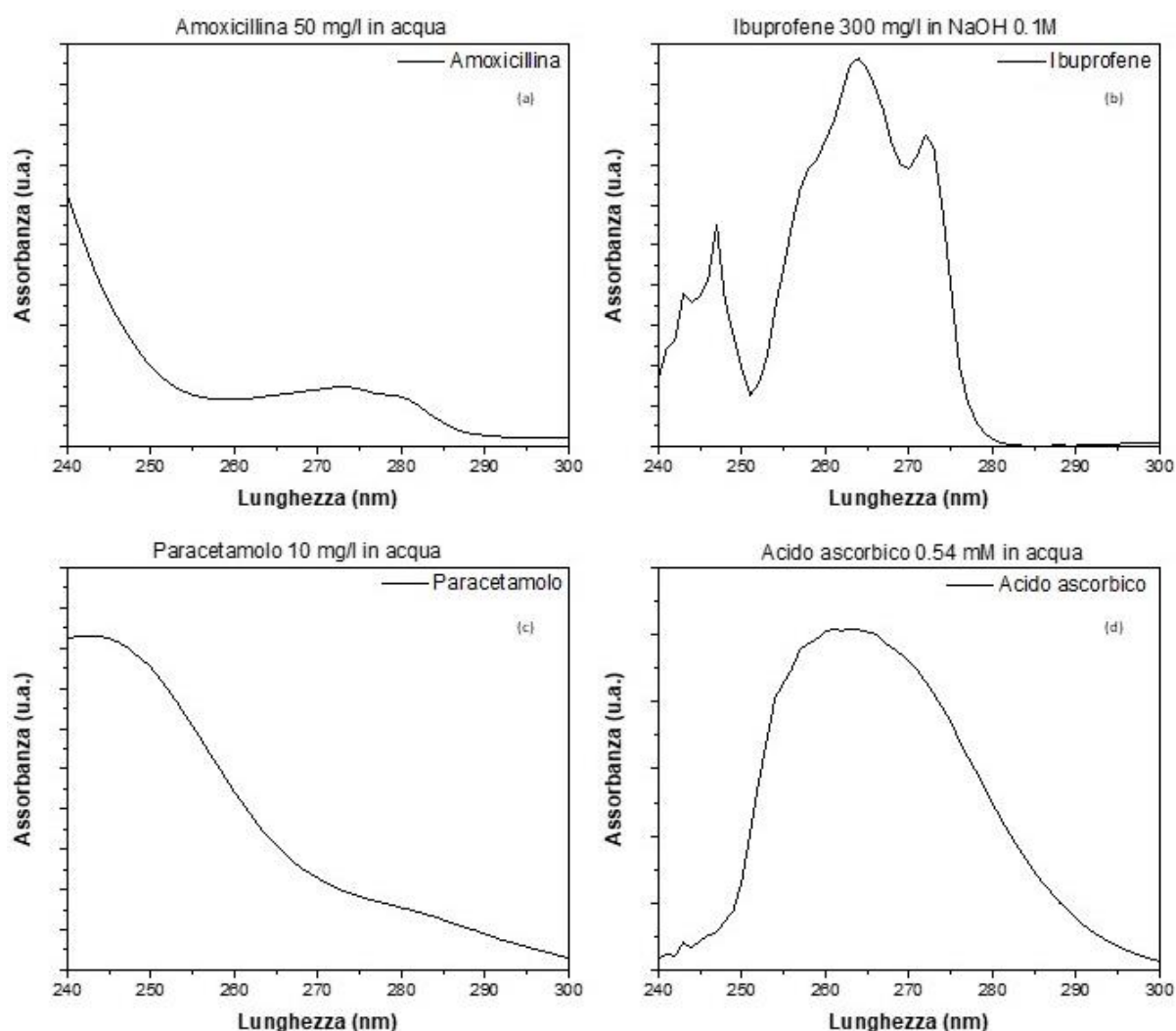


Figura 5.21. Picchi di assorbanza dei farmaci analizzati (a), (b) e (c). Picco di assorbanza dell'acido ascorbico (d)

L'amoxicillina presenta un picco di assorbanza tipico ad un valore di 273 nm (a). L'ibuprofene presenta due picchi molto vicini (b): quello di maggiore intensità, a 264 nm, è stato utilizzato per la valutazione della conversione. L'altro picco a 274 nm è un indicatore della bontà dell'analisi. Infatti, il rapporto tra i due deve essere compreso tra 1.2 e 1.3, risultando pari a 1.26 nel caso studiato (Fisher Scientific, 2020). La parte (c) rappresenta il tipico picco del paracetamolo ad una lunghezza d'onda di 243 nm. È riportato anche in (d) il picco di assorbanza dell'acido ascorbico. Questo ha creato problemi nella valutazione della conversione, in quanto presenta una banda molto larga sovrapponibile all'assorbanza dei farmaci.

Nelle prove effettuate il rapporto tra ioni ferro, acido ascorbico e perossido di idrogeno scelto è stato pari a 1/1/1. Ciò è dettato dal fatto che utilizzando un quantitativo maggiore di acido ascorbico si sarebbe ottenuto un picco troppo elevato, oltre il limite rilevato dallo spettrofotometro, risultando in un taglio netto dello spettro e nell'uscita dal campo di linearità

della legge di Lamber-Beer. Sia amoxicillina che paracetamolo sono stati solubilizzati in acqua ultrapura MilliQ. Ciò non è stato possibile per l'ibuprofene, in quanto tale farmaco presenta una solubilità in acqua molto bassa, pari a 0.0021 mg/ml. Di conseguenza, il bianco per la valutazione dello spettro è pari in questo caso ad una soluzione 0.1 M di NaOH, idrossido utilizzato per solubilizzare il sopraccitato farmaco. Negli altri casi il bianco è risultato essere acqua ultrapura. Il perossido di idrogeno non presenta problemi di sovrapposizione dei picchi, ma è stata abbassata la concentrazione in modo tale da rispettare l'ugual presenza di specie riducente e specie ossidante.

Le prove effettuate sull'amoxicillina hanno fornito interessanti risultati, ottenendo un notevole abbassamento del picco. La sovrapposizione dell'assorbanza di acido ascorbico e farmaco non ha inficiato l'analisi, in quanto per tempi sufficientemente lunghi è stata osservata una variazione considerevole della forma e dell'altezza del picco, traducibili in abbattimento del composto organico. Tale tempo è risultato pari a ottanta minuti, il quale è stato poi utilizzato per tutti i farmaci testati. In Figura 5.22 sono presenti gli spettri di assorbimento del sistema reagente, campionato ogni dieci minuti.

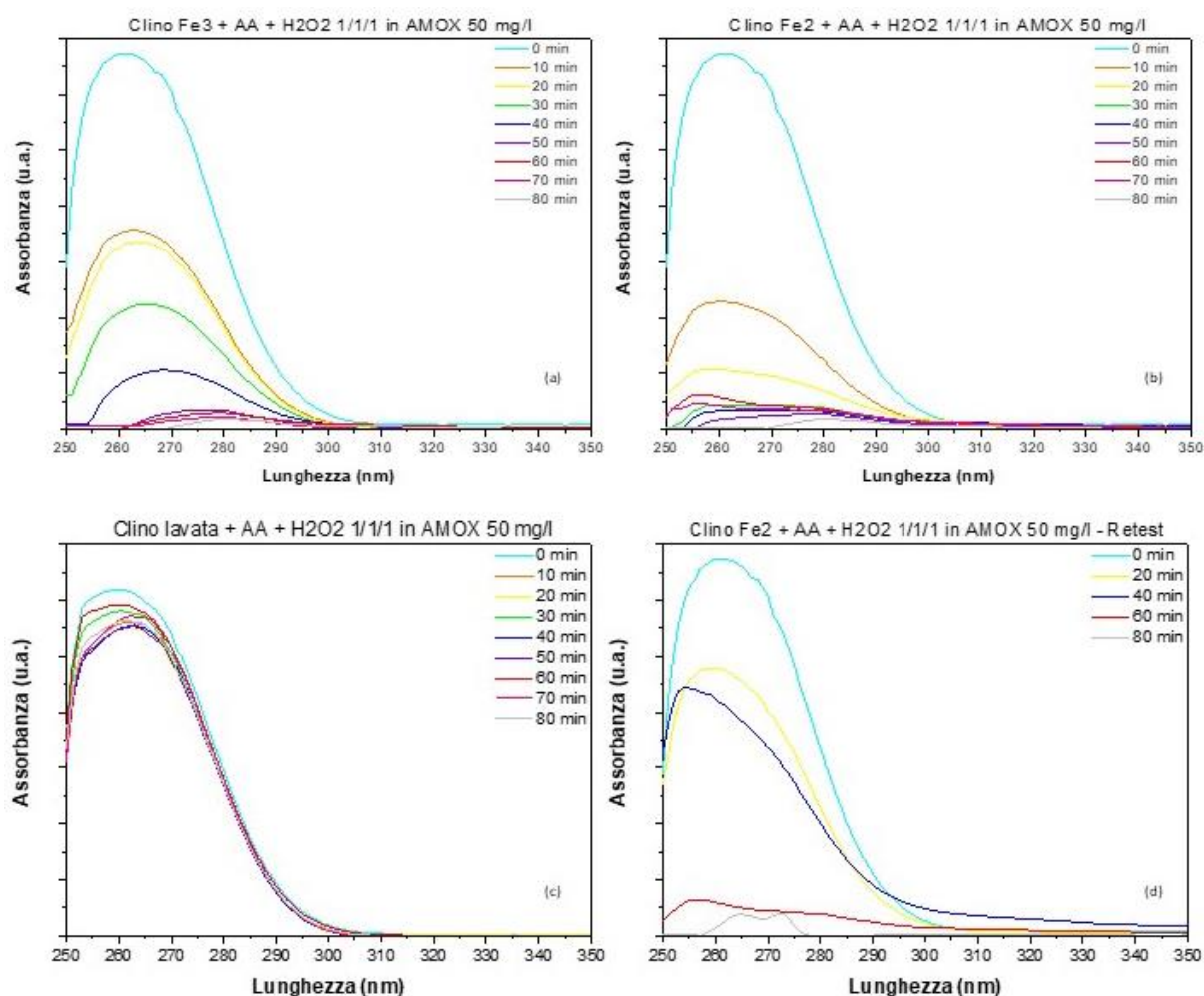


Figura 5.22. Spettri di assorbimento dei campioni contenente Fe³⁺ (a), Fe²⁺ (b), clinoptilolite non scambiata (c) e retest del campione con Fe²⁺ (d), risultato il più attivo. Sono presenti anche acido ascorbico e acqua ossigenata

Come si osserva, l'alto picco iniziale coincidente con l'introduzione di tutti e tre le specie chimiche di interesse si abbassa notevolmente in presenza di ioni ferro. Si può osservare come il catalizzatore contenente Fe^{2+} sia più attivo, in quanto esso direttamente reagisce con perossido di idrogeno sulla superficie del solido a formare radicale idrossido. Il catalizzatore contenente Fe^{3+} prima di poter generare radicali deve ridursi a Fe^{2+} , necessitando quindi della presenza di protoni sulla superficie. Questo passaggio aggiuntivo riduce la velocità di reazione. La clinoptilolite non scambiata non presenta una variazione sensibile del picco, in quanto non sono presenti le specie attive. Il campione più efficace è stato ritestato, presentando un abbassamento della velocità di reazione ma ottenendo risultati soddisfacenti entro gli ottanta minuti. L'abbassamento dell'efficacia può essere dovuto a variazioni morfologiche superficiali del catalizzatore a seguito dei continui cicli di ossidazione/riduzione degli ioni ferro immobilizzati. Il picco è dovuto alla somma degli effetti di acido ascorbico e amoxicillina ed è verosimile che si degradino entrambe. Infatti, il radicale idrossido è estremamente reattivo nell'ossidazione dei composti organici non presentando selettività verso una specie piuttosto che un'altra.

Sono stati effettuati test di valutazione dell'assorbanza utilizzando i singoli reagenti o una combinazione di essi, come nel caso dell'Acid Orange 7. Tale test è risultato utile per sottolineare l'importanza della presenza di tutte le specie reattive. Come si può osservare in Figura 5.23, la mancanza di una delle specie rende impossibile il processo di abbattimento. L'assenza di acido ascorbico provoca l'abbassamento del picco, in quanto esso assorbe molto nel campo dell'ultravioletto. Le variazioni nel tempo del picco osservato sono dovute a problemi di diluizione. Infatti, per poter rientrare nel campo di validità della legge di Lambert Beer i campioni contenenti acido ascorbico sono stati diluiti di un fattore uno a quattro.

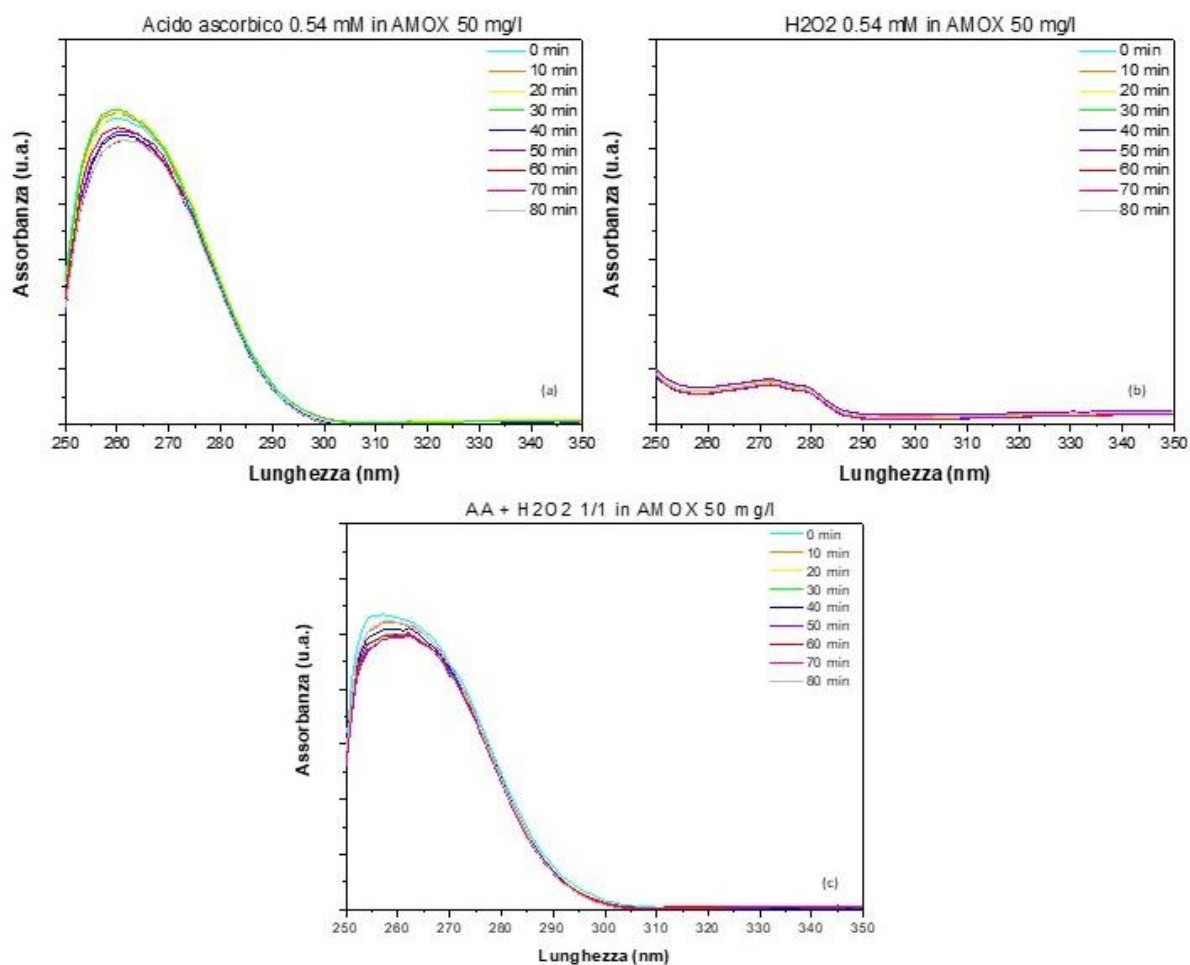


Figura 5.23. Spettro di assorbimento dell'amoxicillina in presenza di solo acido ascorbico (a), solo acqua ossigenata (b) e acido ascorbico assieme ad acqua ossigenata (c), campionato ogni 10 minuti per tempo totale di reazione pari a 80 minuti

Il solo catalizzatore non è in grado di ossidare i composti organici in ambiente acquoso. Infatti, la reazione superficiale coinvolge perossido di idrogeno e sito attivo contenente ferro, mentre non è necessario che il farmaco venga adsorbito sulla superficie. Anzi, concentrazioni troppo elevate di questo coprono i siti attivi e non permette la formazione di radicale idrossido. Questa può essere la spiegazione del perché le velocità di reazione sono relativamente basse. In applicazioni ambientali reali le concentrazioni di farmaci sono di molti ordini di grandezza inferiori, risultando in una possibilità di abbattimento migliore. Nella Figura 5.24 sono studiate tutte le altre configurazioni, senza riportare i risultati ottenuti per la clinoptilolite tal quale. La quasi uguaglianza dei grafici ottenuti con Fe^{2+} e Fe^{3+} nelle stesse condizioni evidenzia come la conversione sia nulla in assenza di uno o più reagenti.

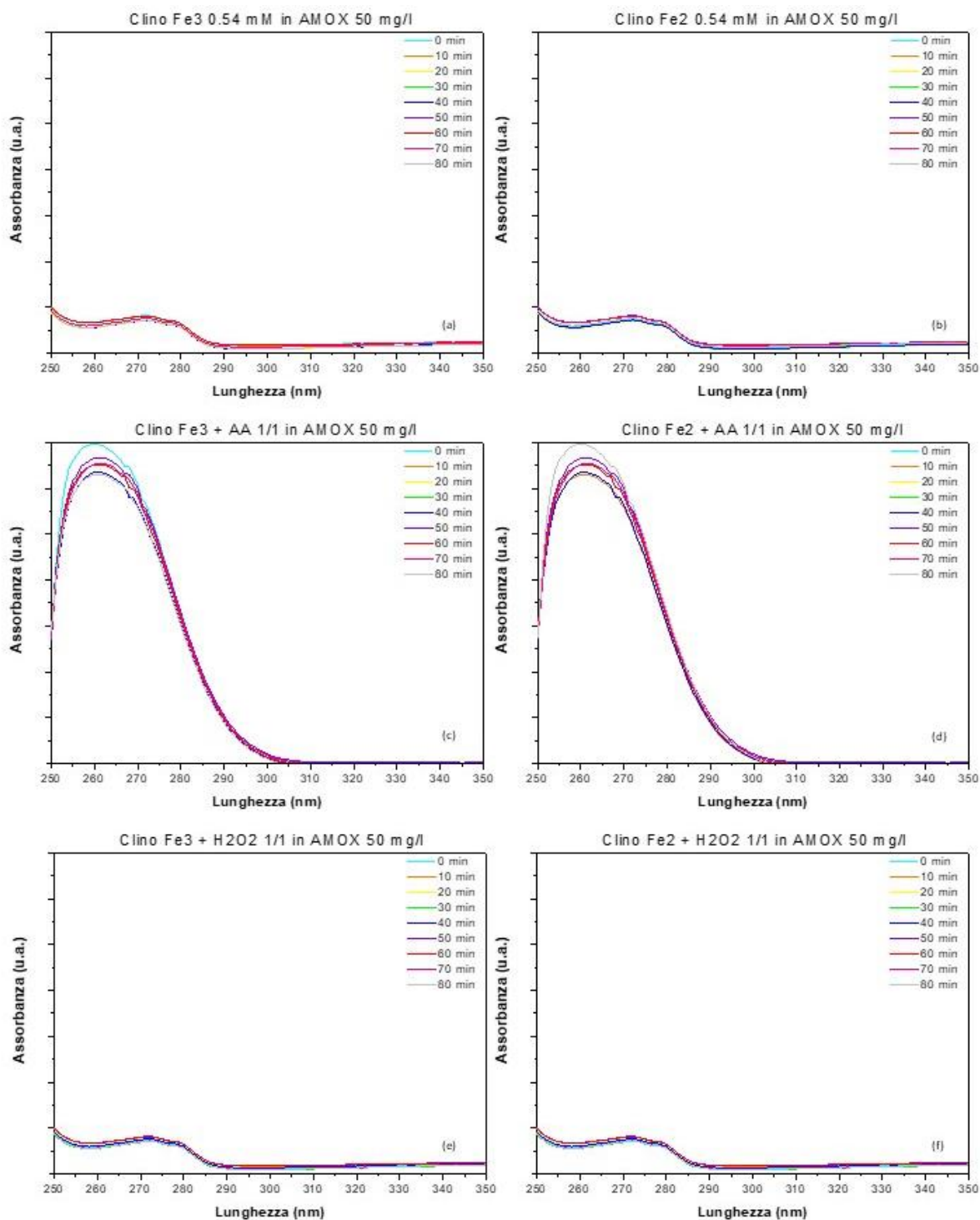


Figura 5.24. Prove di degradazione di amoxicillina utilizzando varie combinazioni dei reagenti. Clino Fe^{3+} da sola (a), con acido ascorbico (c) e con acqua ossigenata (e). Clino Fe^{2+} da sola (b), con acido ascorbico (d) e con acqua ossigenata (f)

Lo studio effettuato sul paracetamolo è stato svolto in maniera analoga, variando soltanto la concentrazione di farmaco da 50 mg/l a 10 mg/l. Tale scelta è stata dettata dalla maggiore assorbanza mostrata: una concentrazione di 10 mg/l presenta il picco di assorbanza caratteristico a 243 nm pari a 0.7, valore perfetto per l'interpolazione dei dati per valutare la conversione. Il tempo di reazione totale è pari a quello dell'amoxicillina, in modo tale da

ottenere un confronto più accurato tra i due farmaci. In Figura 5.25 si può osservare la variazione del picco di assorbanza nelle configurazioni più reattive, ossia usando tutti i reagenti, con catalizzatore a base di Fe^{2+} , Fe^{3+} , e clinoptilolite non scambiata. Il campione più reattivo è stato ritestato in maniera analoga a quanto già osservato.

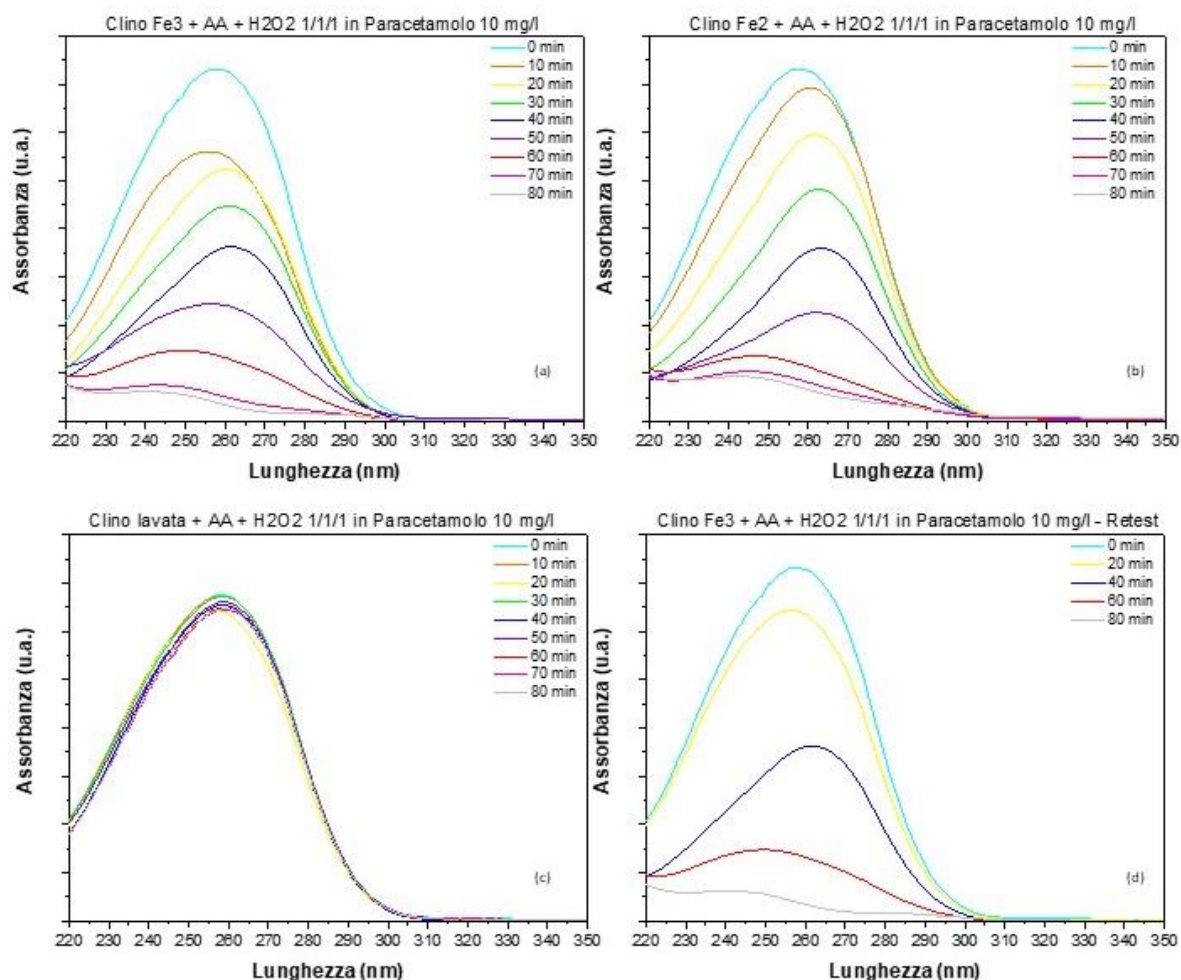


Figura 5.25. Spettri di assorbimento dei campioni contenente Fe^{3+} (a), Fe^{2+} (b), clinoptilolite non scambiata (c) e retest del campione con Fe^{2+} (d), risultato il più attivo. Sono presenti anche acido ascorbico e acqua ossigenata

La somma dei picchi di acido ascorbico e paracetamolo fornisce uno spettro con l'assorbanza massima spostata a lunghezze d'onda comprese tra 260 nm e 265 nm. Questo può essere dovuto alla formazione di intermedi tra acido ascorbico e paracetamolo. In particolare, può essere una forma ridotta del paracetamolo. Il campione più reattivo risulta essere quello contenente Fe^{3+} , nonostante la differenza sia minima. La prova di retest ha fornito risultati migliori rispetto quanto osservato per l'amoxicillina: a parte una leggera diminuzione della velocità di reazione iniziale, la conversione dopo quaranta minuti risultava uguale al campione fresco. L'abbassamento iniziale della velocità può essere dovuto alla presenza di metaboliti adsorbiti sulla superficie del catalizzatore, che vanno ad occupare siti attivi. Questi poi sono desorbiti ripristinando la massima capacità reattiva. Sono state testate tutte le altre configurazioni, riportando gli stessi risultati ottenuti per le altre molecole: l'assenza di una delle specie ossidanti o riducenti o la mancanza di ferro impedisce la reazione. Questo può essere anche osservato nella prova contenente clinoptilolite non scambiata, la quale non permette la

formazione del radicale idrossido. In Figura 5.26 è riportato il risultato dei test senza la presenza di catalizzatore a base ferro.

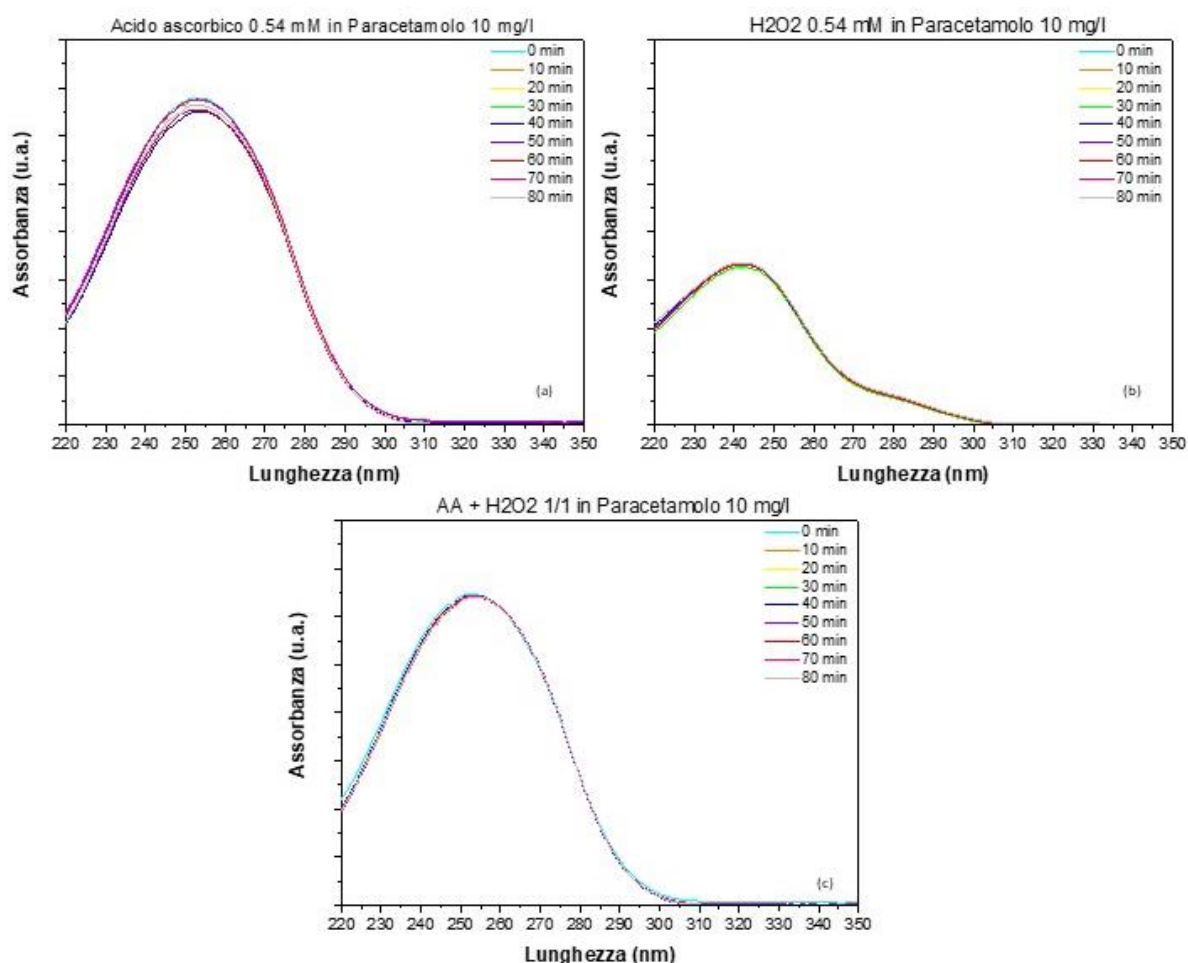


Figura 5.26. Spettro di assorbimento del paracetamolo in presenza di solo acido ascorbico (a), solo acqua ossigenata (b) e acido ascorbico assieme ad acqua ossigenata (c), campionato ogni 10 minuti per tempo totale di reazione pari a 80 minuti

Le prove contenenti paracetamolo sono state più efficaci rispetto all'amoxicillina, in quanto è più facilmente osservabile per via spettrofotometrica, riducendo notevolmente l'errore sperimentale. In Figura 5.27 sono testate le altre combinazioni contenente il catalizzatore, ma in assenza della specie ossidante o riducente. Di conseguenza, il radicale idrossido non si forma oppure il perossido di idrogeno non è stabile, traducendosi in una inefficace conversione, per lo più nulla. Il perossido di idrogeno non presenta particolari picchi di assorbimento. Come si può osservare, non c'è variazione tra i grafici contenenti esso o no.

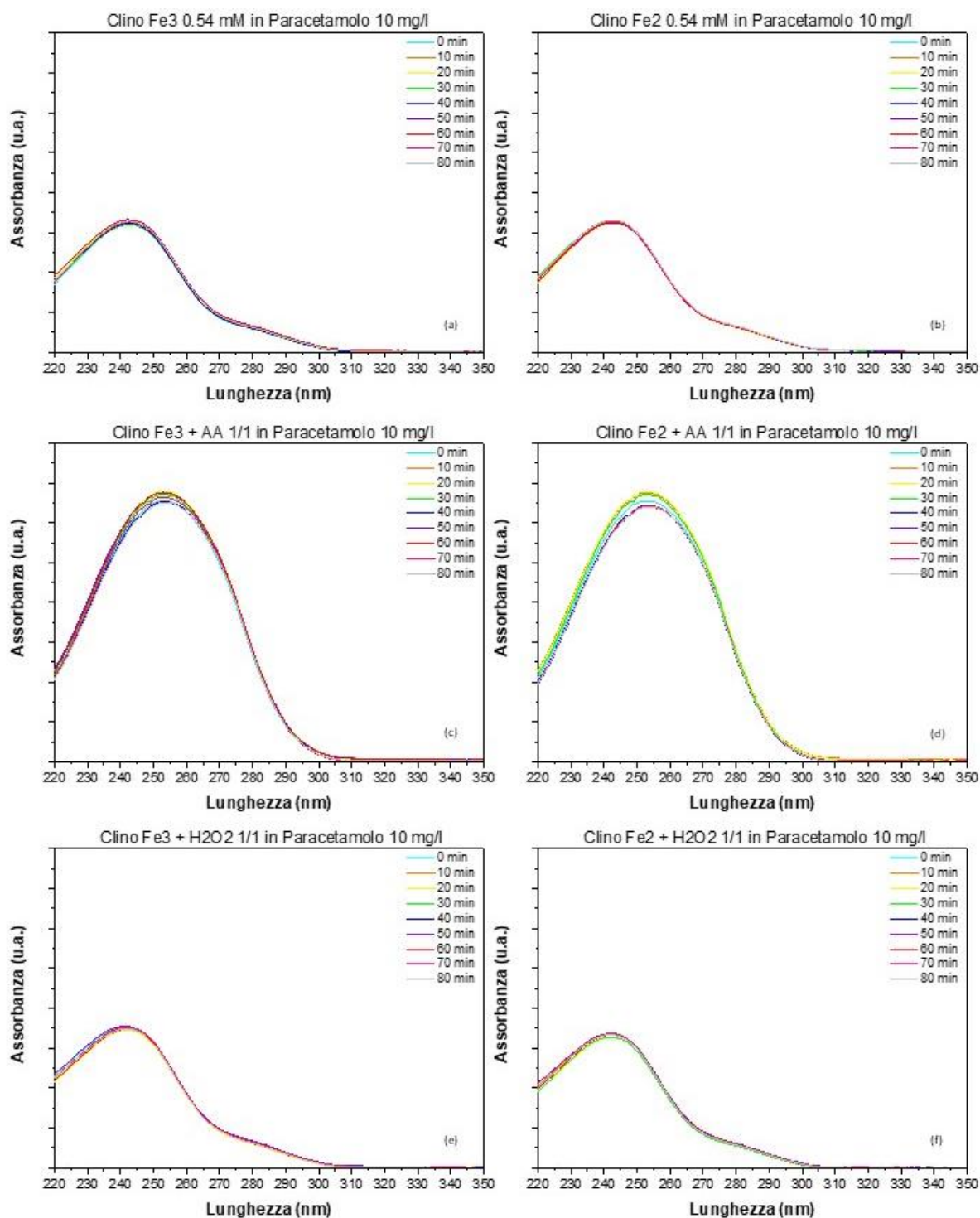


Figura 5.27. Prove di degradazione di paracetamolo utilizzando varie combinazioni dei reagenti. Clino Fe^{3+} da sola (a), con acido ascorbico (c) e con acqua ossigenata (e). Clino Fe^{2+} da sola (b), con acido ascorbico (d) e con acqua ossigenata (f)

L'ibuprofene è risultato diverso rispetto agli altri due farmaci testati. La concentrazione utilizzata è stata pari a 300 mg/l perché presenta un picco di assorbanza non osservabile a concentrazioni inferiori. Questo ha creato problemi relativi alla conversione: la grande quantità di ibuprofene presente è andata a diffondere all'interno dei pori della clinoptilolite, impedendo al perossido di idrogeno il raggiungimento dei siti attivi e non consentendo la formazione del

radicale idrossido. Di conseguenza non si osserva un abbassamento sostanziale del picco, tradotto in una conversione molto bassa. Un ulteriore problema riguarda la presenza di NaOH utilizzato per la solubilizzazione dell'ibuprofene. L'ambiente basico che si crea rende molto instabile il perossido di idrogeno e non consente il ripristino della reazione Fenton. Inoltre, l'acido ascorbico presenta una doppia dissociazione acida con uno spostamento del picco. Nella forma A^{2-} presente in ambiente basico, il picco si sposta a valori prossimi ai 300 nm presentando inoltre un grosso incremento del valore di assorbanza (Berg, 2014). Questo poi si abbassa con il passare del tempo e il procedere della reazione tra acido ascorbico e NaOH. In Figura 5.28 è riportato quanto osservato con la presenza di tutti i reagenti.

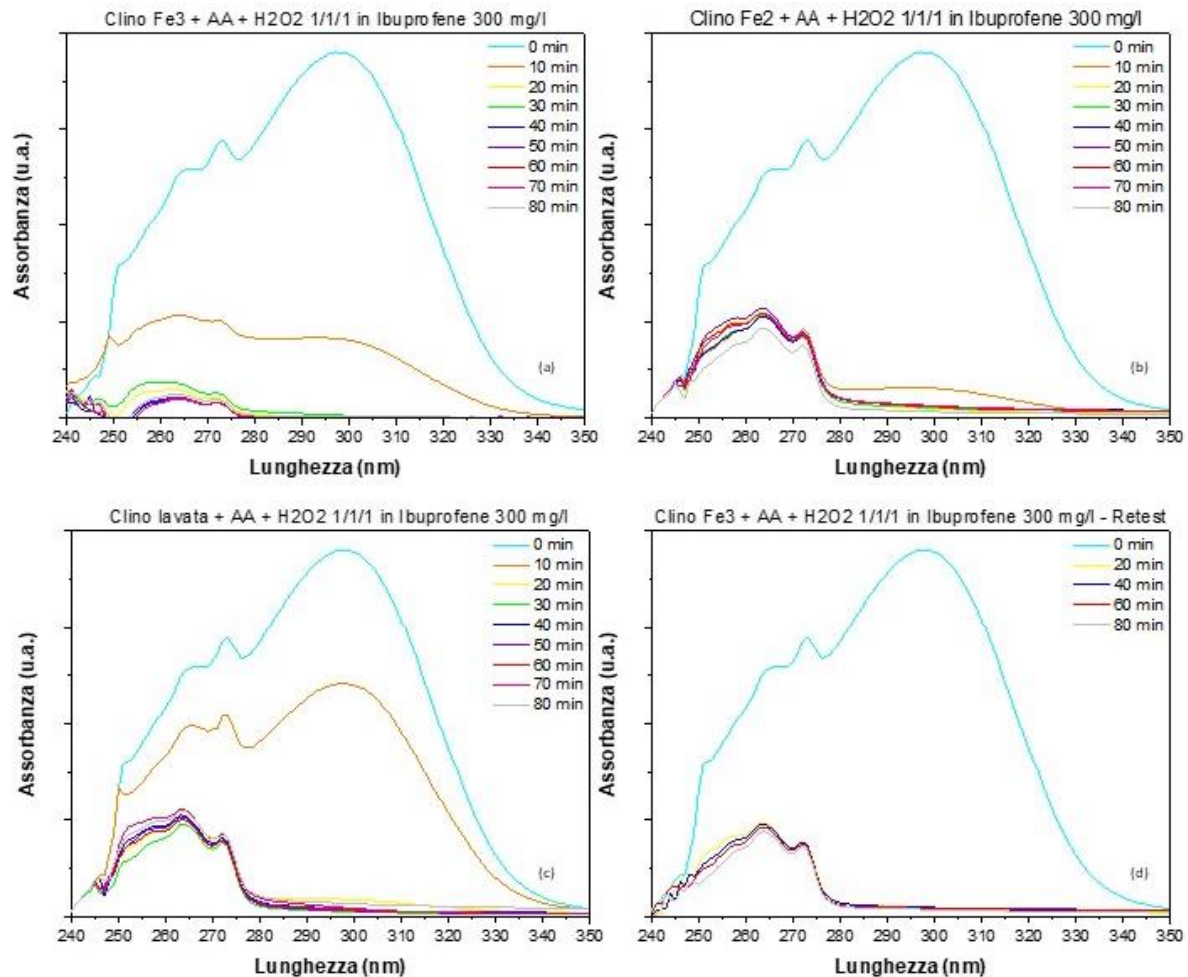


Figura 5.28. Spettri di assorbimento dei campioni contenenti Fe^{3+} (a), Fe^{2+} (b), clinoptilolite non scambiata (c) e retest del campione con Fe^{2+} (d), risultato il più attivo. Sono presenti anche acido ascorbico e acqua ossigenata

Il grosso picco a 300 nm che si abbassa con il passare del tempo fino a scomparire completamente dopo venti minuti non è riconducibile ad un fenomeno di tipo Fenton. Questo perché è stato osservato anche nella clinoptilolite tal quale, che non contiene ferro. Come precedentemente spiegato questo picco coincide con la reazione in ambiente basico dell'acido ascorbico con NaOH, che si traduce in una traslazione del picco. È presente un ulteriore picco a 270 nm, dovuto alla presenza di ibuprofene. Questo però non può essere considerato per la valutazione della conversione perché rientrano fenomeni non studiabili singolarmente. Nel caso

dell'ibuprofene quindi la valutazione della conversione è effettuata a partire dal ventesimo minuto, posta a zero nei casi precedenti. Qualora non si introducano tutti i reagenti, non si osservano variazioni dei picchi dopo venti minuti, ma rimane il problema iniziale riguardante la presenza dell'ambiente basico. In Figura 5.29 sono riportati gli spettri in assenza di catalizzatore.

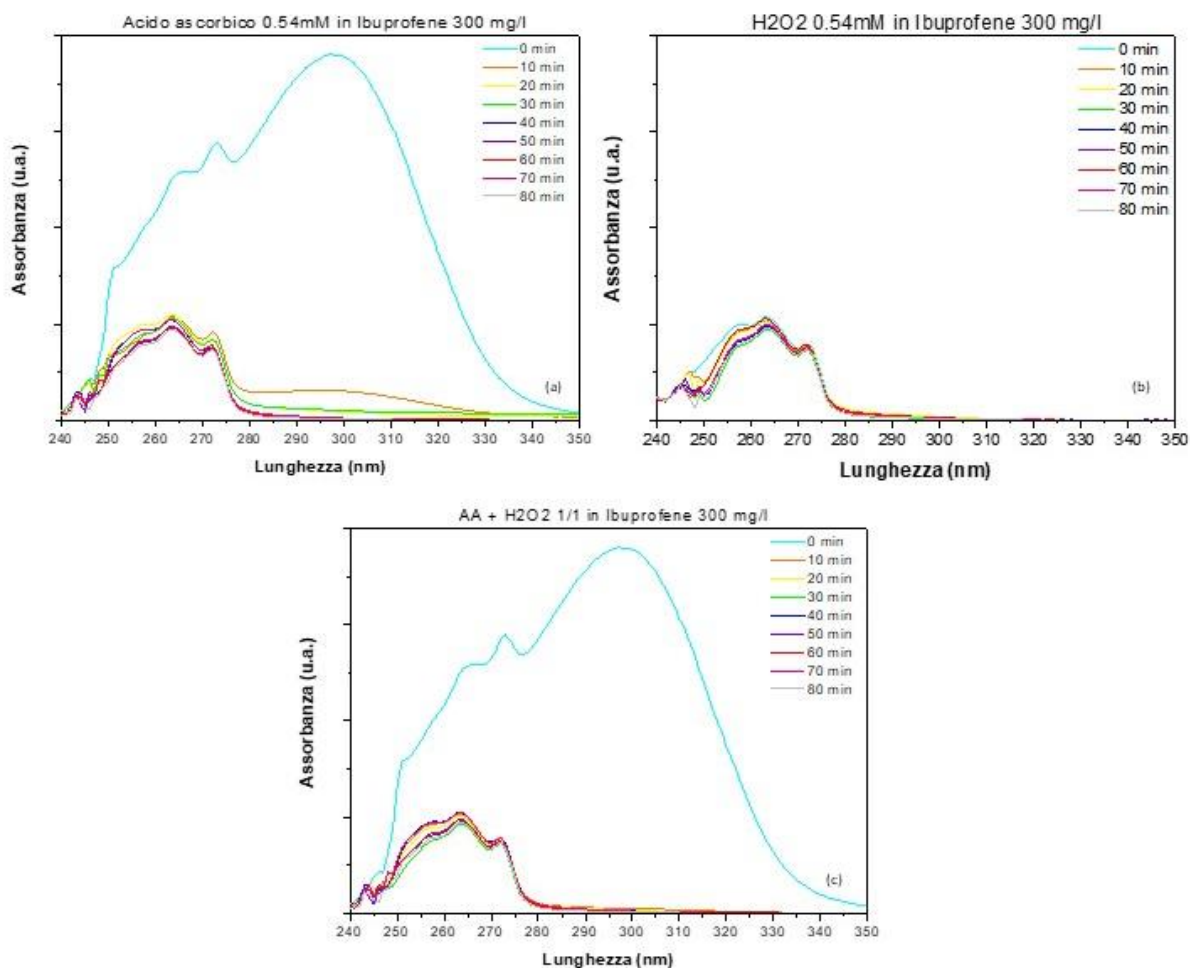


Figura 5.29. Spettro di assorbimento di ibuprofene in presenza di solo acido ascorbico (a), solo acqua ossigenata (b) e acido ascorbico assieme ad acqua ossigenata (c), campionato ogni 10 minuti per tempo totale di reazione pari a 80 minuti

In assenza di acido ascorbico si può osservare come il grosso picco sia assente, evidenziando come solo esso ne sia la causa. La variazione del tempo di abbassamento del picco a 300 nm che si è osservato è riconducibile a fenomeni di miscelazione. In Figura 5.30 sono riportate le varie combinazioni contenenti il catalizzatore, ma in assenza di specie riducente, specie ossidante, o entrambe.

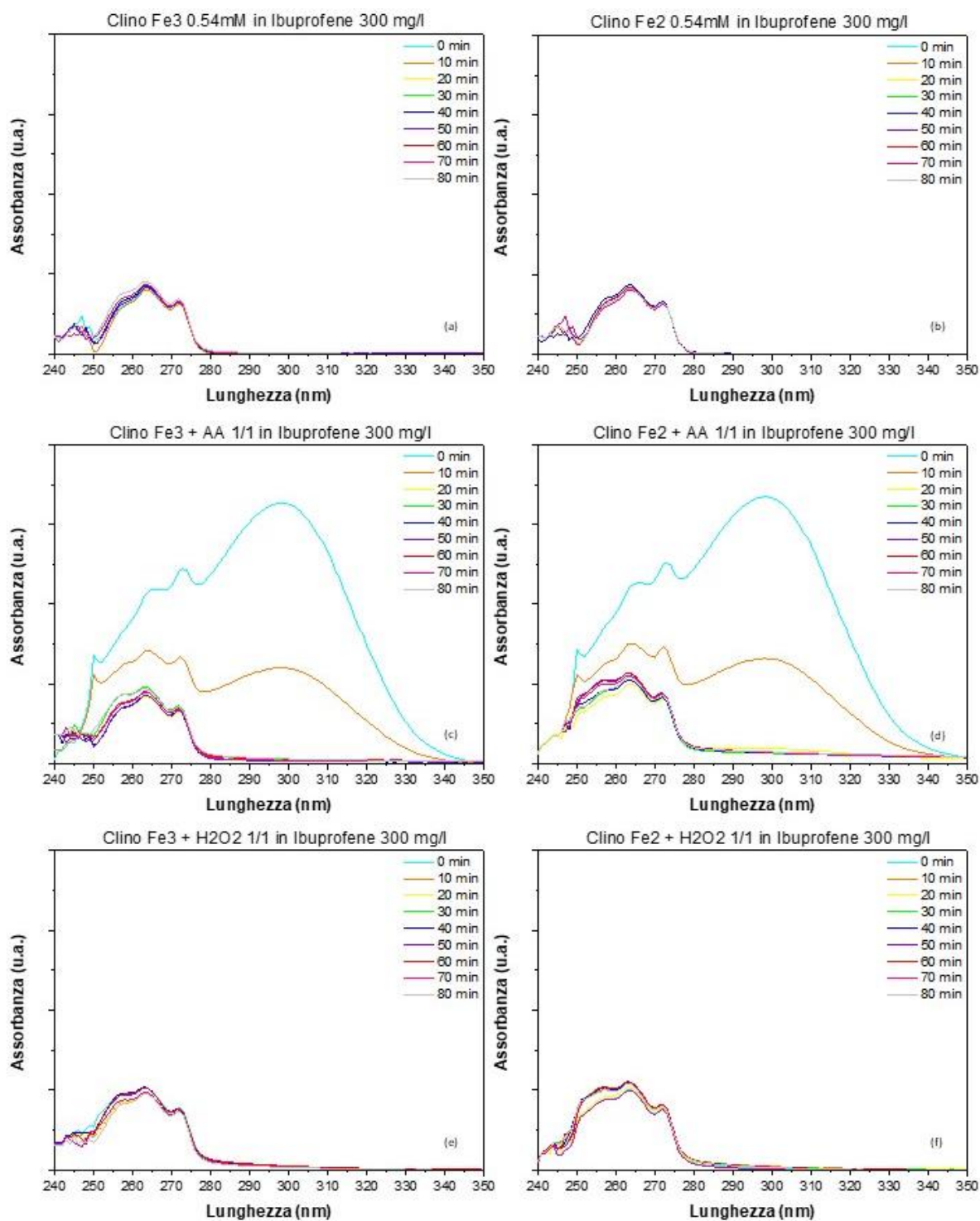


Figura 5.30. Prove di degradazione di ibuprofene utilizzando varie combinazioni dei reagenti. Clino Fe^{3+} da sola (a), con acido ascorbico (c) e con acqua ossigenata (e). Clino Fe^{2+} da sola (b), con acido ascorbico (d) e con acqua ossigenata (f)

La valutazione della conversione nelle prove contenente farmaci è stata differente rispetto a quanto svolto nel caso dell'Acid Orange 7. Questo fatto è dovuto alla presenza del grosso picco di assorbimento dell'acido ascorbico con banda larga a lunghezze d'onda uguali a quelle dei farmaci studiati. Di conseguenza l'insorgenza di fenomeni interferenziali ha portato a valutare la conversione rispetto all'altezza massima del picco osservato. L'unica eccezione è

data dall'ibuprofene a seguito dell'ulteriore grado di libertà fornito dalla presenza dell'ambiente basico. In questo caso la conversione è sempre stata valutata in relazione al picco massimo, ma ciò è stato effettuato dopo il tempo necessario all'eliminazione del picco dovuto ad A^{2-} dell'acido ascorbico. In Figura 5.31 sono riportate le conversioni per tutte le varie configurazioni. Come si può osservare, l'unica veramente efficace risulta quella contenente tutte le specie reattive insieme, che consentono l'avvenimento della catena di reazioni Fenton. La bassa conversione dell'ibuprofene è imputabile alla sua alta concentrazione. Il rapporto tra ioni ferro e ibuprofene affinché il processo avvenga è risultato essere pari a 0.13 (Méndez-Arriaga, Esplugas and Giménez, 2010). A concentrazioni superiori, l'ibuprofene va a coprire i siti attivi del ferro, impedendo l'adsorbimento di perossido di idrogeno e non rendendo possibile la formazione del radicale idrossido. Il paracetamolo presenta una recalcitranza maggiore all'ossidazione rispetto all'amoxicillina, come si osserva dalla minore conversione che questa molecola presenta. Il motivo di tale fatto è imputabile alla sua struttura chimica.

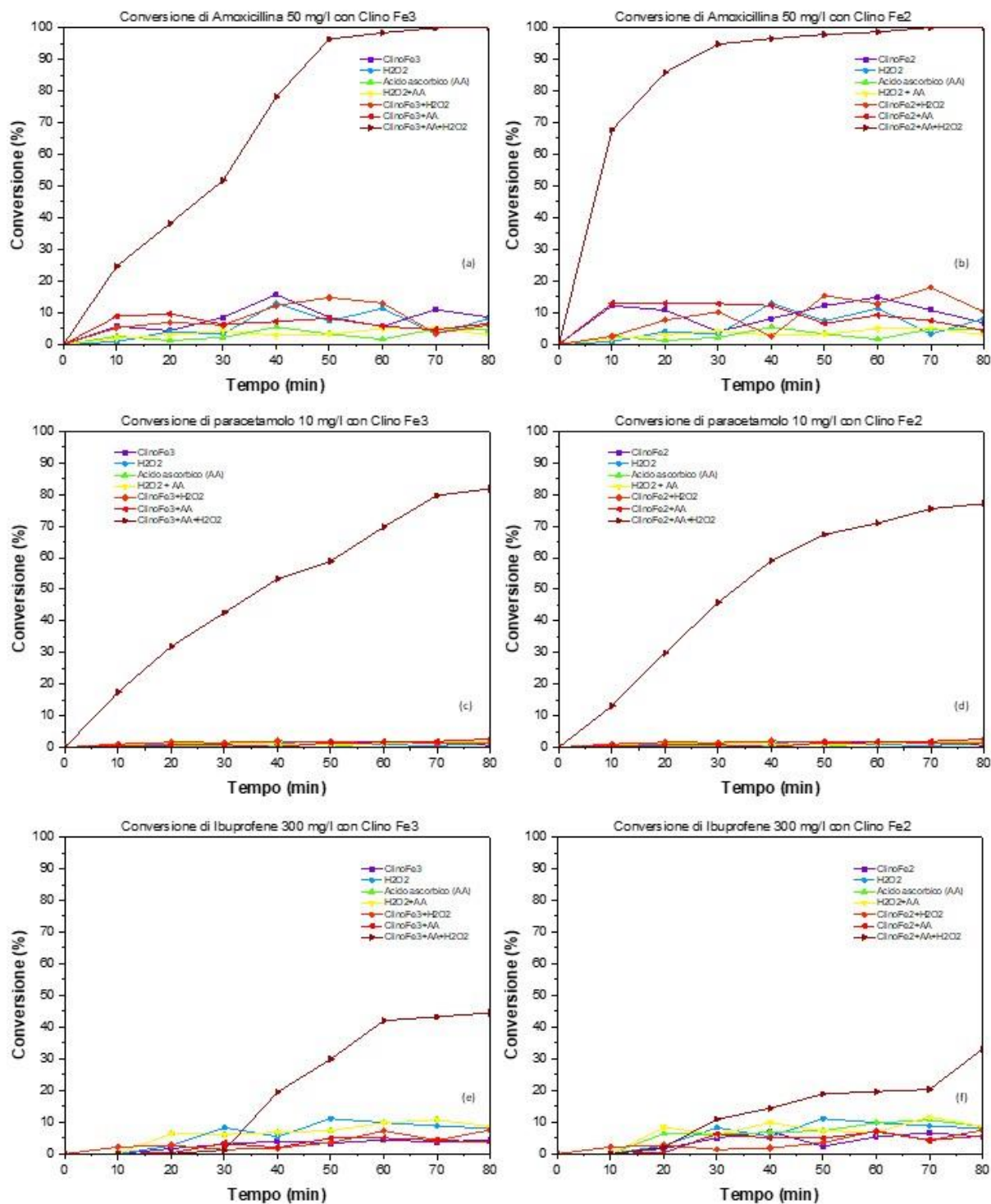


Figura 5.31. Conversione di amoxicillina (a), (b), paracetamolo (c), (d) e ibuprofene (e), (f) al variare del tempo di reazione per tutte le configurazioni possibili

L'ultima prova effettuata è consistita nel testare tutti i farmaci in contemporanea, in modo tale da poter simulare in modo più efficace il comportamento del catalizzatore in un'applicazione reale. È stata notata una traslazione del picco inizialmente presente a 260 nm a 248 nm. Ciò è dovuto all'interazione dei vari farmaci, il cui picco risultante è diverso da tutti gli altri. Le concentrazioni dei singoli farmaci sono uguali a quelle utilizzate nei test singoli, così come il volume totale di reazione pari a 100 ml. Il campionamento è anch'esso stato

effettuato ogni dieci minuti in modo tale da fornire una stima il più accurata possibile del fenomeno, non variando troppo le condizioni rispetto ai singoli test. La valutazione della conversione è stata effettuata in relazione al picco più alto osservato. Il risultato di questo ultimo test è riportato in Figura 5.32.

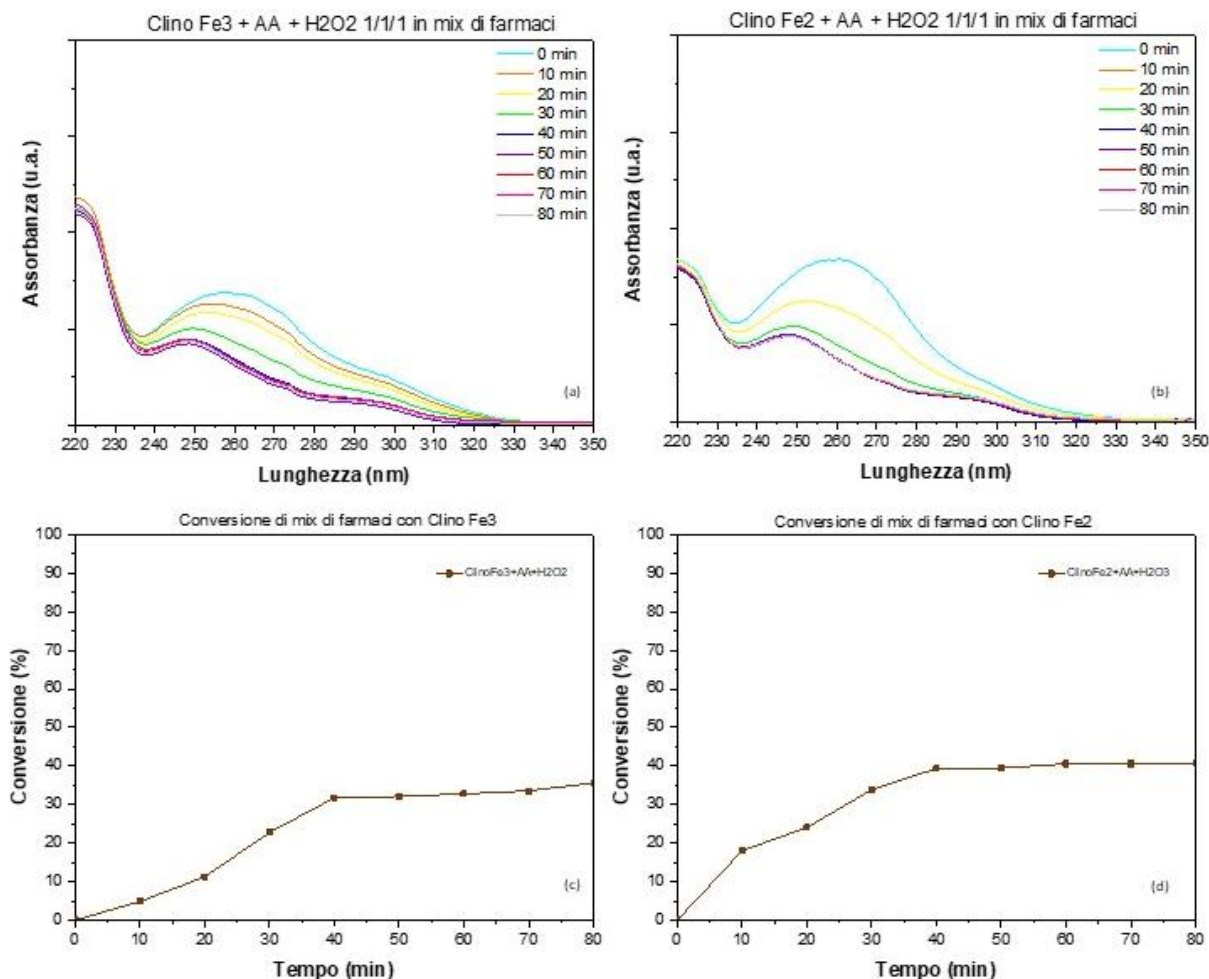


Figura 5.32. Assorbanza al variare del tempo per il campione contenente Fe³⁺ (a) e Fe²⁺ (b). Conversione al variare del tempo per il campione contenente Fe³⁺ (c) e Fe²⁺ (d).

Nel caso del mix di farmaci la conversione finale non supera mai il 40%. Ciò può essere spiegato in quanto la grande concentrazione presente, di molti ordini di grandezza superiore a quanto osservato nelle acque reflue, porta all'occlusione dei siti di coordinazione del ferro da parte dei farmaci. In questo modo, non è possibile l'adsorbimento di perossido di idrogeno che porta alla formazione di radicale idrossido, il reagente chiave delle reazioni Fenton. È verosimile che questo catalizzatore sia molto efficace qualora la concentrazione dei farmaci sia molto bassa.

6. Conclusioni

Questo lavoro di tesi si è posto l'obiettivo di trovare un catalizzatore sostenibile per applicazioni ambientali. Tra queste, sono state analizzate le problematiche ambientali di interesse comune, con particolare attenzione nei confronti dei composti organici volatili e dei contaminanti emergenti in forma di farmaci nelle acque. Entrambe queste classi di composti sono pericolose per l'ambiente e per la salute umana, in quanto possono presentare un tempo di vita in atmosfera o nell'acqua molto elevata e dare vita ad una serie di metaboliti che possono essere ancora più inquinanti e aggressivi della molecola base.

Il catalizzatore testato è una clinoptilolite, una zeolite naturale, scambiata con ferro a diverso stato di ossidazione. Questo campione presenta ottime caratteristiche di sostenibilità economica, ambientale e sociale. A contrario dei comuni catalizzatori a base di metalli nobili, i quali sono spesso estratti in Paesi con gravi problematiche sociali, presentano un alto costo e richiedono importanti e inquinanti procedure di estrazione, il ferro può essere recuperato facilmente anche dalla bonifica dei fiumi. Inoltre, il costo finale del catalizzatore è molto basso, essendo sintetizzato per semplice scambio ionico.

I test effettuati su etilene e propilene hanno evidenziato come il campione contenente ferro in stato di ossidazione Fe^{3+} presenta ottime proprietà catalitiche a temperature inferiori ai $400^{\circ}C$. Inoltre, le prove a lunga durata hanno sottolineato la grande stabilità delle zeoliti alle alte temperature, non mostrando abbassamenti sensibili della conversione dopo quattro ore di utilizzo in linea. Questo suggerisce un ottimo utilizzo in applicazioni ambientali nelle quali è possibile operare in parallelo dei processi di recupero energetico.

L'abbattimento di inquinanti emergenti quali i farmaci nelle acque è stato studiato valutando l'attività del catalizzatore in processi di tipo Fenton, in compresenza di perossido di idrogeno e acido ascorbico a basse concentrazioni. I campioni hanno mostrato un'ottima propensione all'abbattimento di tali inquinanti emergenti, nonostante questi fossero presenti a concentrazioni molto maggiori rispetto a quanto osservato nelle acque reflue per via di limiti sperimentali nella loro determinazione. Ciò suggerisce un possibile utilizzo di questi catalizzatori in parallelo ai normali processi depurativi delle acque in modo tale da garantire una rimozione in ambienti urbani dei farmaci nelle acque.

7. Riferimenti

Álvarez-Galván, M. C. *et al.* (2003) 'Alumina-supported manganese- and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion', *Catalysis Communications*, 4(5), pp. 223–228. doi: 10.1016/S1566-7367(03)00037-2.

Álvarez-Montero, M. A. *et al.* (2010) 'Hydrodechlorination of chloromethanes with Pd on activated carbon catalysts for the treatment of residual gas streams', *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1–2), pp. 148–156. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.012.

Amereh, M., Haghghi, M. and Estifae, P. (2015) 'The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-Clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature', *ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.02.003.

American, T. (1960) 'THE CATION SIEVE PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE* L. L. Auns, Jr., General Electric Company, Richland, Washington'.

Aranzabal, A. *et al.* (2011) 'Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites', 176, pp. 357–360. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.065.

Ataklti, A., Alemu, K. and Abebe, B. (2016) 'Study of the self-association of amoxicillin, thiamine and the hetero-association with biologically active compound chlorogenic acid', *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 10(18), pp. 393–402. doi: 10.5897/ajpp2016.4542.

Atkinson, R. and Arey, J. (2003) 'Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review', *Atmospheric Environment*, 37(2), pp. 197–219. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00391-1.

Avino, P. and Manigrasso, M. (2015) 'Ozone formation in relation with combustion processes in highly populated urban areas', *AIMS Environmental Science*, 2(3), pp. 764–781. doi: 10.3934/environsci.2015.3.764.

Babić, S. *et al.* (2010) 'Determination of multi-class pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS-MS)'. doi: 10.1007/s00216-010-4004-1.

Bal'zhinimaev, B. S. *et al.* (2017) 'Catalytic Abatement of VOC Over Novel Pt Fiberglass Catalysts', *Topics in Catalysis*, 60(1–2), pp. 73–82. doi: 10.1007/s11244-016-0718-4.

Barbier, E. B. (1987) 'The Concept of Sustainable Economic Development', *Environmental Conservation*, 14(2), pp. 101–110. doi: 10.1017/S0376892900011449.

Barile, S., Saviano, M. and Iandolo, F. (2015) 'La dinamica della sostenibilità tra vortici e correnti Introduzione Il concetto di sostenibilità ha assunto un ruolo centrale nella definizione delle scelte di governo, non solo delle istituzioni ma anche delle organizzazioni imprenditoriali e sociali .', 32(September).

Basso, D. *et al.* (2015) 'CFD analysis of regenerative chambers for energy efficiency improvement in glass production plants', *Energies*, 8(8), pp. 8945–8961. doi: 10.3390/en8088945.

Baumgartner, R. J. (2011) 'Critical perspectives of sustainable development research and practice', *Journal of Cleaner Production*, 19(8), pp. 783–786. doi: 10.1016/j.jclepro.2011.01.005.

Behera, S. (2012) 'UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation', *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 03(06). doi: 10.4172/2155-9872.1000151.

Benjamin, M. T. and Winer, A. M. (1998) 'Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs', in *Atmospheric Environment*. Pergamon, pp. 53–68. doi: 10.1016/S1352-2310(97)00176-3.

Berg, R. W. (2014) 'Investigation of L(+)-Ascorbic acid with Raman spectroscopy in visible and UV light'. doi: 10.1080/05704928.2014.952431.

Carabineiro, S. A. C. *et al.* (2015) 'Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation', *Catalysis Today*, 244, pp. 103–114. doi: 10.1016/j.cattod.2014.06.034.

Carolina Sparavigna, A. (2014) 'Carbon Dioxide Concentration and Emissions in Atmosphere: Trends and Recurrence Plots', *International Journal of Sciences*, 0(10), pp. 8–15. doi: 10.18483/ijsci.582.

Cecchini, J. P. *et al.* (2014) 'Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts', *Journal of Materials Science*, 50(2), pp. 755–768. doi: 10.1007/s10853-014-8635-z.

Chopra, S. and Kumar, D. (2020) 'Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation', *Heliyon*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04087.

Coutu, S. *et al.* (2012) 'Methodology to account for uncertainties and tradeoffs in pharmaceutical environmental hazard assessment'. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.01.001.

Cropp, R. *et al.* (2018) 'Coral reef aerosol emissions in response to irradiance stress in the Great Barrier Reef, Australia', *Ambio*, 47(6), pp. 671–681. doi: 10.1007/s13280-018-1018-y.

Dimitrakopoulou, D. *et al.* (2012) 'Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis'. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.01.010.

Doherty, R. E. (2000) 'A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride in the United States: Part 1: Historical Background; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene', *Journal of Environmental Forensics*, 1, pp. 69–81. doi: 10.1006/enfo.2000.0010.

Dosa, M. *et al.* (2018) 'Properties of the Clinoptilolite: Characterization and Adsorption Tests with Methylene Blue', *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 5(1), pp. 1–10. doi: 10.15379/2408-9834.2018.05.01.01.

Dosa, M. *et al.* (2019) 'A novel Fe-containing clinoptilolite for wastewater remediation : degradation of azo-dyes acid orange 7 by H₂O₂ and ascorbic acid', 159(June 2018), pp. 121–129. doi: 10.5004/dwt.2019.24424.

Duić, N. (2015) 'Components and structures of the pillars of sustainability', *Journal of cleaner production*, 88(C), pp. 1–12.

Elizalde-Velázquez, A. *et al.* (2016) 'Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and Environmental Risk', in *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species*. InTech. doi: 10.5772/62049.

Fisher Scientific, T. (2020) *Spectrophotometric Analysis of Ibuprofen According to USP*

and EP Monographs Performing pharmaceutical identification tests with an Evolution UV-Visible Spectrophotometer.

Foad, M. A., Kamel, A. H. and Abd El-Monem, D. D. (2018) 'The protective effect of N-acetyl cysteine against carbon tetrachloride toxicity in rats', *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 79(1). doi: 10.1186/s41936-018-0022-x.

Galletti, C. *et al.* (2020) 'Zn²⁺ and Cd²⁺ removal from wastewater using clinoptilolite as adsorbent'.

García-Barragán, J. F., Eyckmans, J. and Rousseau, S. (2019) 'Defining and Measuring the Circular Economy: A Mathematical Approach', *Ecological Economics*, 157(December 2018), pp. 369–372. doi: 10.1016/j.ecolecon.2018.12.003.

Gentry, S. J., Rudham, R. and Sanders, M. K. (1974) *The Catalytic Properties of Zeolite X Containing Transition Metal Ions III. Propylene Oxidation*, *JOURNAL OF CATALYSIS*.

Guenther, A. (1997) 'Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions', *Ecological Applications*. Ecological Society of America, pp. 34–45. doi: 10.1890/1051-0761(1997)007[0034:SASVIN]2.0.CO;2.

Guenther, A. *et al.* (2000) 'Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America', *Atmospheric Environment*, 34(12–14), pp. 2205–2230. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00465-3.

Guo, R., Xie, X. and Chen, J. (2015) 'The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(7), pp. 844–851. doi: 10.1080/09593330.2014.963696.

Harter, J. *et al.* (2016) 'Gas entrapment and microbial N₂O reduction reduce N₂O emissions from a biochar-amended sandy clay loam soil', *Scientific Reports*, 6(November), pp. 1–15. doi: 10.1038/srep39574.

He, Z. and Data, A. (2010) 'SO₂ Emission and Acid Rain Change in Chongqing', pp. 12–14.

Homem, V., Alves, A. and Santos, L. (2013) 'Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin', *Chemical Engineering Journal*, 220, pp. 35–44. doi: 10.1016/j.cej.2013.01.047.

Hua, Q. *et al.* (2014) 'Crystal-plane-controlled selectivity of Cu₂O catalysts in propylene oxidation with molecular oxygen', *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(19), pp. 4856–4861. doi: 10.1002/anie.201402374.

Huang, B. *et al.* (2014) 'Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies', *Environment International*. Elsevier Ltd, pp. 118–138. doi: 10.1016/j.envint.2014.06.013.

Huang, H. *et al.* (2015) 'Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review', *Catalysis Science and Technology*, 5(5), pp. 2649–2669. doi: 10.1039/c4cy01733a.

Hussain, S. *et al.* (2020) 'Enhanced ibuprofen removal by heterogeneous-Fenton process over Cu/ZrO₂ and Fe/ZrO₂ catalysts', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), p. 103586. doi: 10.1016/j.jece.2019.103586.

Inquinamento da particolato PM10: le sorgenti — Arpa Piemonte (2018). Available at: <http://www.arpa.piemonte.it/news/inquinamento-da-particolato-pm10-le-fonti> (Accessed: 14 October 2020).

International Energy Agency (2020) *WORLD ENERGY BALANCES 2020 EDITION DATABASE DOCUMENTATION*. Available at: <https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-> (Accessed: 10 November 2020).

Isaifan, R. J. and Baranova, E. A. (2015) 'Effect of ionically conductive supports on the catalytic activity of platinum and ruthenium nanoparticles for ethylene complete oxidation', *Catalysis Today*, 241(PA), pp. 107–113. doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.061.

Jabłońska, M. *et al.* (2015) 'Zeolites Y modified with palladium as effective catalysts for low-temperature methanol incineration', *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, pp. 353–365. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.047.

Janosik, S. M. (2019) 'Power Sector Programs Progress Report', *NASPA Journal*, p. 63.

Jordaan, I. *et al.* (2007) 'The contribution of dioxin-like compounds from platinum mining and processing samples', *Minerals Engineering*, 20(2), pp. 191–193. doi: 10.1016/j.mineng.2006.07.005.

July, V. I. *et al.* (2011) 'International Journal of Research in Chemistry and Environment A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process', 1(1).

Kamal, M. S., Razzak, S. A. and Hossain, M. M. (2016) 'Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review', *Atmospheric Environment*, 140, pp. 117–134. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.

Kates, R. W., Parris, T. M. and Leiserowitz, A. A. (2016) 'Editorial-What Is Sustainable Development? Goals, Indicators, Values, and Practice', *Environment Science and Policy for Sustainable Development*, pp. 1–13. Available at: <http://www.environmentmagazine.org/Editorials/Kates-apr05-full.html>.

Khalaf, S. *et al.* (2020) 'TiO₂ and Active Coated Glass Photodegradation of Ibuprofen'. doi: 10.3390/catal10050560.

Khivantsev, K. *et al.* (2020) 'Pushing the limits of precious metal atom economy for three-way-catalysts (TWC): thermally stable and highly active single Rh atom catalysts (Rh1/ceria) for NO abatement', *Angewandte Chemie International Edition*. doi: 10.1002/anie.202010815.

Khoshnava, S. M. *et al.* (2018) 'Rank of green building material criteria based on the three pillars of sustainability using the hybrid multi criteria decision making method', *Journal of Cleaner Production*, 173, pp. 82–99. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.066.

Kim, S. Y. *et al.* (2013) 'Constraints on carbon monoxide emissions based on tall tower measurements in the U.S. upper midwest', *Environmental Science and Technology*, 47(15), pp. 8316–8324. doi: 10.1021/es4009486.

Koppmann, R. (2007) *Volatile organic compounds in the Atmosphere*. Available at: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/reader.action?docID=351656> (Accessed: 21 October 2020).

Korkuna, O. *et al.* (2006) 'Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite', *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3), pp. 243–254. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.08.002.

Koutsoukos, E. P. (1965) *butanes: 2,2-dimethyl-1,3-divinylcyclobutane; 2,2-dimethyl*. Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (Accessed: 9 February 2021).

Krachler, R., Jirsa, F. and Ayromlou, S. (2005) *Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean*, *Biogeosciences*. Available at:

www.biogeosciences.net/bg/2/311/SRef-ID:1726-4189/bg/2005-2-311/EuropeanGeosciencesUnion (Accessed: 23 February 2021).

Kullavanijaya, E., Cant, N. W. and Trimm, D. L. (2002) 'The treatment of binary VOC mixtures by adsorption and oxidation using activated carbon and a palladium catalyst', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(4), pp. 473–480. doi: 10.1002/jctb.585.

Li, X. *et al.* (2012) 'Photodegradation of amoxicillin by catalyzed Fe³⁺/H₂O₂ process', *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), pp. 269–275. doi: 10.1016/S1001-0742(11)60765-1.

Licciulli, A. *et al.* (2016) 'Photo-oxidation of ethylene over mesoporous TiO₂/SiO₂ catalysts', *Advances in Horticultural Science*, 30(2), pp. 75–80. doi: 10.13128/ahs-19132.

Liu, D. *et al.* (2018) 'Real-time quantification of emissions of volatile organic compounds from land spreading of pig slurry measured by PTR-MS and wind tunnels'. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.149.

Ludwig, J. R. and Schindler, C. S. (2017) 'Catalyst: Sustainable Catalysis', *Chem.* Elsevier Inc, pp. 313–316. doi: 10.1016/j.chempr.2017.02.014.

Luvsan, M. E. *et al.* (2012) 'The influence of emission sources and meteorological conditions on SO₂ pollution in Mongolia', *Atmospheric Environment*, 61, pp. 542–549. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.044.

Malik, T. G., Gajbhiye, T. and Pandey, S. K. (2018) 'Plant specific emission pattern of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from common plant species of Central India', *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(11), pp. 1–11. doi: 10.1007/s10661-018-7015-6.

Manoukian, A. *et al.* (2013) 'Emission characteristics of air pollutants from incense and candle burning in indoor atmospheres', *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), pp. 4659–4670. doi: 10.1007/s11356-012-1394-y.

Martin, A. (2018) *Zeolite Catalysis*, *Zeolite Catalysis*. MDPI. doi: 10.3390/books978-3-03842-265-5.

El Mehdi Benacherine, M. *et al.* (2016) 'Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation'. doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.008.

Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. and Giménez, J. (2010) 'Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton', *Water Research*, 44(2), pp. 589–595. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.009.

Minicò, S. *et al.* (2000) 'Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold / iron oxide catalysts', 28(3), pp. 245–251.

Morales Gonzalez, O. M. (2017) 'Sustainable green chemistry', *Green Processing and Synthesis*. doi: 10.1515/gps-2017-0089.

Moshoeshe, M., Silas Nadiye-Tabbiruka, M. and Obuseng, V. (2017) 'A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites', *American Journal of Materials Science*, 2017(5), pp. 196–221. doi: 10.5923/j.materials.20170705.12.

Mudd, G. M. and Glaister, B. J. (2009) *The Environmental Costs of Platinum-PGM Mining: An Excellent Case Study In Sustainable Mining*.

Newsam, J. M. (1986) 'The zeolite cage structure', *Science*, 231(4742), pp. 1093–1099.

doi: 10.1126/science.231.4742.1093.

Odabasi, M. (2008) 'Halogenated Volatile Organic Compounds from the Use of Chlorine-Bleach-Containing Household Products', *Environmental Science and Technology*, 42, pp. 1445–1451. doi: 10.1021/es702355u.

Ogura, M. *et al.* (2001) 'Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites', *Applied Catalysis A: General*, 219(1–2), pp. 33–43. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00645-7.

Parker, D. B. *et al.* (2013) 'Odorous VOC emission following land application of swine manure slurry', *Atmospheric Environment*, 66, pp. 91–100. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.001.

Piumetti, M. and Russo, N. (2017) *NOTES ON CATALYSIS FOR ENVIRONMENT AND ENERGY - CLUT Editrice - Edizioni Universitarie TORINO, C.L.U.T.* Available at: <https://www.clut.it/ita/aeronautica/-/notes-on-catalysis-for-environment-and-energy/271.html> (Accessed: 14 October 2020).

Punde, S. S. and Tatarchuk, B. J. (2012) 'Metal microfibers entrapped catalysts as effective ambient temperature CO oxidation catalysts', *Applied Catalysis A: General*, 441–442, pp. 54–64. doi: 10.1016/j.apcata.2012.07.021.

Purvis, B. (2018) 'Three pillars of sustainability: in search of conceptual origins'.

Rui, Z. *et al.* (2014) 'Anodic alumina supported Pt catalyst for total oxidation of trace toluene', *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(8), pp. 882–887. doi: 10.1016/j.cjche.2014.06.011.

Saleh, H. E.-D. M. and Koller, M. (eds) (2018) *Green Chemistry*. InTech. doi: 10.5772/68007.

Sanford, R. A. *et al.* (2012) 'Unexpected nondenitrifier nitrous oxide reductase gene diversity and abundance in soils', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(48), pp. 19709–19714. doi: 10.1073/pnas.1211238109.

Schade, G. W. and Goldstein, A. H. (2001) 'Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation', *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D3), pp. 3111–3123. doi: 10.1029/2000JD900592.

Schwanke, A. J., Balzer, R. and Pergher, S. (2017) 'Degradation of Volatile Organic Compounds with Catalysts-Containing Zeolite and Ordered Mesoporous Silica Degradation of Volatile Organic Compounds with Catalysts-Containing Zeolite and Ordered Mesoporous Silica', (November). doi: 10.1007/978-3-319-68255-6.

Sedjame, H. J. *et al.* (2014) 'On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(1), pp. 233–242. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.022.

Sharma, S. *et al.* (2014) 'Emission inventory of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in India'. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.11.070.

Sik Jung, Y. *et al.* (2009) 'Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation', *Environmental Technology*, 30(2), pp. 183–190. doi: 10.1080/09593330802468848.

Singh, R., Singh, M. P. and Singh, A. P. (2014) 'Ozone forming potential of tropical plant species of the Vidarbha region of Maharashtra state of India', *Urban Forestry and Urban Greening*, 13(4), pp. 814–820. doi: 10.1016/j.ufug.2014.05.007.

Solsona, B. *et al.* (2011) 'Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion', *Chemical Engineering Journal*, 175, pp. 271–278. doi: 10.1016/j.cej.2011.09.104.

Sprenger, P., Kleist, W. and Grunwaldt, J. D. (2017) 'Recent Advances in Selective Propylene Oxidation over Bismuth Molybdate Based Catalysts: Synthetic, Spectroscopic, and Theoretical Approaches', *ACS Catalysis*, 7(9), pp. 5628–5642. doi: 10.1021/acscatal.7b01149.

Srivastava, A. and Jain, V. K. (2007) 'Size distribution and source identification of total suspended particulate matter and associated heavy metals in the urban atmosphere of Delhi', *Chemosphere*, 68(3), pp. 579–589. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.046.

Stefania Freyria, F., Geobaldo, F. and Bonelli, B. (2018) 'Nanomaterials for the Abatement of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Wastewater Terms of Use Creative Commons Attribution Nanomaterials for the Abatement of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Wastewater', *Applied Sciences*, 8(2), p. 170. doi: 10.3390/app8020170.

Swan, H. B. *et al.* (2016) 'Dimethyl sulfide and other biogenic volatile organic compound emissions from branching coral and reef seawater: potential sources of secondary aerosol over the Great Barrier Reef', *Journal of Atmospheric Chemistry*, 73(3), pp. 303–328. doi: 10.1007/s10874-016-9327-7.

Tang, E. *et al.* (2014) 'Application of Energy Efficiency Optimization Technology in Steel Industry', *Journal of Iron and Steel Research International*, 21(SUPPL.1), pp. 82–86. doi: 10.1016/S1006-706X(14)60126-6.

Theloke, J. and Friedrich, R. (2007) 'Compilation of a database on the composition of anthropogenic VOC emissions for atmospheric modeling in Europe', *Atmospheric Environment*, 41, pp. 4148–4160. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.12.026.

Thethwayo, B. M. (2018) 'Extraction of Platinum Group Metals', in *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*. InTech. doi: 10.5772/intechopen.73214.

Treccani, il portale del sapere (2008). Available at: <https://www.treccani.it/> (Accessed: 14 October 2020).

Trovó, A. G. *et al.* (2010) 'Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process e Chemical and toxicological assessment'. doi: 10.1016/j.watres.2010.10.029.

Tsou, J. *et al.* (2005) 'Catalytic oxidation of volatile organic compounds: Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(2), pp. 117–123. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.10.013.

Uccisella, M. (2019) 'Uno sguardo all ' aria'.

US EPA, O. (2019) 'Air Quality - National Summary'. Available at: <https://www.epa.gov/air-trends/air-quality-national-summary> (Accessed: 10 November 2020).

Vaccaro, L. (2016) 'Green chemistry', *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 12, pp. 2763–2765. doi: 10.3762/bjoc.12.273.

Vasylechko, V. O. *et al.* (2017) 'Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples and antimicrobial properties of the clinoptilolite–Ag composite', *Adsorption Science and Technology*, 35(7–8), pp. 602–611. doi: 10.1177/0263617417703509.

Verma, M. and Haritash, A. K. (2019) 'Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-

integrated hybrid oxidation processes', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), p. 102886. doi: 10.1016/j.jece.2019.102886.

De Visscher, A. (2013) *Air Dispersion Modeling: Foundations and Applications*. Available at: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?pq-origsite=primo&docID=1404584> (Accessed: 14 October 2020).

Wei, W. *et al.* (2011) 'Projection of anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emissions in China for the period 2010e2020', *Atmospheric Environment*, 45, pp. 6863–6871. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.01.013.

Weitkamp, J. (2000) *Zeolites and catalysis, Solid State Ionics*. Available at: www.elsevier.com/locate/ssi (Accessed: 23 November 2020).

Yang, T. *et al.* (2020) 'Effect of the wetland environment on particulate matter and dry deposition', *Environmental Technology*, 41(8), pp. 1054–1064. doi: 10.1080/09593330.2018.1520307.

Yu, J.-S. and Kevan, L. (1990) *Temperature Dependence of Copper(II) Migration and Formation of New Copper(II) Species during Catalytic Propylene Oxidation on Copper(II)-Exchanged Y Zeolite and Comparison with X Zeolite*, *J. Phys. Chem.* Available at: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (Accessed: 6 November 2020).

Zhang, X. and Schreifels, J. (2011) 'Continuous emission monitoring systems at power plants in China: Improving SO₂ emission measurement', *Energy Policy*, 39(11), pp. 7432–7438. doi: 10.1016/j.enpol.2011.09.011.

8. Ringraziamenti

I miei più sentiti ringraziamenti vanno a Melodj per l'impegno e la dedizione con cui ha seguito me e gli altri tesisti. Un grazie sentito anche a tutti i dottorandi del laboratorio BLUNOX, sempre disponibili a chiarimenti e ad aiutare gli altri. Ringrazio di cuore la famiglia del Collegno Rugby che mi ha accolto e fatto sentire a casa durante la mia permanenza a Torino. Un sincero grazie ai miei amici Andrea e Federica che più di tutti mi hanno sostenuto durante gli anni della magistrale e mai mi hanno fatto sentire solo.

Ringrazio mio padre, senza il cui sostegno e aiuto mai sarei pensato di arrivare alla conclusione del mio percorso universitario. Questa tesi è dedicata a lui.

Grazie a Elisa, la cui luce illumina ogni giorno il mio cammino.