

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

**Ossidazione catalitica di diverse tipologie di
particolato carbonioso su ceria dopata**



Relatore

prof. Samir Bensaid

Correlatore

prof. Nunzio Russo

Candidato

Alberto Grosso

Luglio 2023

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 CHE COS'È IL PARTICOLATO?.....	3
1.2 STRUTTURA.....	3
1.3 CONDIZIONI OPERATIVE VARIABILI.....	4
1.3.1 PROPRIETA' DEL COMBUSTIBILE.....	5
1.3.2 PRESSIONE.....	6
1.3.3 TEMPERATURA.....	6
1.3.4 RAPPORTO ARIA-COMBUSTIBILE E QUALITA' DI FLUSSO.....	6
1.4 FORMAZIONE.....	7
1.4.1 NUCLEAZIONE.....	7
1.4.2 CRESCITA SUPERFICIALE.....	8
1.4.3 COAGULAZIONE.....	8
1.4.2 OSSIDAZIONE.....	9
1.5 UTILILIZZI INDUSTRIALI E PRODUZIONE DEL PARTICOLATO.....	9
CAPITOLO 2 - STATO DELL'ARTE.....	11
2.1 CATALIZZATORI.....	11
2.2.1 STRUTTURA.....	11
2.2.2 MORFOLOGIA.....	12
2.2.3 MECCANISMO DI OSSIDAZIONE DEL SOOT.....	14
2.2 SOOT.....	16
CAPITOLO 3 - METODI E STRUMENTI DI ANALISI.....	19
3.1 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM).....	19
3.1.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO.....	19
3.1.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	20
3.2 X-RAY DIFFRACTION (XRD).....	21
3.2.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO.....	21
3.2.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	23
3.3 NITROGEN PHYSISORPTION (BET).....	23

3.4 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY	25
3.4.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO.....	25
3.4.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	26
3.5 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)	28
3.5.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO	29
3.5.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	30
3.6 RAMAN SPECTROSCOPY.....	31
3.6.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO	32
3.6.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	33
3.7 OSSIDAZIONE CATALITICA	34
3.7.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO	36
3.7.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI.....	36
CAPITOLO 4 - RISULTATI	39
4.1 CATALIZZATORI	39
4.1.1 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM).....	39
4.1.2 NITROGEN PHYSISORPTION (BET)	40
4.1.3 X-RAY DIFFRACTION (XRD).....	40
4.1.4 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS).....	44
4.1.5 RAMAN SPECTROSCOPY	47
4.2 PARTICOLATO CARBONIOSO	50
4.2.1 RISULTATI DEI TEST EFFETTUATI DAL KIT	50
4.2.2 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)	56
4.2.2 RAMAN SPECTROSCOPY	59
4.2.3 OSSIDAZIONE	61
4.3 PROVE CATALITICHE	62
4.3.1 CB-SB250	62
4.3.2 MFS-C2H2 (+PAH)	65
4.3.3 MFS-C2H2	67
4.3.4 MFS-T10	70

4.3.5 CONFRONTO CATALIZZATORI.....	71
4.3.6 REATTORE CON PLATINO SU ALLUMINA	74
CAPITOLO 5 - CONCLUSIONI.....	77
BIBLIOGRAFIA.....	79

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni l'attenzione degli studi scientifici si è rivolta sempre di più verso la salvaguardia dell'ambiente e la sostenibilità, divenuti ormai alcuni dei punti centrali della maggior parte delle politiche mondiali. Malgrado l'adozione di sistemi di tutela sempre più affinati e di linee guida, permangono ancora delle difficoltà nel controllo e limitazione dei valori delle emissioni nocive all'interno dell'aria che respiriamo.

Una delle principali fonti nocive è il particolato: si tratta sostanzialmente di un deposito, ovvero una miscela di particelle carboniose, che va a disperdersi nell'aria creando le cosiddette polveri sottili, tanto controllate e ispezionate dagli enti ambientali soprattutto nelle grandi città.

Il particolato deriva da molteplici fonti, tra cui spicca sicuramente il settore automotive. Non è una scoperta che una grande parte di queste polveri sottili derivino dal flusso di automobili, camion, moto e qualunque mezzo di trasporto che utilizzi un metodo di combustione interno per permettere il movimento.

Il particolato carbonioso è impattante a livello ambientale poiché contribuisce al surriscaldamento globale. Il processo che causa ciò deriva dall'assorbimento della radiazione solare da parte del particolato (particelle nere) che si trova disperso nell'aria. Tali particelle con questa quantità di radiazione assorbita si vanno in seguito a depositare sulla Terra e in particolare su nevi e ghiacciai sui quali hanno gli effetti peggiori. Infatti trasformano tali superfici da riflettenti ad assorbenti e ciò provoca un continuo aumento della velocità di scioglimento di nevi perenni e ghiacciai.

L'attenzione verso tecniche e politiche atte a ridurre questo inquinante è di fondamentale importanza poiché, soprattutto nella sua frazione fine, il particolato si rende portatore di altre sostanze tossiche, tra cui i metalli. L'inalazione di polveri sottili può avere un impatto sul nostro corpo manifestando effetti immediati come ad esempio irritazione a occhi, naso e gola e problemi di respirazione. Se si osservano però i risultati sul lungo periodo, l'effetto del particolato fine e ultrafine (PM10 e soprattutto PM2,5) può provocare patologie acute e croniche a carico dell'apparato respiratorio (asma, bronchiti, enfisema, allergia, tumori) e cardio-circolatorio (aggravamento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti). L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) pone infatti il particolato tra i cancerogeni di gruppo 1, cioè agenti sicuramente cancerogeni per l'uomo. Uno studio del 2013, svolto su 300 000 persone e pubblicato su Lancet Oncology, mostra che per ogni incremento di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM 2,5 nell'aria, il rischio relativo di ammalarsi di tumore al polmone aumenta del 18%, mentre cresce del 22% a ogni aumento di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM 10. Secondo uno studio basato su dati raccolti nel 2008 effettuato

dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, si stima che le polveri fini siano responsabili di circa 2 milioni di decessi nel mondo all'anno^[1].

Inoltre, studi internazionali hanno evidenziato che il particolato fine disperso in aria può fungere da *carrier*, cioè da trasportatore di virus, agevolando la diffusione e la proliferazione di agenti virali e può contestualmente fungere da substrato per la sopravvivenza stessa del virus in certe condizioni di temperatura e umidità. È stato a tal proposito evidenziata una correlazione tra concentrazione di particolato e maggiore probabilità di contrarre l'infezione da COVID-19.

Il lavoro di questa tesi ha come obiettivo l'analisi e l'approfondimento di processi volti a diminuire l'impatto inquinante del particolato. In particolare, attraverso una reazione di ossidazione ad alta temperatura, si porta la polvere carboniosa a reagire e formare CO₂ e CO. Quest'ultimo, anch'esso molto pericoloso ed inquinante, viene emesso in quantità minime attraverso la reazione di ossidazione in presenza di catalizzatori.

Uno dei catalizzatori sicuramente più prestazionali al giorno d'oggi è il platino su allumina: da una parte porta ottimi risultati in termini di conversione e dall'altra permette di ottenere una buona selettività anche a basse temperature. L'unico difetto è l'elevato costo della materia prima. Nel presente elaborato saranno approfonditi dunque alcuni catalizzatori a più basso costo, a base di ceria pura, ceria dopata con praseodimio e ceria-dopata con lantanio, con l'obiettivo di valutarne le caratteristiche prestazionali e valutarne l'uso volto a sostituire il più utilizzato platino su allumina. Essi hanno lo stesso meccanismo di reazione: infatti, la base ceria di questi catalizzatori è quella che dà "l'identità" ad essi mentre il doping è utilizzato per incrementare le prestazioni.

Nel secondo capitolo della tesi sarà mostrato lo stato dell'arte ad oggi, con focus sui catalizzatori utilizzati.

Il terzo capitolo sarà focalizzato sulla rassegna dei metodi e delle tecniche utilizzate per studiare sia i soot sia i catalizzatori, descrivendo anche le prove catalitiche vere e proprie e i vari parametri utilizzati che danno la possibilità di confrontare le varie prove tra loro.

Nel quarto capitolo infine saranno mostrati e analizzati i risultati ottenuti attraverso i metodi descritti precedentemente.

1.1 CHE COS'È IL PARTICOLATO?

Per farsi un'idea generica di cosa sia un particolato basterebbe osservare ad esempio la sottile polvere nera che si forma avvicinando una fiamma a una superficie metallica fredda come quella di un cucchiaino. Si può inoltre trovare facilmente su tutte le superfici esposte a fumi di combustione (ciminiera, condotti di scarico), soprattutto in caso di combustione "ricca" di carbonio o comunque povera di ossigeno.

Andando nel dettaglio chimico, il particolato carbonioso è un agglomerato di particelle carboniose (dall'80% fino a circa il 96% di carbonio allo stadio finale, con percentuali variabili a seconda del tipo di combustione) di circa 1 μm di diametro, prodotte durante la combustione quando la quantità di ossigeno è insufficiente a bruciare completamente gli idrocarburi e quindi andandoli a trasformare in CO_2 e acqua, oppure quando la temperatura di fiamma non è adeguatamente alta.

Spesso viene indicato anche con i nomi comuni di fuliggine o nerofumo (detto anche carbon black) oppure con il termine inglese *Soot*. In particolare, si definisce "nerofumo" il particolato carbonioso prodotto per utilizzi industriali, mentre più in generale il nome "fuliggine" viene comunemente dato al particolato ottenuto come sottoprodotto della combustione.

Sebbene il nerofumo, come detto precedentemente, venga utilizzato a scopi industriali, il particolato carbonioso nel maggior numero dei casi risulta essere un componente "indesiderato" dei processi di combustione, sia dal punto di vista tecnologico e prestazionale, sia da quello ambientale e relativo alla salute e alla sicurezza, in quanto è riconosciuto e decretato come componente fortemente inquinante oltre ad essere un composto cancerogeno.

1.2 STRUTTURA

La struttura evidenziata dalla visualizzazione al microscopio rivela le catene lineari o ramificate costituite da particelle pressoché sferiche con un diametro nominale compreso tra 20 e 50 nanometri. Con maggiori ingrandimenti si può notare come la struttura interna sia composta da più piccole strutture di dimensione pari a circa due nanometri. Queste strutture sono orientate in modo randomico e sono costituite a strutture aromatiche policicliche (PAH). Ulteriori studi hanno evidenziato come queste strutture che vanno a costituire il nucleo del materiale siano prive di un reticolo cristallino e quindi risultino essere completamente amorfe.

Il particolato carbonioso è composto principalmente da carbonio elementare sotto forma di grafite amorfa e carbone nero. La sua struttura chimica può variare a seconda della sua origine e della sua composizione, ma in generale, il particolato carbonioso è costituito da particelle di dimensioni variabili che possono essere composte da carbonio primario, idrocarburi e composti organici volatili.

Il particolato carbonioso può essere diviso in due categorie principali: il particolato primario, che si forma direttamente durante il processo di combustione o di reazione chimica, e il particolato secondario, che si forma a causa di reazioni fotochimiche che coinvolgono composti organici volatili e ossidi di azoto.

La struttura chimica del particolato carbonioso primario è dominata dal carbonio elementare, mentre il particolato carbonioso secondario può contenere composti organici volatili come idrocarburi policiclici aromatici e composti organici ossigenati come gli acidi carbossilici. Inoltre, il particolato carbonioso può contenere anche metalli e altri elementi chimici che si sono combinati durante il processo di combustione^[2].

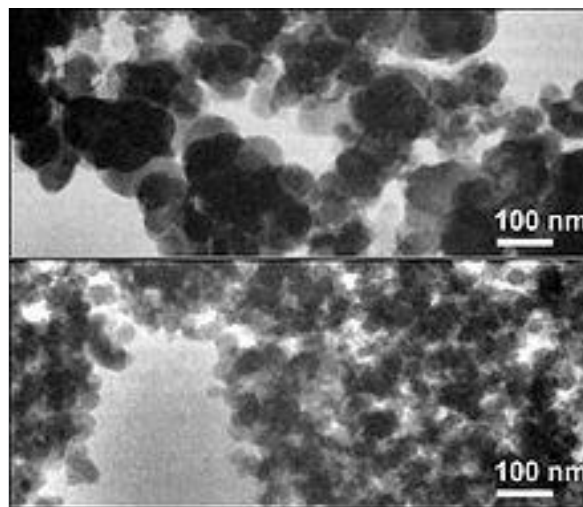


Figura 1.1: foto realizzata al microscopio elettronico (TEM) di nerofumo ottenuto a partire dalla pirolisi del carbone^[2]

1.3 CONDIZIONI OPERATIVE VARIABILI

Tutto il processo di formazione di particolato carbonioso è influenzato, oltre che dal tipo di fiamma e di flusso, anche da parametri operativi, tra cui molto importanti sono soprattutto la quantità di ossigeno, il tipo di combustibile, la pressione e la temperatura.

Le condizioni operative vanno ad influenzare sicuramente la produzione di particolato carbonioso ma il fattore principale e determinante rimane comunque sempre il tipo di combustibile utilizzato. Riferendosi ai combustibili commerciali utilizzati all'interno dei motori termici odierni nell'ambito automotive si riscontra una produzione di particolato spiccata nei motori alimentati a diesel seguiti da quelli a benzina per finire con una produzione di particolato derivante dalle alimentazioni a metano quasi nulla. È importante rendersi consapevoli di questo funzionamento perché le

condizioni operative della combustione possono andare a influenzare la produzione di soot ma il fattore principale rimane sempre il tipo di combustibile utilizzato.

1.3.1 PROPRIETA' DEL COMBUSTIBILE

La tipologia del combustibile può andare a regolare la produzione del particolato carbonioso e lo può influenzare in due modi:

- induce delle zone di maggior densità di combustibile rispetto ad altre con un rapporto stechiometrico sbilanciato a favore del combustibile;
- esercita maggiore o minore resistenza alla produzione dello stesso a seconda delle sue proprietà strutturali;

Nel primo caso il fenomeno viene regolato dalle proprietà intrinseche al combustibile, quali volatilità e viscosità, che vanno a imporsi sul diametro delle goccioline di combustibile oltre che alla velocità specifica di evaporazione delle stesse. Questo viene influenzato anche dal metodo di miscelazione aria-combustibile: questo si nota ad esempio all'interno di motori termici con lo stesso tipo di combustibile, ad esempio benzina, ma con due metodi di miscelazione differenti, ad esempio iniezione diretta in camera di combustione rispetto ad una miscelazione classica previa combustione.

Nel secondo caso la regolazione dell'evento dipende dalla struttura del combustibile e dalla sua composizione: la presenza all'interno del combustibile di idrocarburi pesanti porta ad una formazione di particolato molto più elevata.

Le variabili che vanno a regolare questa specifica reazione sono molteplici e si possono individuare differenti classi che si differenziano tra di loro dal tipo di flusso di combustibile oppure dal tipo di fiamma generata.

Di seguito un esempio di tendenza a produrre particolato di due differenti classi che si differenziano unicamente per il tipo di fiamma che produce la combustione:

- fiamma premiscelata: composti aromatici > alcani > alcheni > alchini
- fiamma a diffusione: composti aromatici > alchini > alcheni > alcani

Evitate alcune eccezioni particolari si può individuare una tendenza che accomuna tutte le classi, cioè che al crescere di C/H aumenta la predisposizione a produrre particolato carbonioso.

1.3.2 PRESSIONE

La pressione risulta essere un fattore controllante della reazione della generazione del particolato carbonioso in quanto piccole variazioni possono sensibilmente cambiare la cinetica di reazione. In particolare, si può individuare una tendenza di incremento della produzione di soot al crescere della pressione.

Ma l'effetto non è diretto: al crescere della pressione, infatti, si innescano diversi fattori che vanno a incrementare la velocità di reazione e la conseguente produzione di soot. L'aumento di pressione conduce ad:

- un'estensione dei limiti di infiammabilità del combustibile e questo facilita la produzione di soot in diverse regioni di temperatura, in particolare in sezione del combustibile che sarebbero troppo ricche per bruciare;
- un restringimento dell'angolo conico di emissioni dello spray facendo aumentare il diametro medio delle particelle e di fatto agevolando la formazione di particolato;
- un ritardo nell'evaporazione delle goccioline di combustibile che rimanendo adese l'una alle altre formano una massa, la quale facilita la formazione di soot partendo da fase liquida.

Ricapitolando, la pressione ha un effetto diretto sulla velocità di reazione e provoca l'avvio della combustione a temperature minori andando a bruciare maggiori quantità di combustibile anche nelle zone più ricche che, come sappiamo, sono le zone più soggette alla formazione di particolato carbonioso.

A livello di andamento matematico possiamo apprezzare come l'aumento di velocità si registra con una legge quadratica fino al raggiungimento di dieci bar e da quella soglia in poi procede in modo lineare.

1.3.3 TEMPERATURA

La temperatura ha un ruolo fondamentale nel controllo della reazione in quanto esiste una soglia critica ($T_{critica}$) al di sotto della quale la reazione che porta alla formazione di particolato carbonioso non riesce ad attivarsi, ed oltre la quale invece il processo di formazione diventa preponderante.

Esiste inoltre una temperatura ottimale ($T_{ottimale}$), ovviamente maggiore rispetto alla temperatura critica ($T_{ottimale} > T_{critica}$), alla quale la reazione raggiunge la produzione massima possibile di particolato.

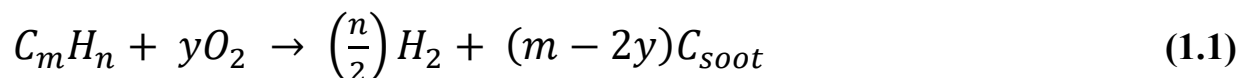
1.3.4 RAPPORTO ARIA-COMBUSTIBILE E QUALITA' DI FLUSSO

Un fattore che non favorisce enormemente la formazione di soot è un alto rapporto aria-combustibile; al contrario, se l'ossigeno è in difetto si produce una maggiore quantità di particolato.

Come sappiamo infatti l'assenza di ossigeno è il fattore principale che determina dapprima l'incapacità di combustione totale e la conseguente formazione di particolato. D'altra parte, se questo rapporto è troppo elevato avremo la formazione di altri agenti indesiderati in una combustione che sono gli ossidi di azoto NO_x. Per quanto riguarda quindi un combustibile fluido (es. benzina, diesel, ecc..) per andare a favorire questo giusto rapporto è molto importante un ricircolo e una miscelazione continua che porta le zone più ricche ad uniformarsi a quelle meno ricche. L'obiettivo è quello di inglobare all'interno delle zone più ricche aria cosicché si vada a stabilire un maggior rapporto aria-combustibile; in tale ambito anche la turbolenza risulta avere un effetto positivo. [3]

1.4 FORMAZIONE

Da un punto di vista termodinamico, la formazione di particolato carbonioso si dovrebbe avere soltanto quando, nella reazione di combustione, **equazione (1.1)**, risultasse $(m-2y) > 0$, ovvero quando il rapporto C/O superasse l'unità.



Tuttavia, le misure sperimentali dimostrano come per le fiamme premiscelate, che sono la miglior condizione di combustione controllata, risulti esserci una formazione di soot anche se abbiamo rapporti C/H ampiamente minori di 1 (raggiungono addirittura valori di 0,5). Il contesto delle fiamme a diffusione è peggiorativo in quanto le fiamme a diffusione risultano essere meno controllate in quanto il valore C/H varia da punto a punto in accordo con la composizione della miscela aria-combustibile.

È importante tenere sempre a mente che tutto il processo di formazione e crescita delle molecole, che porta molecole di taglia di 0,1 nanometri ad 1 micron, avviene in una scala di tempi dell'ordine del millisecondo. [4]

Il processo di formazione del soot può suddividersi in tre aree successive che si espongono di seguito:

- nucleazione
- crescita superficiale
- coagulazione delle particelle carboniose

1.4.1 NUCLEAZIONE

Il processo che porta come prodotto al particolato carbonioso inizia dalla decomposizione delle molecole di combustibile a favore dell'acetilene (C_2H_2) come principale prodotto e altre specie molecolari e radicali liberi, in un ambiente ad alta temperatura e fortemente ossidante.

Le reazioni che seguono hanno come prodotto delle specie molecolari aromatiche semplici (singolo anello aromatico) che poi si sviluppano e si legano tra di loro creando una struttura aromatica. Questa reazione avviene attraverso addizioni di acetilene (C_2H_2). Le strutture, o le parti di strutture, che non vengono ossidate completamente vanno a costituire dei nuclei per la formazione di particolato seguente.

Questo primo processo è il più lento e quindi risulta essere il processo controllante, è anche il processo che varia maggiormente a causa della volubilità della sua cinetica alle condizioni operative (temperatura, pressione, ecc....).

1.4.2 CRESCITA SUPERFICIALE

Quando i nuclei sono formati essi contengono ancora grosse quantità di idrogeno; a questo punto cominciano a perdere idrogeno e a ricevere carbonio dalla fase gassosa. Parte di questo materiale può a sua volta rientrare nella fase gassosa oppure essere incorporata nel particolato carbonioso; si parla in tal caso della fase di "crescita superficiale".

La crescita superficiale è quindi il processo di addizione di massa alla superficie di un nucleo. Non c'è una netta distinzione tra la fine della nucleazione e l'inizio della crescita superficiale e in realtà i due fenomeni sono concomitanti. Durante la crescita superficiale le superfici reattive delle particelle di soot accettano idrocarburi in fase gas e aumentano la propria massa. La crescita continua fino a che le particelle non si allontanano dalla regione di reazione primaria e non entrano in una zona con temperature e concentrazione di idrocarburi minori. Questo valore di concentrazione però non equivale al valore minimo di attivazione della nucleazione, infatti la crescita superficiale può continuare anche per concentrazioni minori del valore di soglia per la formazione di particolato carbonioso. Inoltre, la reattività della superficie delle particelle carboniose è tale che si può verificare un'accelerazione della decomposizione degli idrocarburi rimasti nella miscela.

La maggior parte della massa del soot è raggiunta durante questa fase di crescita e quindi il tempo di residenza ha una notevole influenza sulle dimensioni e sul peso delle particelle.

1.4.3 COAGULAZIONE

La crescita in volume delle particelle è dovuta in gran parte alla coagulazione, un meccanismo che intrinsecamente detiene i fenomeni di agglomerazione e di coalescenza. Infatti questo meccanismo

porta all' "unione" di particelle formate precedentemente formando degli agglomerati di taglia, e quindi raggio, maggiore ma inversamente si ridurranno di numero.

È stato infatti studiato che mentre la frazione volumetrica di particolato carbonioso aumenta attraverso il fenomeno di crescita superficiale, la densità numerica dello stesso decresce con un andamento determinato dalla legge di Smoluchowski, **equazione (1.2)**:

$$\frac{dN}{dt} = -k (d)N^2 \quad (1.2)$$

dove k dipende dal diametro medio delle particelle.

Nell'ultima parte del processo di formazione di particolato carbonioso si può apprezzare come la frazione volumetrica rimanga costante, o con un lento incremento, e l'unico fattore che determina l'ulteriore crescita delle particelle derivi dal fenomeno di coagulazione.

1.4.2 OSSIDAZIONE

L'altra reazione contemporanea alla formazione del particolato carbonioso è l'ossidazione dello stesso che durante tutti i passaggi della formazione viene ossidato trasformandosi in CO, CO₂ e H₂O. Infatti, la quantità finale di soot risulta essere molto minore rispetto a quello che si è formato. Questo processo di ossidazione è attivo quando la temperatura di combustione supera i 1300 [K] circa.

Il modello che approssima con buoni risultati questo processo si basa sul concetto dell'esistenza di due zone distinte sulla superficie delle particelle di soot:

- la prima zona, quella più reattiva poiché privata di ossidi, in cui l'ordine di reazione è compreso tra 0 e 1;
- la seconda zona in cui l'ordine di reazione è unitario.

1.5 UTILILIZZI INDUSTRIALI E PRODUZIONE DEL PARTICOLATO

Oltre ad essere un prodotto indesiderato, il particolato carbonioso viene utilizzato in alcuni ambiti industriali e quindi debitamente prodotto presso alcuni siti: in queste occasioni si utilizza la dicitura di nerofumo o Carbon Black.

Il suo utilizzo è distribuito su diversi fronti: il principale è nel processo di produzione di gomme (pneumatici per utilizzo automotive), ma si ritrova anche utilizzato come colorante nel toner, così come nella produzione di cavi, elettrodi, carta carbone, inchiostri, produzione di vernici e nell'industria petrolchimica.

I processi più utilizzati nella produzione di nerofumo sono:

- Processo a decomposizione termica: un flusso di gas viene diviso in due flussi distinti, il primo attraversa una reazione di combustione, il secondo viene riscaldato dal primo fino al raggiungimento di 900 °C circa affinché si possa ottenere il nerofumo derivante dalla decomposizione termica;
- Processo Channel black: viene fatto bruciare un flusso di gas contenente metano ma con un rapporto combustibile-comburente sbilanciato verso il combustibile (carenza di aria), il ciclo di lavoro prosegue facendo lambire delle canaline metalliche raffreddate dal prodotto della combustione. Il risultato è la deposizione di nerofumo con particelle con un diametro che non supera i 40 nanometri sulle canaline che verrà adeguatamente recuperato tramite setacci.
- Forno a combustione parziale: rispetto al processo precedentemente spiegato (processo Channel black) questo risulta essere molto più dispendioso dal punto di vista economico ma si hanno dei risultati migliori sia a livello di diametro medio delle particelle prodotte, sia a livello di efficienza totale. Il ciclo di lavoro consiste nell'andare a far bruciare un mix di idrocarburi in carenza di aria. Il nerofumo prodotto dalla combustione precipiterà tramite l'utilizzo di cicloni per l'abbattimento delle polveri e sarà poi prelevato.

CAPITOLO 2 - STATO DELL'ARTE

Questo capitolo dello studio servirà per andare ad allinearsi all'attuale conoscenza su materiali e tecniche utilizzate in questa tesi. In particolare si andrà ad approfondire quello che è lo stato dell'arte dei soot trattati e dei catalizzatori.

In questo capitolo si farà riferimento ad articoli e studi precedentemente eseguiti.

2.1 CATALIZZATORI

La ceria ha delle proprietà intrinseche molto interessanti che la rendono un ottimo catalizzatore in reazioni di ossidazione che si studiano in questa tesi. Le proprietà più importanti che rendono questo materiale sono molteplici e sono descritte di seguito. La ceria possiede una spiccata propensione a ridursi per la semplicità cambio dei propri ioni da stato di ossidazione $3+$ a $4+$ e questa la rende un perfetto protagonista nelle reazioni redox. Riferendosi sempre a questa semplicità di ossidazione si ha un effetto diretto sulla capacità di questo materiale ad essere utilizzato come “magazzino” di ossigeno, l'effetto “spugna” infatti è un fenomeno che si rileva in questo elemento che può immagazzinare al suo interno un'importante quantità di ossigeno. Inoltre rispetto ai catalizzatori maggiormente utilizzati nell'ambito dell'ossidazione di inquinanti, come platino rodio o palladio, la ceria è decisamente più economica come materiale.

La ceria può manifestarsi in diverse morfologie come cubi ottaedri e rods (bastoncini) e la presenza di difetti all'interno del reticolo promuovono la sua attività catalitica. Per ultimo, ma non meno importante, il doping, e quindi la presenza di difetti estrinseci all'interno della struttura reticolare, migliorano le proprietà sopra descritte.

2.2.1 STRUTTURA

La struttura elementare della ceria si può descrivere come un reticolo con la struttura della fluorite ovvero la singola unità reticolare è rappresentata come un'unità cubica a facce centrate. All'interno di questa struttura molecolare sono presenti 4 ioni di cerio $4+$ accoppiati con 8 atomi di ossigeno che creano la struttura come rappresentato in **figura 2.5**.

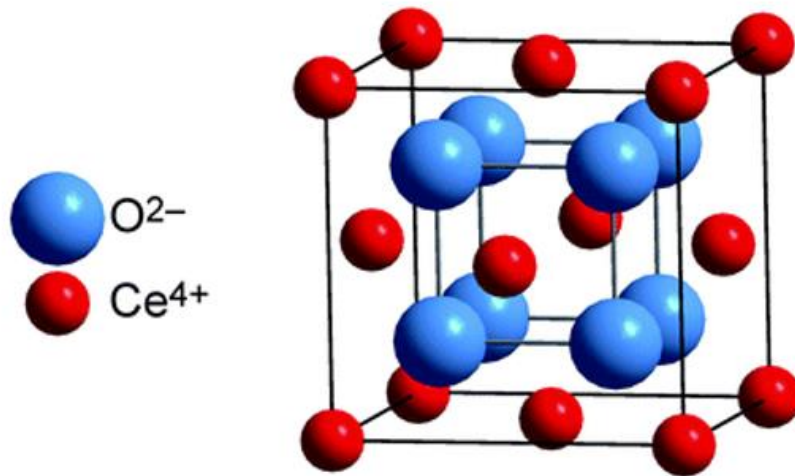


Figura 2.5: struttura reticolare della ceria ^[5]

All'interno della struttura possono essere incorporate degli elementi dopanti che vanno a sostituire il cerio 4+ all'interno del reticolo. ^[6]

2.2.2 MORFOLOGIA

Le tre superfici termodinamicamente più stabili della ceria sono $\{111\}$, $\{110\}$ e $\{100\}$. Anche la superficie $\{211\}$ risulta essere piuttosto stabile, ma si riconverte facilmente alla struttura $\{111\}$. Altre superfici come $\{210\}$ e $\{310\}$ sono meno stabili e subiscono gravi ricostruzioni/sfaccettature che le rendono piuttosto improbabili nei sistemi reali.

I piani $\{100\}$ sono tipici delle strutture cubiche, le superfici $\{110\}$ sono abbondanti nella morfologia dei rods mentre per ultimi i piani $\{111\}$ si ritrovano nelle strutture ottaedriche.

La configurazione $\{111\}$ è la più stabile seguita dalla $\{110\}$ e dalla meno stabile $\{100\}$. Maggiore stabilità implica minore reattività, perciò, l'andamento per quanto riguarda la reattività sarà esattamente l'inverso. Si fa riferimento anche alla tendenza di formare vacanze di ossigeno all'interno del reticolo che risulta più semplice nei rods $\{110\}$ per dimostrarsi più difficoltoso a causa dell'energia necessaria negli ottaedri $\{111\}$.

Si possono apprezzare le strutture citate nella **figura 2.6** sottostante.

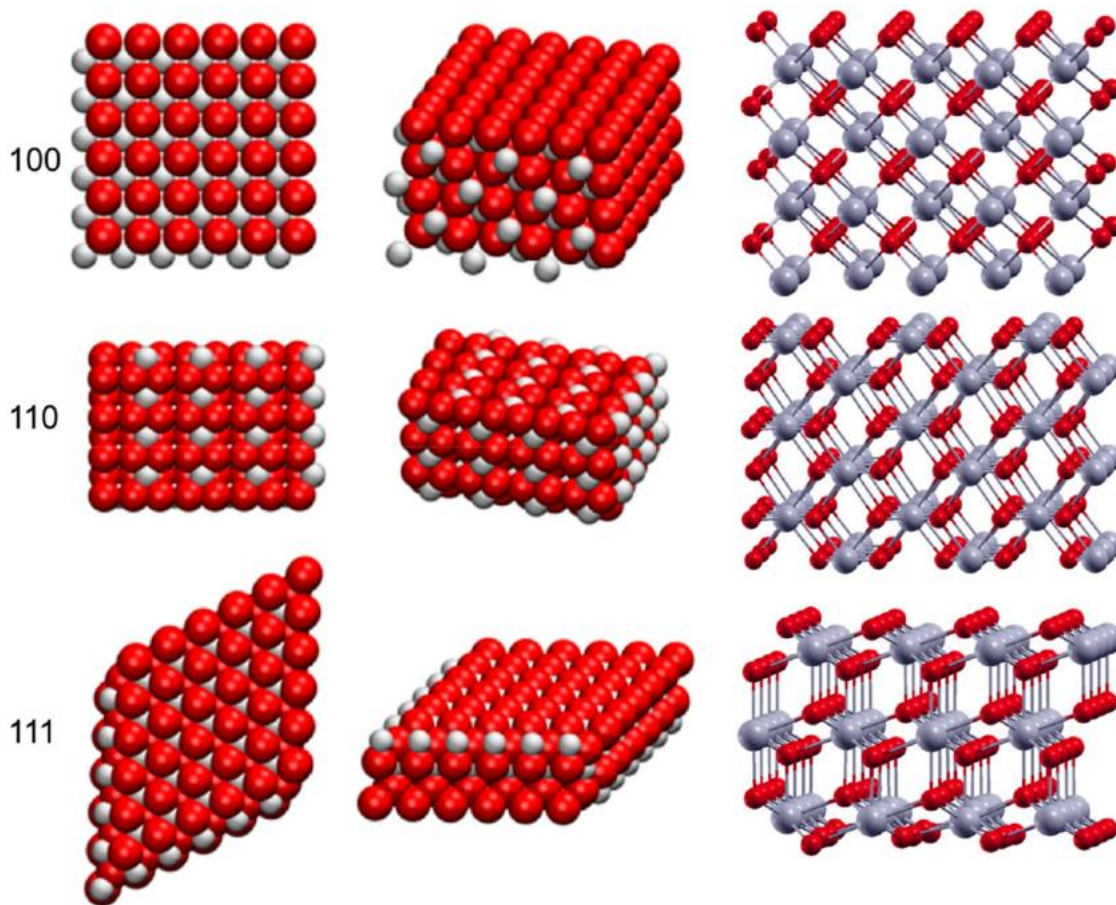


Figura 2.6: viste da sopra, laterali e prospettive delle superfici di CeO_2 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Le sfere grigie si rappresentano gli ioni di ceria mentre le sfere rosse quelli di ossigeno Figura adattata da ^[7]

La struttura più stabile $\{111\}$ ha una struttura ripetitiva O-Ce-O-O-Ce-O che non presenta momento di dipolo netto a causa del contenimento della ceria tra due ossigeni (O-Ce-O) che mantiene la carica neutrale. In questa configurazione sia ossigeno che ceria hanno un singolo sito insaturo. Nella superficie $\{110\}$ si rileva una carica pari a 0 in ogni strato superficiale causato da un equilibrio stechiometrico che si ripete ad ogni layer. In questa struttura si ha che l'ossigeno e la ceria hanno rispettivamente 1 e 2 siti insaturi. Infine la configurazione meno stabile ovvero la $\{100\}$ che consiste in un'unità ripetitiva O-Ce-O-Ce che genera un momento di dipolo netto perpendicolare alla superficie. ^[7]

2.2.3 MECCANISMO DI OSSIDAZIONE DEL SOOT

All'interno della struttura reticolare della ceria si possono individuare dei difetti che si dividono in tre tipi. Questi costituiscono i difetti ricorrenti nel reticolo anche di ceria pura, oltre che in quella dopata con altri materiali.

Il primo difetto è dato dalla vacanza di ossigeno nel reticolo: in questo panorama si osserva che una prerogativa della ceria è di essere molto spesso sotto rapporto stechiometrico e quindi all'interno del reticolo, per mantenere il rapporto stechiometrico corretto, si rilevano delle vacanze di ossigeno. Questo capita in modo molto semplice quando uno ione di Ce^{4+} si riduce formando uno ione Ce^{3+} , per ogni coppia di ioni ridotti a Ce^{3+} si forma una molecola di ossigeno O_2 lasciando una vacanza di ossigeno all'interno del reticolo.

Il secondo tipo di difetto è denominato difetto di Frenkel in cui uno ione ossigeno si muove dalla sua posizione reticolare verso una posizione interstiziale lasciando così una vacanza nella posizione originale.

Il terzo tipo di difetto è un difetto che si rileva solo in quei materiali a base ceria che presentano dopanti, come nel caso di questo studio. Il doping, infatti, induce la generazione di difetti sopra descritti, quindi difetti di Frenkel e vacanze di ossigeno. Il difetto che si aggiunge, molto spesso inerente alla vacanza creatasi in sviluppo ai difetti originali, è il difetto estrinseco ovvero si rileva una sostituzione di uno ione Ce con uno ione di sostanza dopante: nel caso del nostro studio avremo uno ione Ce^{4+} che lascia spazio a praseodimio Pr^{4+} o a lantanio La^{3+} . [8]

Nella **figura 2.7** seguente si possono apprezzare i diversi tipi di difetti che si rilevano all'interno di una struttura reticolare costituita da ceria.

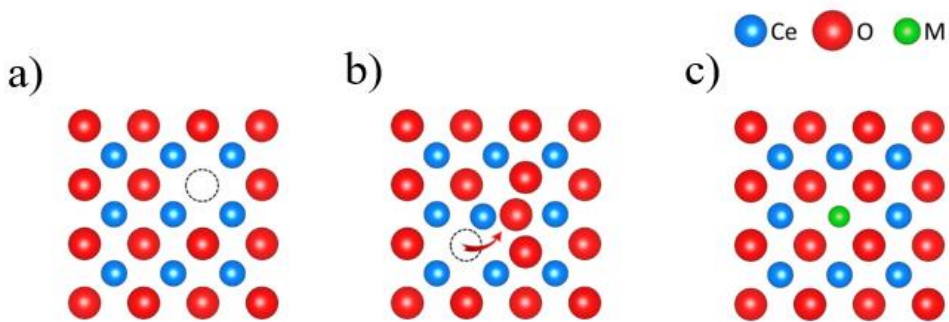


Figura 2.7: tipi di difetti reticolari: a) vacanza di ossigeno, b) difetto di Frenkel, c) difetto estrinseco.

Figura adattata da [9]

I difetti di reticolo portano a due importanti proprietà della ceria e dei catalizzatori che la contengono:

- mobilità dell'ossigeno: l'ossigeno all'interno del reticolo può muoversi in due diversi modi. Il primo tramite il fenomeno di spillover per cui gli atomi di ossigeno vacanti a "scorrono" sulla superficie del catalizzatore finché non trovano un difetto ovvero una molecola ridotta a cui legarsi o una vacanza di ossigeno da riempire. Si può apprezzare questo fenomeno importante nell'attività catalitica in **figura 2.8**. La seconda forma di mobilità dell'ossigeno avviene all'interno del reticolo nel bulk in cui la presenza di vacanze di ossigeno permette allo stesso di muoversi tra di esse. In questo modo l'ossigeno è in grado di portarsi in superficie per andare a reagire superficialmente nelle modalità elencate sopra. Questo è molto importante in situazioni di carenza di ossigeno atmosferica dove il catalizzatore a base ceria costituisce un magazzino di ossigeno da cui attingere per continuare a far avvenire la reazione.
- riducibilità: rappresenta la tendenza del catalizzatore a ridursi, una maggiore riducibilità indica una maggiore capacità a rilasciare ossigeno, che spesso è legato a una maggiore attività nelle reazioni di ossidazione. Il tutto viene tradotto in termini di efficienza ossia: tanto quanto è bassa la temperatura a cui il catalizzatore inizia a ridursi, tanto sarà elevata l'attività ossidativa dello stesso. Questa proprietà viene promossa dalla debolezza dei legami presenti tra ceria e ossigeno. Infatti se si indeboliscono i sopracitati legami l'ossigeno avrà più facilità a "liberarsi" e andare ad ossidare un'altra specie. Il processo di indebolimento dei legami è favorito dalla presenza di vacanze di ossigeno nel reticolo oltre al doping e quindi alla presenza di difetti estrinseci. ^[10]

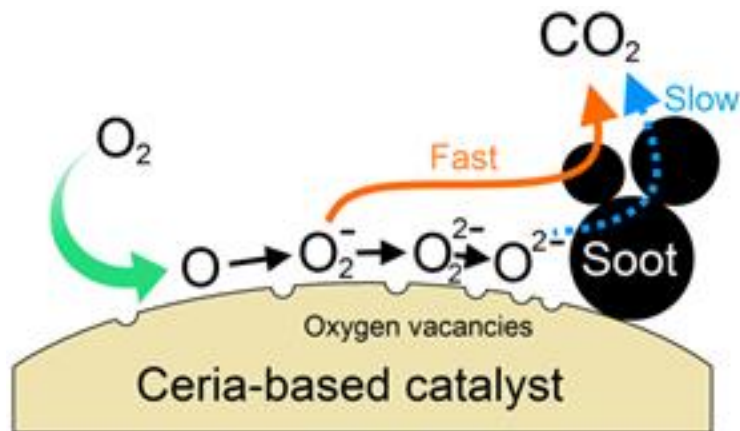


Figura 2.8: fenomeno di spillover dell'ossigeno (l'immagine è stata gentilmente fornita dal Dr. Enrico Sartoretti)

Il meccanismo di catalisi che ne deriva è basato sul MVK mechanism ovvero Mars - Van Krevelen mechanism. Il processo di catalisi consiste nell'andare a ossidare una sostanza in uno stato ridotto

che si trova sulla superficie del catalizzatore. Nel caso del nostro studio la molecola di CO, a contatto con la superficie del catalizzatore, si ossida andando a formare una molecola di CO₂. L'ossigeno ceduto dal catalizzatore è responsabile della formazione di una vacanza all'interno del catalizzatore. Il meccanismo si divide in queste due fasi precedentemente descritte ma si sussegue in modo iterativo. Infatti, le vacanze creano la condizione per cui l'ossigeno si mobilita all'interno del catalizzatore portandosi in superficie e andando ad ossidare la molecola di CO successiva. Le vacanze superficiali vanno anche ad essere colmate da O₂ atmosferico. Segue la **figura 2.9** esplicativa del meccanismo di Mars - Van Krevelen. ^[11]

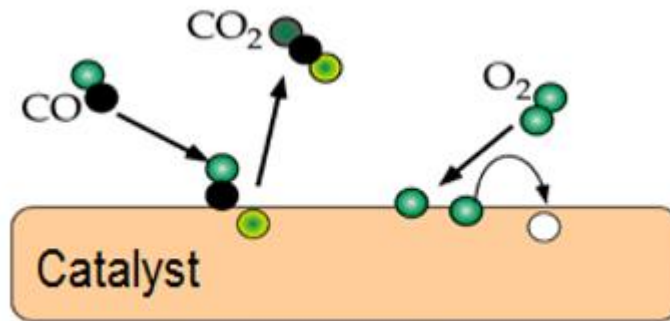


Figura 2.9: meccanismo di Mars - Van Krevelen

2.2 SOOT

Lo stato degli studi ci indica una conoscenza approfondita dei picchi nello spettro FTIR che si possono attribuire a diversi legami all'interno dei soot.

Fin dall'anno 2000 un ricercatore di nome U. Kirchner svolgeva uno studio intitolato "FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO₂ and HNO₃ with Soot" ^[12] nel quale si individuavano dei picchi caratteristici nello spettro FTIR di un generico particolato. Quello che si nota all'interno del paper a cui ci si riferisce è che all'interno del particolato si individuano gruppi aromatici e carbossilici. Nel 2008 Sanchez Escribano svolge uno studio sul catalizzatore ceria-zirconia utilizzato nella reazione di combustione di soot derivante dal diesel. ^[13] All'interno dello studio si analizza la struttura molecolare del particolato svolgendo un'analisi FTIR in cui ritroviamo una maggior precisione e un'attribuzione dei picchi più puntuale rispetto a quella precedente che però risulta essere un approfondimento, infatti non ci sono disaccordi tra i due articoli solo conferme. Infine, nel 2016 M.N. Ess compie un'analisi su differenti particolati e sui cambiamenti al variare della temperatura: all'interno di questo articolo conclusivo si effettua un'analisi FTIR che conferma ulteriormente l'attribuzione di determinati picchi nello spettro a fenomeni di bending e stretching all'interno delle molecole che compongono i soot. ^[14]

Riassumendo i tre articoli si può affermare la presenza di specie alifatiche, rappresentate dal legame C-H, che si dividono in gruppi metilici e metilenici a cui si attribuiscono fenomeni di stretching rispettivamente a 2846 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} e fenomeni di bending rispettivamente in un divario tra $1270\text{ -}1230\text{ cm}^{-1}$ e 1380 cm^{-1} . Inoltre si apprezzano specie aromatiche che compaiono nello spettro sotto forma di legame C=C con fenomeno di stretching a valori di 1586 cm^{-1} oltre che al legame C-H con manifestazioni di stretching in questo caso a valori di 3039 cm^{-1} . Sono presente, inoltre, i gruppi esteri rappresentabili con il legame C=O con un picco caratteristico che rappresenta lo stretching di legame ad un valore di 1706 cm^{-1} .

CAPITOLO 3 - METODI E STRUMENTI DI ANALISI

In questo terzo capitolo si andranno ad illustrare i metodi e gli strumenti di analisi utilizzati per effettuare i vari test che ci porteranno poi a redigere le conclusioni dello studio.

Le prove sono state svolte in laboratorio e tramite software di supporto si sono tradotti i dati raccolti in andamenti e grafici che consentono il paragone tra catalizzatori di diverso tipo.

Alcuni strumenti si sono adoperati per raccogliere risultati sia per i catalizzatori sia per i diversi tipi di particolato carbonioso, in altri casi sono stati utilizzati solo per una delle due famiglie. Infine, verrà descritto il metodo utilizzato per lo studio dell'ossidazione e della catalisi in cui gli elementi vengono miscelati attraverso due differenti metodi: loose contact e tight contact.

3.1 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)

Lo scanning electron microscope (SEM) è un microscopio che va a ricreare un'immagine ad alto ingrandimento della superficie su cui viene indirizzato. Si è utilizzato un Zeiss Merlin con una colonna Gemini-II e Oxford x-act X-ray detector.

Il principio alla base di questo microscopio è il fascio accelerato di elettroni che va ad incidere sulla superficie del materiale analizzato, in seguito si captano elettroni secondari generati dal fascio incidente per costruire l'immagine finale. Attraverso questo processo si possono trarre delle informazioni sulla consistenza del sistema, composizione chimica e l'orientamento dei materiali che ne andrà poi ad individuare la forma.

Le aree prese in analisi hanno un'area che va da 1 centimetro a 5 micron di larghezza e possono essere ingrandite da una risoluzione 20x fino ad una 300000x.

3.1.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Gli elettroni accelerati in una tecnologia SEM trasportano abbondanti quantità di energia cinetica, quest'ultima viene poi dissipata in una gamma differenziata di segnali che vengono prodotti dalla decelerazione degli elettroni quando vanno ad incidere con il campione testato.

Il raggio di elettroni penetra nella superficie andando a formare un volume a forma di "goccia", come rappresentato in **figura 3.1**.

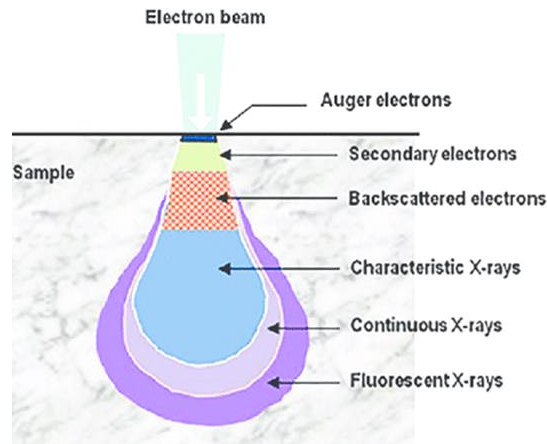


Figura 3.1: Metodo di funzionamento del SEM con classificazione elettroni uscenti

Le dimensioni complessive di volume della “gocchia” dipendono direttamente dall’energia di fascio, le masse atomiche del materiale irradiato e l’angolo di incidenza. Quindi la profondità di penetrazione aumenta con un fascio ad energia maggiore, massa atomica minore e angolo di incidenza minimo. I prodotti dell’incidenza di questi elettroni sono svariati e dipendono dal livello di profondità raggiunto nell’atomo e quindi quanta energia viene persa per raggiungere questo livello di penetrazione. Si generano quindi dei segnali che includono elettroni secondari, i quali producono le immagini SEM, elettroni retrodiffusi BSE, elettroni diffratti retrodiffusi EBSD, fotoni, luce visibile e calore.

3.1.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

Gli elettroni secondari SEM e gli elettroni retrodiffusi BSE vengono utilizzati per la creazione dell’immagine finale: i primi danno il loro contributo per mostrare la morfologia e topografia dei campioni, e i secondi per mostrare eventuali contrasti in termine di composizione all’interno del materiale investigato. ^[15]

Quando gli elettroni tornano ad essere allo stato di energia fondamentale rilasciano la radiazione pari al loro eccitamento, emettendo raggi x con una lunghezza d’onda fissa correlata alla differenza tra i livelli di energia. Questa tecnica particolare è denominata EDX la quale permette un’analisi della composizione della materia a livello elementare

Queste radiazioni vengono rilevate da sensori nella camera di analisi e inviate ad un monitor, che ne riproduce le immagini, come in **figura 3.2**.

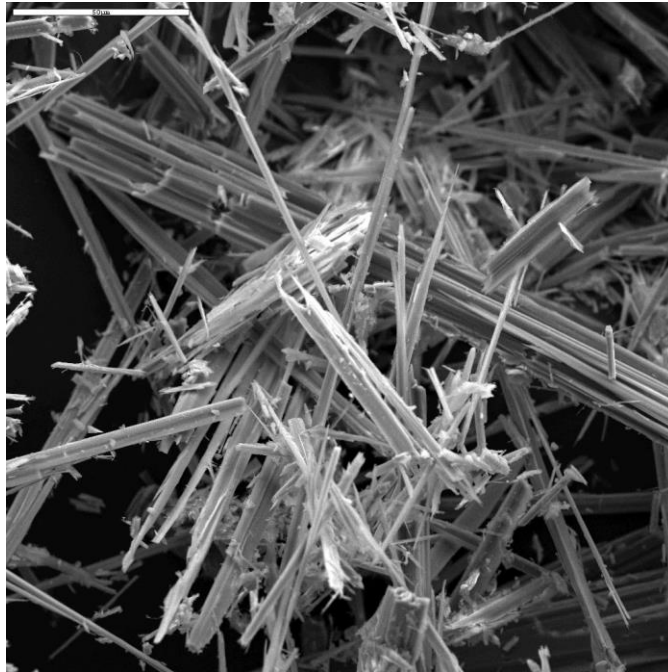


Figura 3.2: Esempio di fotografia scattata attraverso tecnologia SEM

L'analisi SEM è una prova non distruttiva, questo comporta che non ci sia alterazione delle proprietà chimico-fisiche del campione e che il materiale non perda volume, questo si traduce in una possibilità di effettuare questo tipo di test a vari step del processo indagato (pre e post ossidazione ad esempio). ^[16]

3.2 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

Questo metodo di analisi permette, attraverso l'utilizzo di raggi x, di attuare una caratterizzazione primaria del materiale. In particolare va a studiare la struttura cristallina, la dimensione dei cristalli e la deformazione del materiale seppur con alcuni limiti tecnologici. Infatti la distorsione del reticolo può portare ad un'errata interpretazione dei risultati. Però in linea di massima questa tecnica permette di stimare i parametri del reticolo e stimare la taglia delle particelle. La strumentazione utilizzata è la Philips X'Pert PW3040.

3.2.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Nel 1912 lo scienziato Max von Laue scoprì come le sostanze cristalline vanno ad agire come reticoli di diffrazione per lunghezze d'onda simili a quelle dei raggi x che equivalgono alla spaziatura tra gli strati del reticolo cristallino.

La diffrazione dei raggi X (XRD) si basa sul concetto di interferenza costruttiva che si crea tra un fascio di raggi X monocromatico e un campione cristallino. All'interno dell'analisi, dunque, si generano dei raggi X che vengono successivamente filtrati per creare una radiazione monocromatica, fatti collimare per concentrarli e infine fatti incidere sul campione testato. L'interazione tra il materiale e i raggi X crea un'interferenza costruttiva e un conseguente raggio diffratto quando però le condizioni operative soddisfano la seguente equazione di Bragg, **equazione (3.1)**:

$$n(\lambda) = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

dove λ è la lunghezza d'onda del raggio, d lo spazio tra i layer del reticolo e θ l'angolo di incidenza. Queste grandezze sono schematizzate per una più facile comprensione in **figura 3.3**.

Questa equazione descrive il comportamento dei raggi X incidenti su un piano cristallino e ne spiega la diffrazione.

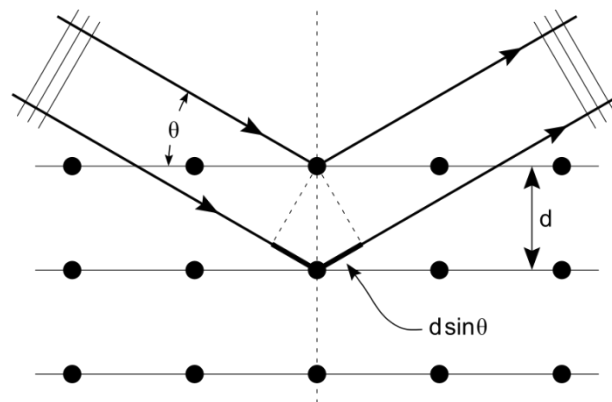


Figura 3.3: Raggio X incidente con angolo teta sulla superficie di un reticolo cristallino

Si utilizzano i raggi X non perché abbiano diverse proprietà rispetto ad altre radiazioni, tutte le radiazioni elettromagnetiche che colpiscono una particella diffondono e riflettono, ma per il motivo che la lunghezza d'onda degli X-ray è assimilabile alla distanza d cioè lo spazio tra i vari strati del reticolo. Infatti questa grandezza varia solitamente da 1 a 100 Ångström cioè 10^{-10} [m]. La condizione ideale per produrre la massima diffrazione risulta essere quella in cui la lunghezza d'onda è uguale alla distanza tra gli strati reticolari, quindi per questo motivo si utilizzano i raggi X che sono, nella maggior parte delle analisi, dello stesso ordine di grandezza dello spazio all'interno della struttura. ^[17]

3.2.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

I raggi X diffratti vengono successivamente captati dai detector dello strumento, elaborati e contati. Quello che si va a produrre quindi risulta essere uno spettro che va ad esplicitare le radiazioni diffratte secondo quali angoli. Se infatti osserviamo la **figura 3.4 noteremo** come in alcune aree dello spettro si creino dei picchi. Questi picchi equivalgono al conteggio delle radiazioni diffratte dal materiale e sono associati all'angolo 2θ , asse delle ascisse, che rappresenta l'angolo di uscita dall'incidenza del fascio di raggi X monocromatico.

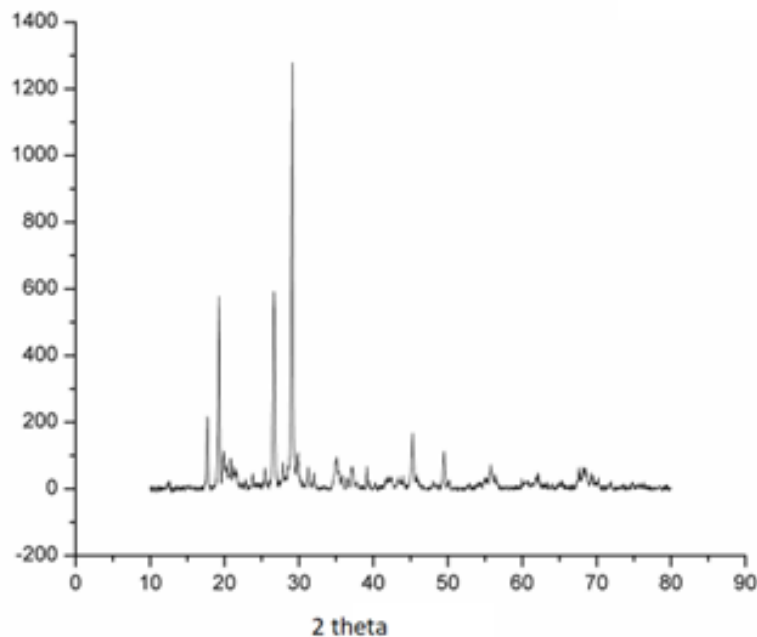


Figura 3.4: Grafico elaborato da un test XRD

3.3 NITROGEN PHYSISORPTION (BET)

Il fisisorbimento di azoto è il metodo più utilizzato per la valutazione dell'area superficiale di un materiale.

La teoria su cui si basa è un'evoluzione, un'estensione, della teoria di Langmuir, la quale spiegava l'adsorbimento fisico monostrato su un materiale. Allargando questa teoria Brunauer-Emmett-Teller (BET) presentano il loro pensiero in cui l'adsorbimento fisico tra materiali, che non reagiscono chimicamente fra di loro, non avviene su uno strato singolo ma su multistrati che si vanno a comporre in modo caotico.

Attraverso questa teoria si è sviluppata una tecnica di analisi che si basa sull'utilizzo di un inerte, il più utilizzato risulta essere l'azoto, per valutare l'area superficiale facendolo fisisorbire sulla superficie e creando delle curve isoterme.

L'analisi viene effettuata attraverso a Micromeritics Tristar II 3020 alla temperatura di ebollizione dell'azoto (77 [K]) mantenuta costante per il periodo di esperimento. Nella camera di analisi viene adeguatamente creato il vuoto dopo aver posizionato il campione e successivamente si insuffla azoto puro fino al raggiungimento della pressione di vapore dove lo stesso condensa. A questo punto si può diminuire la pressione, sempre in condizioni isoterme desorbendo quindi l'azoto.

Durante tutto il processo il gas viene accuratamente misurato. Al termine della raccolta dati si fa un bilancio sull'azoto e si evince la quantità di gas adsorbita sulla superficie. ^[18]

Attraverso la seguente formula:

$$S = N_{monolayer} * A * N_A \quad (3.2)$$

si conclude l'analisi che porta come risultato l'area superficiale del materiale analizzato, dove per N_{mono} ci si riferisce alla capacità dello strato monolayer, per A si intende la sezione trasversale della molecola adsorbita, ovvero N_2 , e per N_A numero di Avogadro.

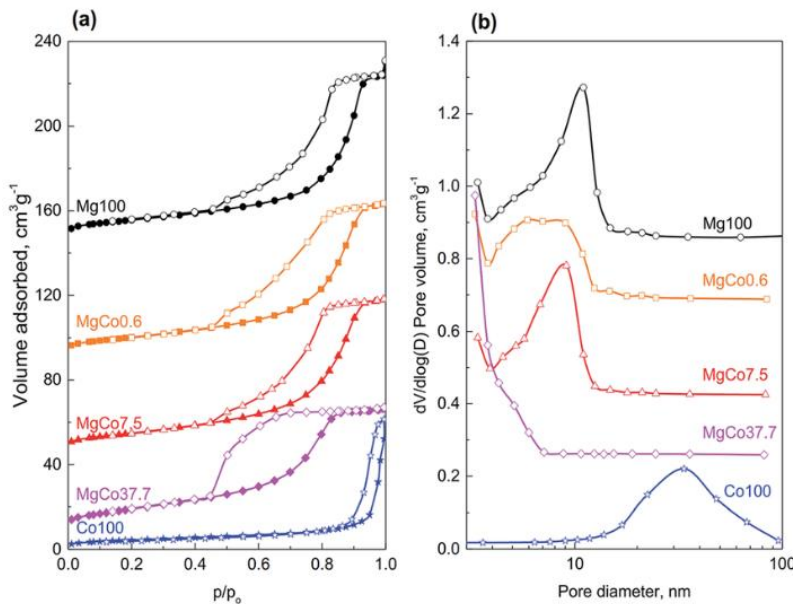


Figura 3.5: Esempio di analisi BET: a) curve isoterme basate sul volume adsorbito; b) diametro dei pori del materiale

Inoltre dai dati raccolti si possono creare dei grafici che, attraverso la loro forma e andamento, ci aiutano a capire le dinamiche di adsorbimento e quindi le caratteristiche dei materiali come, ad

esempio, profondità e ampiezza dei pori. Un esempio di grafici derivanti dall'analisi BET li possiamo trovare in **figura 3.5**.

3.4 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

L'X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), effettuato tramite PHI Versa Probe, è una tecnica sperimentale di largo utilizzo che permette di analizzare gli strati superficiali dei materiali sia naturali sia precedentemente ingegnerizzati, quindi sia per ricerca sia per controllo.

L'XPS viene abitualmente utilizzato per determinare:

- la composizione delle superfici dei materiali, quindi per identificare gli elementi presenti;
- la quantità e l'abbondanza di questi elementi;
- lo stato chimico di ioni polivalenti, che si va a valutare attraverso la natura e alla forza dei legami analizzati dallo strumento.

L'impiego dell'XPS è quello di supportare lo studio e la ricerca nei processi quali adsorbimento, catalisi, redox dissoluzione, corrosione ed alcune reazioni di evaporazione e deposizione. Il limite di questa tecnica è quella di poter penetrare all'interno del materiale per una profondità di circa 10 nanometri, pari a circa 30 strati atomici. Questo, quindi, permette di valutare solo la parte superficiale del materiale che solitamente differisce dalla reale composizione del bulk. Per effettuare analisi più approfondite infatti ci si può affidare a metodi di analisi come la spettrometria a dispersione di energia (EDS) che fornisce risultati ad una profondità fino a tre micron. Con l'analisi XPS si effettua un'analisi meno dettagliata dal punto di vista del materiale, ma si va a caratterizzare al meglio l'interfaccia che in processi, come quelli sopra elencati, risulta essere la regione principale di reazione.

3.4.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

L'XPS è un'applicazione dell'effetto fotoelettrico, reso in modo schematico in **figura 3.6**, in cui si spiega come gli elettroni vengono emessi dagli atomi di appartenenza come risposta alla radiazione elettromagnetica.

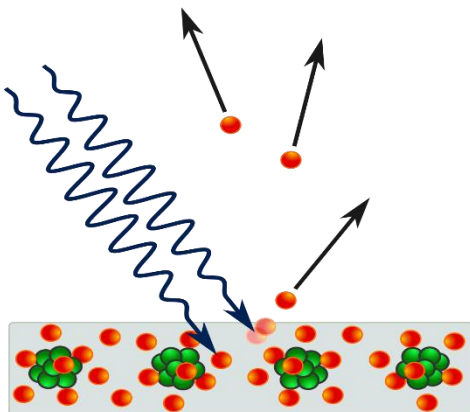


Figura 3.6: Effetto fotoelettrico sperimentato per la prima volta da Hertz nel 1887

Spiegando meglio, un fotone colpisce un elettrone sulla traiettoria del raggio e se, la sua energia supera l'energia di legame, l'elettrone si slega dal suo nucleo uscendo dall'orbitale e diventando un fotoelettrone con una data energia cinetica. L'energia necessaria è legata solamente alla frequenza e non a valori di intensità o durata del fascio di fotoni.

La legge che regola questo fenomeno risulta essere:

$$E_{cinetica} = E_{fotone} - E_{legame} - \emptyset \quad (3.3)$$

Poiché gli elettroni sono disposti in differenti orbitali a differenti livelli energetici, la gamma di fotoelettroni emessi in seguito all'incidenza di un fascio di fotoni sarà differenziata secondo differenti energie cinetiche specifiche in quanto univoche. Ogni elettrone che si slega dal nucleo avrà un'energia cinetica uscente ben specifica, attraverso questa conoscenza si può ricostruire esattamente la posizione ricoperta all'interno dell'atomo a seconda del livello energetico e orbitale. In questo modo, captando le energie cinetiche uscenti, si andrà a costruire uno spettro che sarà il caratteristico spettro XPS. ^[19]

3.4.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

I dati vengono presentati sotto forma di spettro in cui sull'asse delle ascisse X si trova l'energia di legame, mentre sull'asse delle ordinate Y è rappresentato il conteggio dei fotoelettroni con quella specifica energia di legame. Solitamente si rappresentano in due risoluzioni differenti: la prima generale su tutto lo spettro e quindi con tutti i valori di energia di legame; la seconda ad alta risoluzione nelle regioni dello spettro di interesse in cui sono rivelati i legami chimici. Possiamo osservare le due differenti tipologie di spettri nella **figura 3.7**.

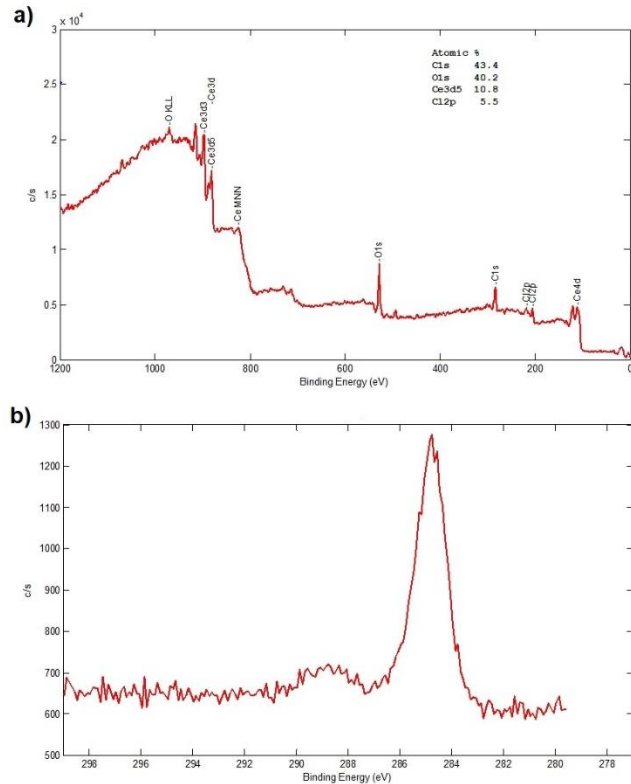


Figura 3.7: Spettro XPS: a) spettro su tutte le energie di legame; b) risoluzione di dettaglio nel range 275-300 [eV]

L'energia di legame rappresenta quindi il seriale univoco per ogni elettrone e ne rappresenta specificatamente il materiale e l'orbitale di appartenenza.

All'interno dello spettro si rilevano anche degli shift, cioè degli spostamenti dell'energia di legame. Questi shift rappresentano l'elemento che entra in uno stato di legame differente, in generale aumentare lo stato di ossidazione fa aumentare l'energia di legame.

Leggere questi tipi di spettri può diventare molto difficoltoso perché alcuni segnali possono essere interpretati in modo errato. Infatti è vero che i segnali per ogni elettrone sono univoci ma è anche vero che esistono dei segnali sdoppiati che vanno a caratterizzare un singolo legame. Ad esempio, per gli elettroni degli orbitali P, D, o F sono osservati due picchi. La differenza di energia tra questi due segnali e l'area sottostante, quindi quanto questi sono ampi, sono variabili utilizzate per la conferma dell'elemento segnalato.

3.5 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)

L'acronimo FT-IR corrisponde a Fourier Transform Infrared, che è il metodo più utilizzato ad oggi di spettroscopia nel campo dell'infrarosso.

Il concetto di spettroscopia IR è quello di convogliare un raggio IR facendo attraversare il campione di materiale che si vuole analizzare. In questo modo parte della radiazione IR sarà assorbita dal campione mentre la parte restante sarà trasmessa per poi essere captata da detector di segnale. Il risultato è una lista di segnali precisi che si riferiscono a determinati elementi o composti. Infatti ogni specie chimica ha intrinsecamente la capacità di trasmettere ed assorbire radiazione IR, ma ogni specie molecolare lo fa secondo le sue proprietà e quindi non esistono due specie differenti che hanno lo stesso risultato: il computo di trasmissione e assorbimento è univoco.

Per questo tipo di caratteristiche la spettroscopia FT-IR viene utilizzata in molteplici ambiti e al fine di:

- Identificare materiali sconosciuti a priori;
- Determinare la qualità e la consistenza di un materiale;
- Determinare la quantità di componenti all'interno di una miscela.

3.5.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO

Nell'interferometro di Michelson, adattato successivamente a FT-IR, si rispecchia lo stesso concetto che si ha su una tecnologia FT-IR più avanzata.

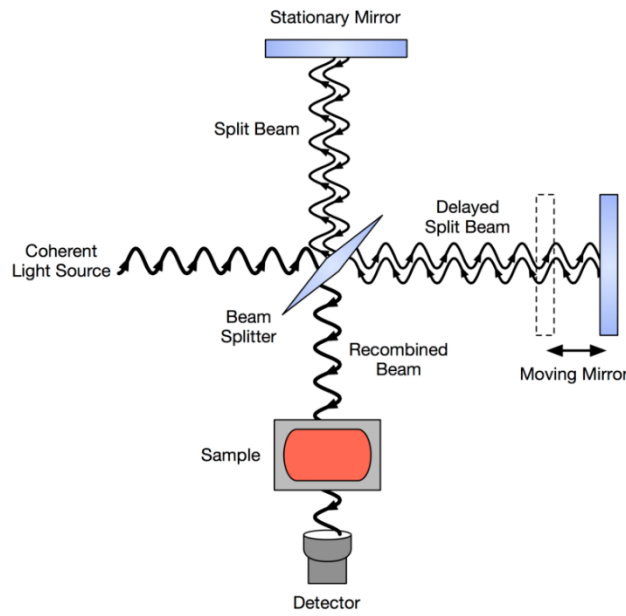


Figura 3.8: Schema di funzionamento dell'interferometro di Michelson, configurato come FTIR

Come possiamo vedere rappresentato schematicamente in **figura 3.8**, la luce dalla sorgente IR viene fatta collimare per poi essere diretta ad un divisore di fascio che separa il raggio in due parti. Circa il 50% viene rifratto verso lo specchio che risulta essere fisso, mentre l'altro 50% viene trasmesso verso lo specchio mobile. Il flusso IR viene riflesso da entrambi gli specchi che ritorna verso il divisore di fascio. Qui i fasci riflessi dagli specchi sono riuniti e convogliati verso il campione test da analizzare. Il fascio, ormai unico, passa attraverso la camera del campione e qui avviene una trasmissione e un assorbimento di parte del fascio. Dietro al campione si trova un detector che capta la radiazione uscente e la elabora. ^[20]

La differenza nella lunghezza del percorso ottico tra i due bracci verso l'interferometro è nota come ritardo o differenza del percorso ottico (OPD). Un interferogramma si ottiene variando il ritardo e registrando il segnale dal rivelatore per vari valori del ritardo. La forma dell'interferogramma quando non è presente alcun campione dipende da fattori quali la variazione dell'intensità della sorgente e l'efficienza dello splitter con la lunghezza d'onda. Infatti si fa solitamente una prova iniziale senza campione per capire se ci sono dei materiali o specie che possono alterare il test all'interno dell'analizzatore ma anche per andare a sottrarre dal risultato finale quella che è l'interazione captata affinché il risultato finale sia privo di interferenze esterne. (es. CO₂, H₂O ecc..).

Infine è importante anche segnalare la posizione di ritardo zero, che si presenta quando c'è un'interferenza costruttiva a tutte le lunghezze d'onda. Questa posizione di ritardo zero viene determinata in modo accurato trovando il punto di massima intensità nell'interferogramma.

Gli spettrometri commerciali utilizzano questa metodologia di Michelson, ma esistono prodotti in commercio anche più avanzati e con livelli di affidabilità e precisioni più elevati. Per aumentare quindi le prestazioni si lavora su un livello di automazione maggiore per andare a regolare lo specchio mobile in modo più preciso. [21]

3.5.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

Lo spettro che si crea dalla trasformazione di Fourier è un'indicazione precisa di una serie di lunghezze d'onda.

Possiamo quindi andare a rappresentare lo spettro, un esempio è riportato in **figura 3.9**, su un grafico composto da asse delle ascisse caratterizzato dalle lunghezze d'onda della radiazione uscente mentre sull'asse delle ordinate si trovano i corrispondenti valori di trasmittanza in percentuale. Questo quindi ci dà una visione di insieme su tutte le lunghezze d'onda, con i suoi valori di assorbimento e trasmissione, da circa 4000 [cm⁻¹] ad un limite inferiore intorno a valori di 600 [cm⁻¹].

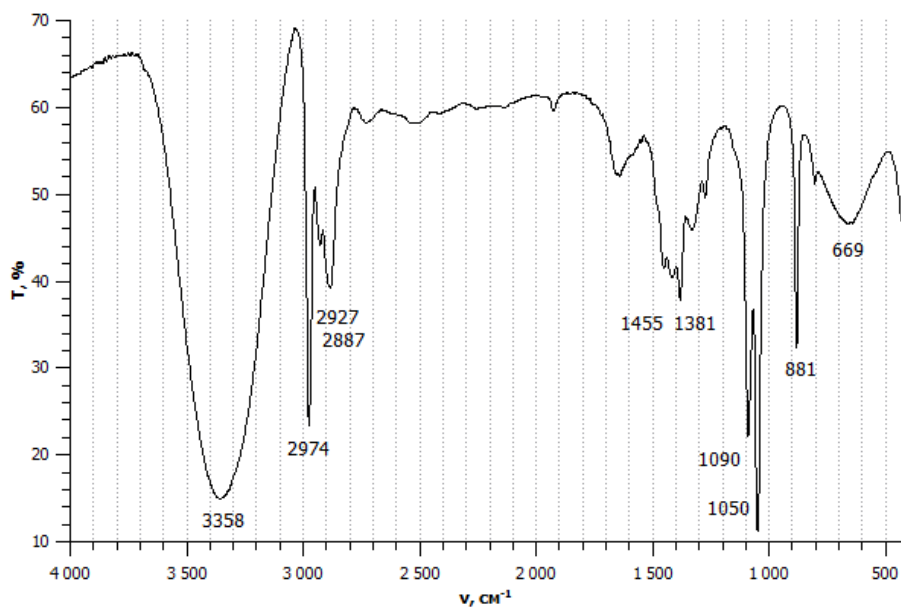


Figura 3.9: Esempio spettro FT-IR

Lo spettro FT-IR può essere diviso in due regioni differenti:

- zona dei gruppi funzionali: si estende da lunghezze d'onda di 3800 [cm⁻¹] fino ad un limite inferiore di 1300 [cm⁻¹]. In questa parte si possono individuare i segnali che vengono attribuiti a stretching e a deformazioni di gruppi funzionali e di legami che appartengono alla molecola.
- zona delle impronte digitali (fingerprint): che si estende da circa 1300 [cm⁻¹] fino a circa ad una lunghezza d'onda di 600 [cm⁻¹] Qui vengono individuati i segnali che sono assegnati a particolari caratteristiche di ogni molecola perché originate dalle vibrazioni dell'intero scheletro molecolare. Per questo questa regione può essere chiamata fingerprint poiché ogni molecola ha un'intensità di vibrazione e di trasmissione caratteristica.

Come possiamo vedere nella figura sottostante possiamo andare a dividere anche la regione dei gruppi funzionali in diverse zone che si caratterizzano per la presenza di gruppi o legami: le varie regioni sono schematizzate nella **figura 3.10**.

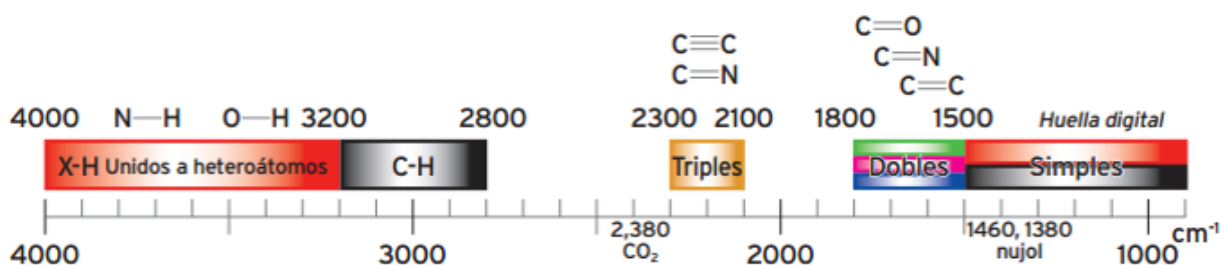


Figura 3.10: Regioni caratteristiche dello spettro FT-IR

Nella regione al di sopra di valori quali 3200 [cm⁻¹] si possono apprezzare i segnali corrispondenti ai legami X-H cioè tutti i gruppi funzionali composti da due atomi con un atomo di idrogeno. Ad esempio, la zona intorno a valori di lunghezza d'onda di 3400 [cm⁻¹] sono i segnali che competono al legame O-H, che solitamente si presenta negli spettri per la presenza di H₂O sotto forma di umidità.

Nel range da 3200 [cm⁻¹] a 2800 [cm⁻¹] possiamo individuare i segnali che appartengono al legame C-H con le sue forme di stretching e deformazione. Infine, i legami tripli e legami doppi sono individuati rispettivamente nei range 2300-2100 e 1800-1500 [cm⁻¹].^[22]

3.6 RAMAN SPECTROSCOPY

La spettroscopia Raman è largamente utilizzata nello studio di materiali che siano allo stato solido, liquido o aeriforme. Questa tecnica non è distruttiva e anzi ci si serve anche per valutare

l'evoluzione di determinati processi come reazioni o adsorbimenti. Il campione che viene sottoposto al test non ha deformazioni o deviazione delle proprie caratteristiche, inoltre l'analisi risulta essere veloce, senza bisogno di lunghe preparazioni ed efficace. Per effettuare questa analisi si utilizza un obiettivo 5x di Renishaw InVia Reflex.

3.6.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO

La tecnica Raman si basa sulla diffusione anelastica di una radiazione elettromagnetica monocromatica in questo caso emessa da una sorgente laser. La radiazione incidente sul materiale induce sulle molecole colpite un dipolo elettrico oscillante che risulta essere il responsabile della diffusione della radiazione. Attraverso l'analisi della radiazione diffusa si possono differire vari componenti con diverse energie.

In parole più semplici una radiazione colpisce un materiale e da quel sistema possono fuoriuscire tre radiazioni. La prima è una radiazione diffusa che ha la stessa identica energia della radiazione entrante, quindi ha solo una deviazione della sua direzione. La seconda che ha attraversato il campione senza aver subito né una dispersione di energia né un cambio di direzione. La terza che subisce sia un cambio di direzione sia una dispersione a livello energetico.

All'interno dello spettro si ritroveranno quindi tre livelli di energia differenti, il primo deriva dal fenomeno di diffusione elastico o di non diffusione, e gli altri due derivanti da fenomeni di diffusione anelastica. ^[23]

Le principali componenti, rappresentate in **figura 3.11** risultano essere:

- componente Rayleigh: rappresenta la maggior parte della radiazione diffusa e proviene da un fenomeno di diffusione elastico per cui l'energia uscente dal sistema è pari all'energia entrante, si deduce perciò che non avviene alcuno scambio di energia. Il legame su cui la radiazione incide se si trova ad uno stato fondamentale o eccitato viene sovraeccitata per poi tornare allo stato precedente;
- componente Stokes: rappresenta uno dei due segnali derivanti da un fenomeno di diffusione anelastico, questo porta quindi la radiazione uscente dal sistema ad avere una energia totale minore e anche una deviazione di direzione del fascio. In questo caso la componente di Stokes deriva da una radiazione che incide con un legame allo stato fondamentale, il quale assorbe l'energia necessaria per arrivare ad un livello energetico superiore dall'energia della radiazione e quindi non torna ad essere nel suo stato fondamentale ma rimane in una condizione eccitata.
- componente Anti-Stokes: come la componente di Stokes deriva da un fenomeno di diffusione anelastico che però si comporta nel modo inverso. La radiazione colpisce un legame già inizialmente eccitato che, dopo essere stato super eccitato dalla radiazione,

quando emette rientra ad un livello energetico allo stato fondamentale. Quindi il significato fisico è quello che questo elettrone cede una parte della sua energia, che equivale al suo livello di eccitamento, per regredire al livello energetico fondamentale: la radiazione uscente ha più energia rispetto a quella entrante. [24]

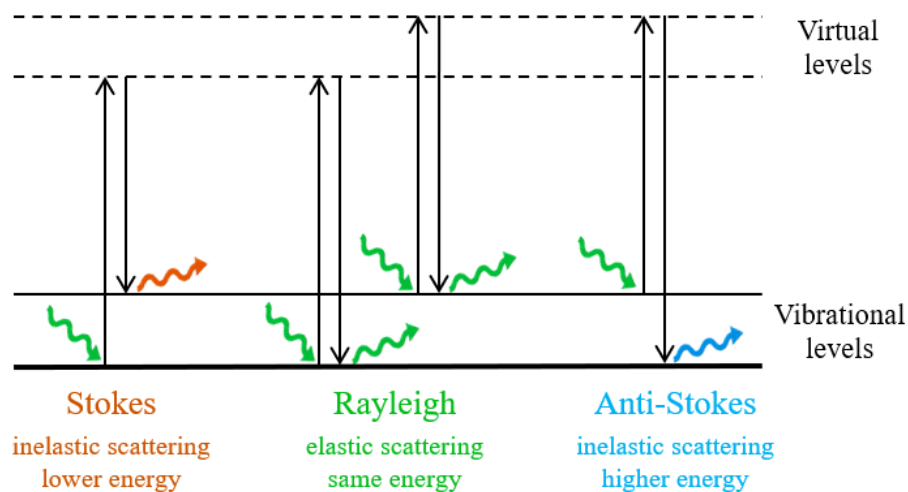


Figura 3.11: Componenti e segnali che caratterizzano uno spettro Raman

3.6.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

La spettroscopia Raman ha come risultato uno spettro Raman (**figura 3.12**) che ci indica i vari segnali e le varie intensità.

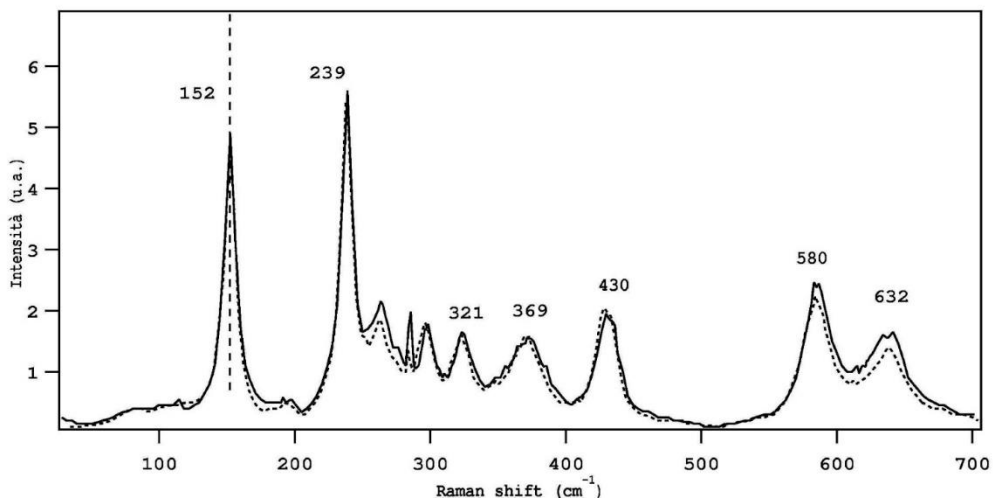


Figura 3.12: Esempio di spettro Raman

Lo spettro viene graficato mettendo in funzione l'intensità dei segnali che quindi fisicamente prendono il valore del numero di fotoni captati in uscita dal materiale, con i livelli vibrazionali e le differenze energetiche che ci sono tra di essi rappresentandoli però in Raman shift cioè lunghezze d'onda in $[\text{cm}^{-1}]$, questo perché esiste una proporzionalità diretta tra l'energia e l'inverso della lunghezza d'onda.

Lo spettro Raman si rappresenta con un'ampiezza elevata, cioè ha un range di funzionalità che varia da un limite inferiore di Raman shift di poche decine di $[\text{cm}^{-1}]$ fino ad arrivare a valori superiori di $3500 [\text{cm}^{-1}]$. Attraverso questo ampio spettro si possono raccogliere la quasi totalità dei segnali derivanti dalle vibrazioni molecolari fondamentali.

3.7 OSSIDAZIONE CATALITICA

La prova di ossidazione catalitica si va a strutturare in un riscaldamento all'interno di un forno dotato di resistenze elettriche che vanno a modulare l'aumento di temperatura secondo le esigenze richieste da un controllore. Si insuffla all'interno del campione una corrente simile all'aria che attraversa il mix di composti in cui avviene la reazione per poi uscire dal sistema. La corrente uscente viene poi analizzata con analizzatori specifici di gas che vanno a captare i ppm e le percentuali del flusso. I gas che vengono analizzati sono CO e CO₂.

Il campione viene preparato con particolato carbonioso, silice e catalizzatore scelto rispettivamente con grammature quali 5, 150 e 45 milligrammi. Le pesate vengono effettuate attraverso una bilancia da laboratorio con una sensibilità di un decimo di milligrammo.

L'intero campione ha quindi un peso netto di 200 milligrammi, e viene miscelato attraverso due preparazioni:

- **LOOSE CONTACT:** il mix di composti viene miscelato all'interno di un supporto con un cucchiaino da laboratorio per circa due minuti così da creare un blando contatto tra le interfacce per andare a simulare quella che potrebbe essere una situazione realistica all'interno di un filtro antiparticolato.
- **TIGHT CONTACT:** i composti si inseriscono in un macinatore a sfere (ball mill). Il ball mill si compone di un recipiente in cui vengono inserite delle piccole sfere. Il recipiente viene collegato ad una macchina che ad una frequenza di 290 giri al minuto fa dei movimenti circolari creando dei piccoli cerchi. Questo causa il movimento delle sfere

all'interno che vanno a smuovere il composto che si deteriora e si divide in grani più piccoli. Questa tecnica va ad aumentare la superficie di contatto tra particolato e catalizzatore. Ci si avvicina quindi ad un test ideale che vada a fornire un test sperimentale che rispecchi le vere proprietà intrinseche dei materiali in esame. Si utilizza questo metodo per una durata di 15 minuti circa.

Utilizziamo queste proporzioni di peso per fare in modo che il catalizzatore sia in eccesso rispetto al particolato così da creare una reazione nella quale tutta la quantità di particolato sia catalizzato e quindi con una reazione accelerata.

Il campione viene poi inserito in un reattore a flusso costante dato da un tubicino di quarzo a forma di U di diametro di circa mezzo centimetro. Si inserisce della lana di quarzo che va a fungere da supporto su cui adagiare il campione che va a formare un letto compatto di una determinata altezza a seconda del catalizzatore e del particolato utilizzato. Per valutare la temperatura sul letto si inserisce una termocoppia che con una sonda si avvicina fino ad 1 millimetro dal letto catalitico.

Il reattore viene poi posizionato all'interno del forno che andrà a controllare la temperatura di reazione. Successivamente si collega il reattore a due tubazioni polimeriche che sono l'inlet e l'outlet del flusso di gas che verrà immesso ed emesso dal reattore.

Il flusso entrante durante la reazione è una miscela di azoto e ossigeno rispettivamente in percentuali di volume di 90% e 10%. La portata in ingresso è pari a 100 millilitri al minuto ma non va insufflata subito la portata con la composizione finale. Infatti si effettua una preparazione sul campione che consiste in una "inertizzazione" cioè in entrata si immette una corrente di azoto puro mantenendo la temperatura a circa 90 gradi Celsius. Questa condizione viene mantenuta per circa 30 minuti per poi cambiare la composizione verso quella finale cioè 10 millilitri al minuto di ossigeno e 90 millilitri al minuto di azoto. Questa composizione verrà mantenuta per tutta la durata del test.

Da questo punto in poi l'unica variabile che si andrà a variare sarà la temperatura all'interno del forno. In questa fase manteniamo ancora per 10 minuti la temperatura costante a 90 gradi Celsius in modo che i controllori di portata e la portata stessa si stabilizzano sui valori corretti e contemporaneamente il grado di umidità sia ridotto al minimo. Non si porta la temperatura oltre i 100 gradi Celsius, che sembrerebbe la soluzione più semplice per eliminare completamente l'umidità, per non innescare nessuna reazione di ossidazione dal momento che alcuni particolati risultino particolarmente attivi fin da queste temperature. Sapendo ciò non si va ad inficiare il test ma ci si accontenta di un grado di umidità leggermente più elevato sapendo che questo non va ad alterare la reazione che si va a testare.

Dopo queste preparazioni e precauzioni si può iniziare con il test di ossidazione catalitica aumentando la temperatura con un aumento di 5 gradi Celsius al minuto fino al raggiungimento o

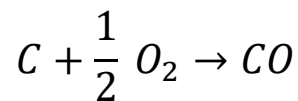
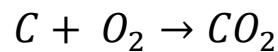
degli 800 gradi Celsius, limite massimo strumentale dato dal forno, oppure fino alla fine della reazione valutata dai valori di CO e CO₂ in uscita.

3.7.1 PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO

Il principio alla base di questi test di ossidazione è quello di andare ad attivare le reazioni di ossidazione del carbonio andando ad avere una selettività maggiore per la conversione verso la CO₂.

Infatti le seguenti reazioni sono antagoniste e si sviluppano con livelli differenti di selettività a seconda del catalizzatore che si va ad utilizzare.

Le reazioni risultano essere:



Possono avvenire all'interno del sistema, soprattutto in sistemi reali non controllati, reazioni di produzione di NO_x che quindi concorrono con l'utilizzo dell'ossigeno disponibile all'interno del sito di reazione.

Il nostro obiettivo è quello di rendere la maggior selettività verso la produzione di CO₂ a scapito della generazione di CO, essendo quello molto inquinante e tossico.

Andando quindi a portare in ingresso una corrente con la presenza di ossigeno controllata e in concomitanza aumentando la temperatura del sistema si inducono le reazioni e si analizza il risultato in uscita.

3.7.2 RAPPRESENTAZIONE DEI DATI

I dati raccolti vengono poi esportati su un PC in formato Excel sotto forma di colonne di dati acquisiti ad intervalli temporali di dieci secondi. I dati rappresentano le concentrazioni in ppm e in percentuale di CO, CO₂ e NO oltre ai valori di temperatura. La produzione di NO in questo sistema controllato risulta essere trascurabile ai fini del nostro studio per cui si elaborano i dati di CO e CO₂. L'elaborazione dei dati consiste come prima operazione nell'andare a sottrarre il ritardo dell'analizzatore rispetto alla misura della temperatura poiché la sonda per la misura della temperatura risulta essere nel sito della reazione, mentre l'analizzatore è al di fuori del sito perciò

l'outlet deve percorrere uno spazio che corrisponde a circa 30 secondi di tempo per effettuare l'analisi della composizione del gas in uscita. In secondo luogo, si va a graficare l'andamento di temperatura (che risulta essere una rampa lineare in tutti i test), e i ppm di CO e CO₂. Si va poi ad elaborare i dati di CO e CO₂ per ottenere dapprima una somma di CO_x che andrà poi a esserci utile per i valori di conversione del soot e il grafico dedicato.

L'ultima elaborazione dei dati consiste nel normalizzare tutti i dati per renderli confrontabili da test a test, inoltre si vanno ad individuare le temperature T10, T50 e T90 che corrispondono ai valori di temperatura per cui la conversione ha raggiunto rispettivamente il 10, 50 e 90% di conversione totale.

CAPITOLO 4 - RISULTATI

In questo capitolo si andranno a presentare i risultati ottenuti da test sperimentali descritti nel capitolo precedente. I risultati verranno suddivisi in catalizzatori, particolato carbonioso e infine i risultati delle prove catalitiche.

4.1 CATALIZZATORI

4.1.1 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

Con le immagini SEM si possono visualizzare ingrandimenti per cui si osservano le conformazioni dei catalizzatori analizzati. Attraverso vari ingrandimenti che variano da 1K X fino ad arrivare a 500K X si visualizzano aspetti della struttura cristallina difficili da osservare attraverso altre analisi.

Nella **figura 4.1** si possono osservare i tre diversi catalizzatori ad ingrandimenti di 50K X e nella seconda riga a 250K X.

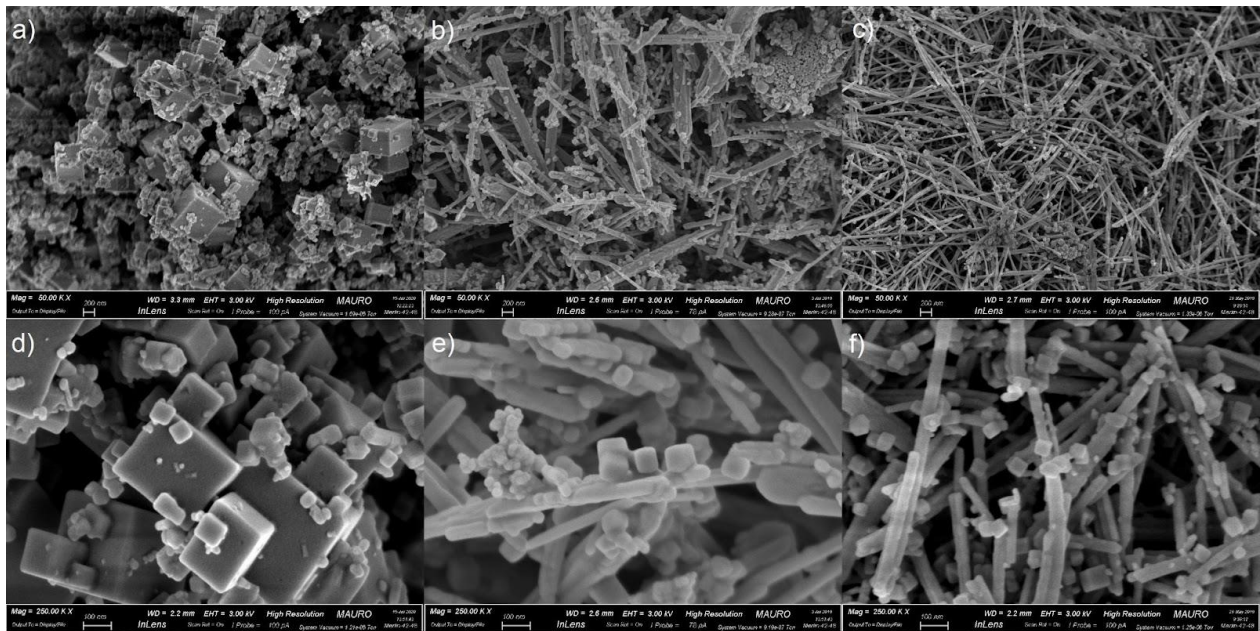


Figura 4.1: immagini SEM a varie risoluzioni: a) CeO₂ 50K X; b) Ce₅₀Pr₅₀ 50K X; c) Ce₅₀La₅₀ 50K X; d) CeO₂ 250K X; e) Ce₅₀Pr₅₀ 250K X; f) Ce₅₀La₅₀ 250K X

Come si osserva dalle immagini ci sono differenze di conformazione tra i catalizzatori analizzati. Sicuramente il doping di praseodimio e lantanio porta ad una morfologia differente andando a

differenziare la direzione di crescita del reticolo cristallino e quindi la forma che va a crearsi. Come si può notare dalle figure a) e d) si osserva la struttura di ceria pura che risulta crescere come dei cubi uno legato all'altro, più o meno grandi. Quando poi si va ad inserire un dopante all'interno del campione di ceria pura si ottengono dei "rods" ovvero queste strutture di forma allungata. Continuano ad esistere le strutture cubiche che si possono osservare in modo più semplice negli ingrandimenti di figura e) e f), queste strutture tuttavia risultano essere molto più limitate in dimensione in quanto l'accrescimento con un dopante risulta essere ostacolato. Sicuramente nel catalizzatore a base di ceria lantanio si ha la differenza più netta di struttura dove i rods hanno una struttura totalmente differente, quasi cilindrica, mentre nella ceria praseodimio si può notare come i rods sembrano avere comunque una forma prismatica quindi come dei rettangoli allungati.

4.1.2 NITROGEN PHYSISORPTION (BET)

L'analisi BET serve per valutare la porosità e l'area superficiale specifica del materiale analizzato. I catalizzatori di ceria ottenuti mediante la tecnica di sintesi qui utilizzata non sono particolarmente porosi né hanno aree superficiali molto estese ma le differenze tra di essi possono essere d'interesse per valutazioni postume alle prove di ossidazione catalitica.

Nella **tabella 4.1** si apprezzano i risultati dell'analisi BET sui catalizzatori analizzati.

	CeO ₂	Ce50Pr50	Ce50La50
Area superficiale [m ² /g]	6	8	11

Tabella 4.1: area superficiale di ceria pura, ceria praseodimio, ceria lantanio

4.1.3 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

L'analisi XRD valuta le fasi presenti e la struttura cristallina dei campioni analizzati andandone a studiare e quantificare i valori di dimensione della singola cella cristallina e del cristallo generato dalle singole celle con lo stesso orientamento. Questi valori possono essere elaborati tramite un unico test XRD del campione, che sviluppa dei diffrattogrammi da cui si possono ricavare importanti informazioni.

In questo paragrafo andremo ad analizzare un catalizzatore alla volta portando alla luce i valori di dimensione caratteristici.

Si parte dal catalizzatore a base di ceria pura il quale lo spettro viene raffigurato in **figura 4.2** seguente.

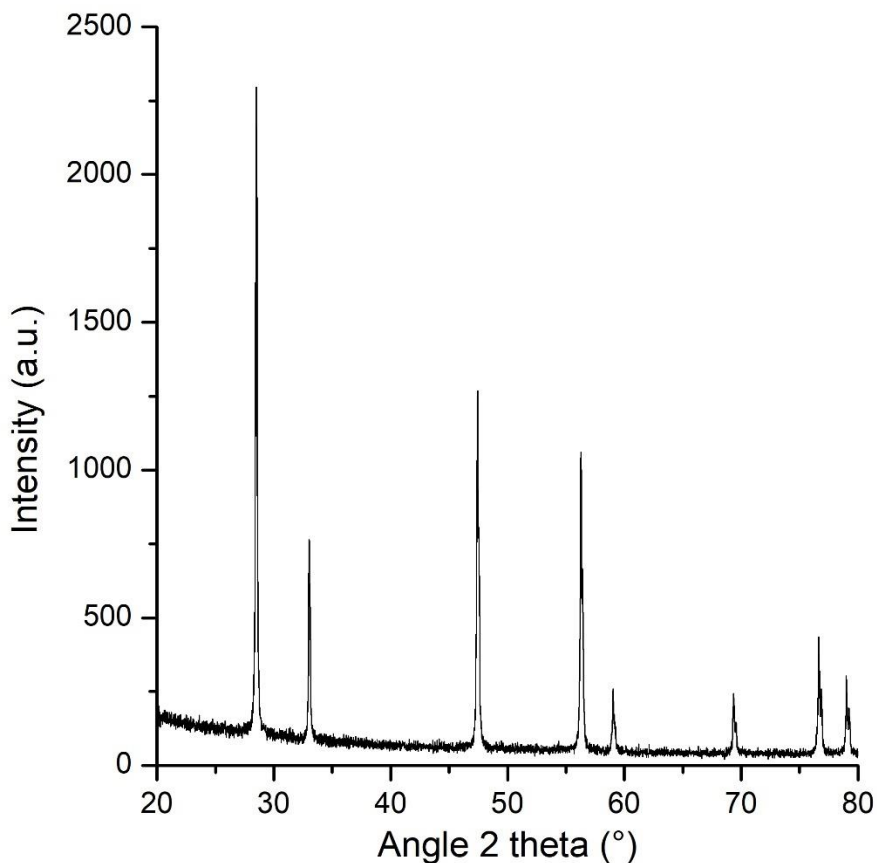


Figura 4.2: spettro XRD del campione di catalizzatore a base di ceria pura

La ceria nello spettro XRD ha questi otto picchi che si osservano in figura XX che sono caratteristici e ritroveremo anche negli altri catalizzatori. Attraverso un'elaborazione dei dati raccolti si arriva al risultato di dimensione di singola cella cristallina (a) che risulta essere pari a 5,412 Angstrom ovvero 10^{-10} metri. Il reticolo cristallino è composto da queste singole celle cubiche a facce centrate con dimensione caratteristica a e si uniscono tra loro espandendosi creando dei cristalliti. La dimensione di questi cristalliti è la dimensione che corrisponde a tutte queste celle singole unite con lo stesso orientamento. Nel caso di questo catalizzatore a base di ceria pura il valore di questa dimensione vale in media 169 nm. Questo valore ci indica come il reticolo cristallino che va a creare il cristallo singolo venga costituito da una moltitudine di celle singole.

Si procede ora verso il catalizzatore a base di ceria praseodimio nel quale si apprezzeranno le differenze dalla ceria pura. Lo spettro si osserva in **figura 4.3**.

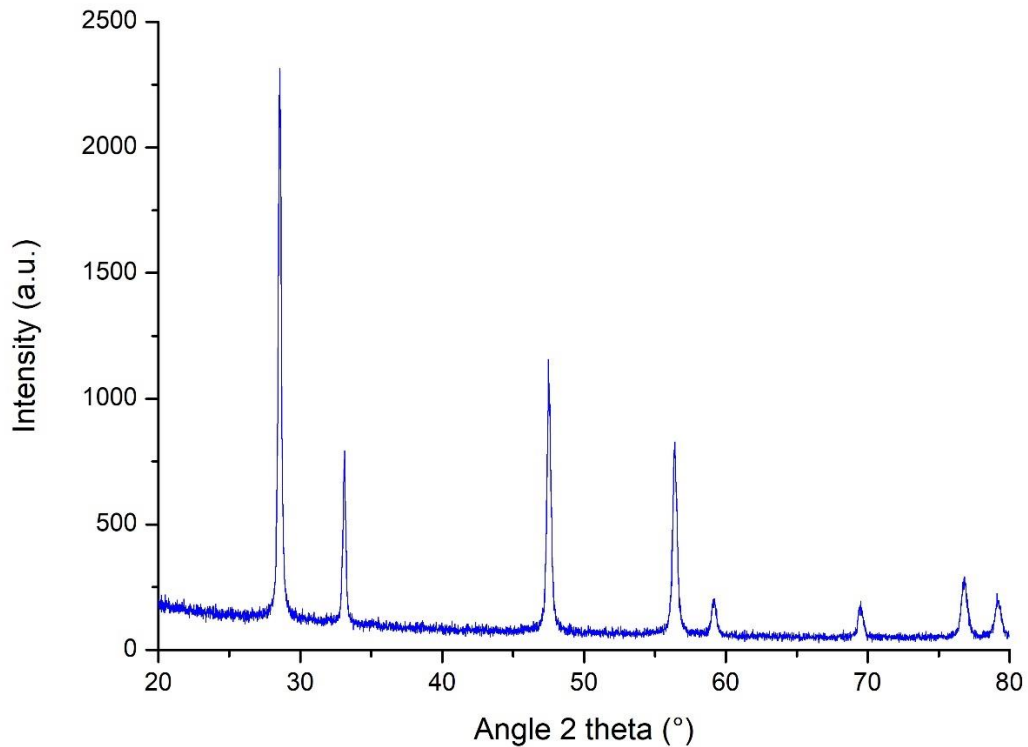


Figura 4.3: spettro XRD del campione del catalizzatore a base di ceria praseodimio

Si osservano gli stessi otto picchi osservati precedentemente nel campione a base di ceria pura. Questo perché il reticolo cristallino ha la stessa natura di quella precedente cioè celle cubiche a facce centrate in cui il praseodimio va a sostituire degli atomi di ceria creando all'interno del reticolo alcuni difetti estrinseci. L'atomo di praseodimio può avere due differenti stati di ossidazioni 3+ e 4+ esattamente come il cerio. La dimensione di questi atomi è molto simile ma in ordine crescente di dimensione si avrà il praseodimio 4+, il cerio 4+, il praseodimio 3+ e il cerio 3+. Questo porta che se i difetti estrinseci fossero creati da atomi con lo stesso stato di ossidazione avremmo una contrazione della faccia cubica. Esistono anche fenomeni però in cui si ha che il praseodimio 3+ venga sostituito con cerio 4+ che avendo una dimensione maggiore vada a rendere la cella più grande. I valori che si rilevano di dimensione di singola cella a risulta essere 5,406 Angstrom quindi minore del valore di singola cella di ceria pura. Si osserva quindi un fenomeno di contrazione in seguito ad una sostituzione di cerio con praseodimio. Il cristallo però risente molto del doping all'interno del reticolo cristallino, infatti i valori di dimensione dei cristalliti è molto inferiore e si misura in 50 nm. Se si immettono “dopanti” all'interno del cerio puro si ostacola la crescita del reticolo e la formazione di grandi cristalli.

L'ultimo catalizzatore da analizzare è quello a base di ceria lantanio, si osserva lo spettro in **figura 4.4**.

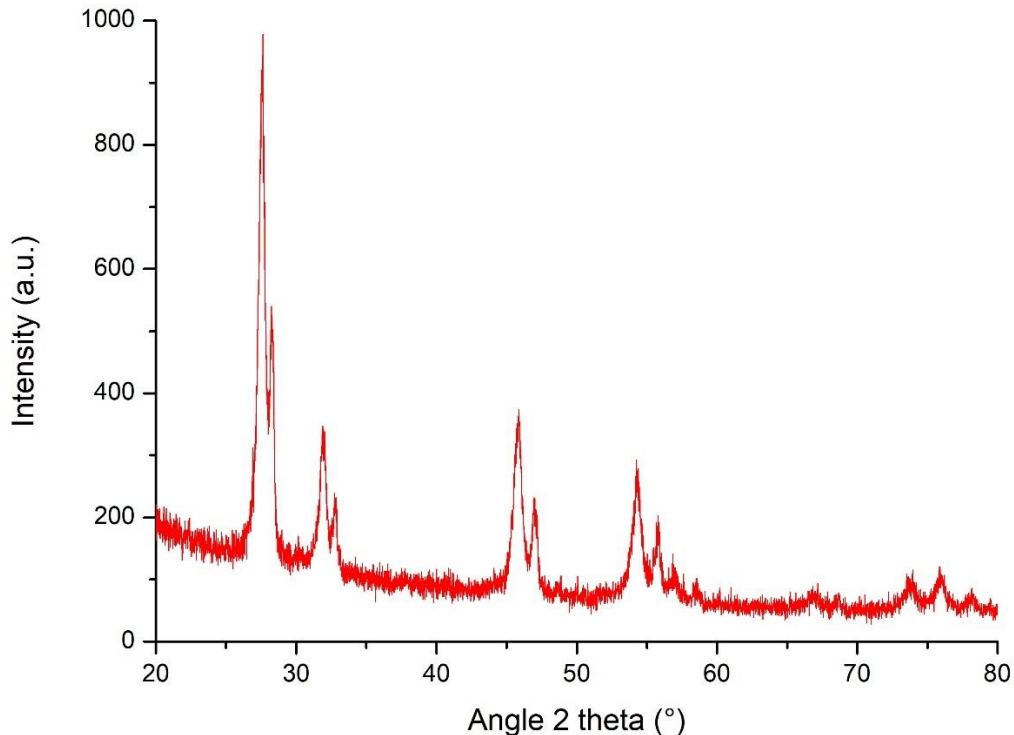


Figura 4.4: spettro XRD del campione del catalizzatore a base di ceria lantanio

Si osserva fin da subito il rumore all'interno di questo spettro con molte più interferenze rispetto a quelli precedenti, inoltre si osserva il fatto che ognuno degli otto picchi caratteristici è accompagnato da un altro picco "gemello". Si possono infatti individuare due set di picchi da otto che tratteremo separatamente, questo perché i picchi a destra, quelli più piccoli, sono dati dall'analisi dei cubi mentre i picchi di sinistra dai rods. La ceria lantanio, come visto in precedenza dalle immagini SEM ha una doppia natura: la prima di creare dei cubi simil ceria pura e la seconda che quella di creare dei rods (aste, canne).

Per valutare la dimensione della cella singola si ricorda che il lantanio con stato di ossidazione unico 3+ si sostituisce al cerio all'interno del reticolo ingrossando la cella avendo una dimensione caratteristica maggiore sia al cerio 3+ sia al cerio 4+.

Il primo set di picchi a sinistra, ovvero quello assimilabile ai rods, risulta avere una dimensione caratteristica (a) di cella singola pari a 5,593 Angstrom. Il set di destra assimilabile ai cubi ha una

dimensione caratteristica minore di quella dei rods ma maggiore della ceria pura con un valore di a di 5,462 Angstrom.

Nello stesso modo del cerio praseodimio precedente la crescita cristallina è molto ostacolata da queste sostituzioni all'interno del reticolo, infatti si rilevano valori di cristalli per i picchi di destra che equivalgono a 15 nm mentre per il set di picchi di destra pari a 32 nm.

4.1.4 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

L'analisi XPS permette di analizzare la superficie di un materiale, andando ad indagare lo stato di ossidazione degli elementi presenti ed il loro intorno chimico. In questo paragrafo si andrà ad analizzare i risultati dell'analisi XPS effettuato sui tre diversi catalizzatori presenti in questa trattazione.

Per ogni catalizzatore si può valutare lo stato dell'ossigeno, lo stato della ceria. Si può analizzare inoltre l'ossidazione del praseodimio all'interno del catalizzatore di ceria-praseodimio, mentre per quanto riguarda il lantanio lo stato di ossidazione risulta essere univoco con stato 3+, perciò è superfluo fare un'analisi su di esso.

Nella **figura 4.5** si osserva un tipico spettro XPS che riguarda la risoluzione dell'orbitale 1s dell'ossigeno che può trovarsi sotto forma di ossigeno beta, ovvero l'ossigeno di reticolo, o in qualità di ossigeno alfa che rappresenta l'ossigeno presente all'interno del materiale ma estraneo al reticolo, ossia ossigeno che ricopre la superficie (ad esempio gruppi OH, carbonati)

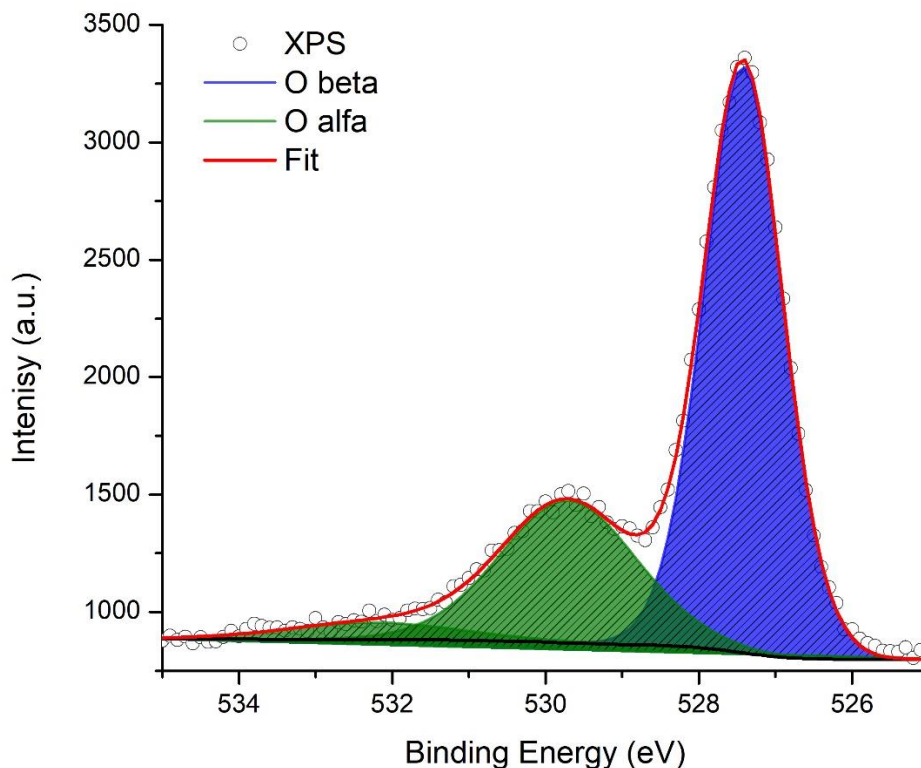


Figura 4.5: spettro XPS raffigurante ossigeno alfa e beta nella ceria pura

Si prende come esemplificazione dei risultati raccolti lo spettro derivante dalla ceria pura. I grafici che si vanno a generare sono infatti molto simili tra di loro ma cambiano solo le proporzioni e i valori tra le curve verdi e quelle blu. La curva blu va a rappresentare la presenza di ossigeno beta ovvero di reticolo, mentre le curve verdi sono due e danno come contributo il picco di sinistra che va a rappresentare la presenza e il contributo nello spettro dell'ossigeno alfa che si ricorda essere l'ossigeno non presente nel reticolo.

Le proporzioni e i valori nei vari catalizzatori variano e sono differenti:

- ceria pura: si osserva una prevalenza di ossigeno alfa che prevarica sull'ossigeno beta, a livello quantitativo si ha il 67,66% di ossigeno alfa contro i 32,34% di ossigeno beta;
- ceria lantanio: molto assimilabile alla ceria pura in quanto si rileva una presenza di ossigeno beta pari al 32,66% contro l'ossigeno alfa presente al 67,34%;
- ceria praseodimio: l'unico catalizzatore che si differenzia in quanto si rilevano valori maggiori per quanto riguarda l'ossigeno alfa di 88,99% e di ossigeno beta pari a 11,01%.

Nella **figura 4.6** seguente si può invece valutare lo stato di ossidazione dell'elemento cerio (tramite lo spettro dell'orbitale 3d), che può trovarsi in uno stato di ossidazione 3+ oppure 4+.

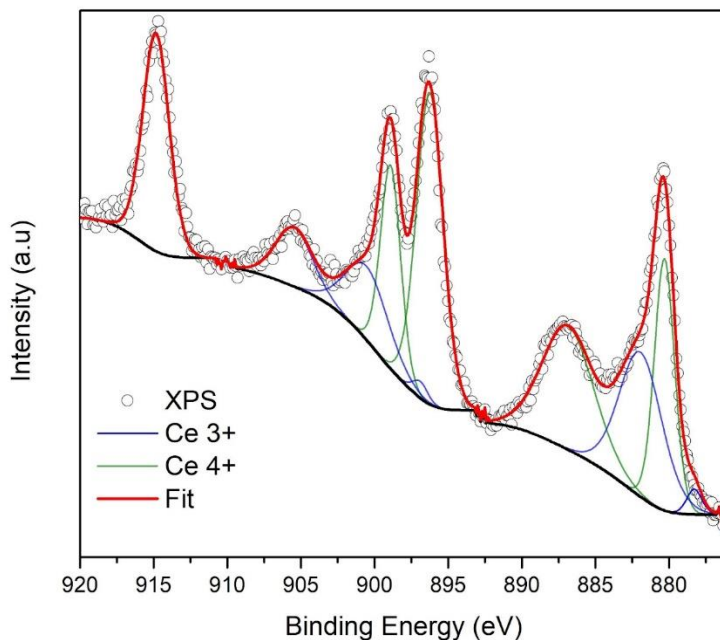


Figura 4.6: spettro XPS dell'orbitale 3d del cerio nel campione di catalizzatore di ceria pura. La deconvoluzione permette di indagare i differenti stati di ossidazione del cerio.

Anche in questo caso i grafici sono assimilabili nelle forme e nei picchi che si spiegano di seguito. La deconvoluzione dello spettro XPS è formata da 10 picchi che si dividono in 6 segnali derivanti dal cerio con stato di ossidazione 4+, in verde, e 4 segnali derivanti dalla ceria 3+ in blu.

Quello che si osserva a livello quantitativo risulta essere presente un'abbondanza di ceria 4+ in tutti i catalizzatori con differenze a livello particolare: per la ceria pura risulta un'abbondanza di Ce 4+ del 76,03% contro i 23,97% della Ce3+, nella ceria lantanio valori molto simili sono rilevati dallo strumento con un valore di ceria 3+ di 25,33% in opposizione alla Ce 4+ con il 74,67%, infine si rilevano valori di ceria 4+ di 80,74% e di ceria 3+ di 19,26% per la ceria praseodimio.

In ultima analisi si è analizzato il campione di ceria praseodimio nella risoluzione di spettro che rileva la differenza dello stato di ossidazione del praseodimio 3+ o 4+. Si apprezza lo spettro nella **figura 4.7** seguente.

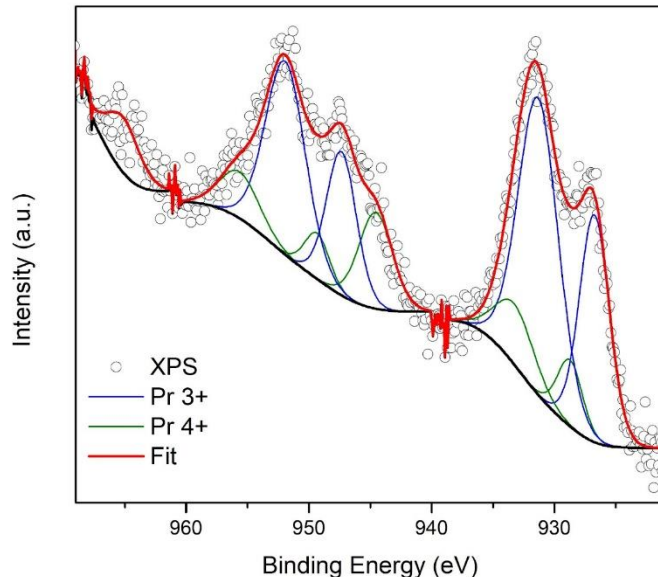


Figura 4.7: spettro XPS del campione di ceria praseodimio nel range dello spettro in cui si osservano gli stati di ossidazione del praseodimio (orbitale 3d del Pr)

Nello spettro si raffigura la presenza di praseodimio 3+ e 4+ nello spettro orbitale di riferimento 3d. Quello che si è effettuato è una deconvoluzione dello spettro in 10 picchi divisi in 6 picchi per praseodimio 4+ e 4 picchi per praseodimio 3+. Il calcolo dell'area sottostante a questi picchi porta al risultato che indica un'abbondanza all'interno del campione di praseodimio 3+ del 71,79%, il praseodimio 4+ è presente in un valore di 28,21% secondo la stima dello spettro XPS.

Si riportano i risultati dell'analisi tramite spettro XPS nella **tabella 4.2** sottostante.

	O alfa	O beta	Ce 3+	Ce 4+	Pr 3+	Pr4+
CeO2 [%]	67,66	32,34	23,97	76,03	-	-
Ce50Pr50 [%]	88,99	11,01	19,26	80,74	71,79	28,21
Ce50La50 [%]	67,34	32,66	25,33	74,67	-	-

Tabella 4.2: risultati riassuntivi della presenza degli stati ossidativi all'interno dei campioni studiati

4.1.5 RAMAN SPECTROSCOPY

L'analisi Raman si articola nello studio del caratteristico spettro Raman che va ad analizzare i vari segnali derivanti da tipi di difetti differenti.

Lo spettro dei catalizzatori a base ceria si divide in due picchi caratteristici che vengono individuati come picco F_{2g} e picco D. Il picco F_{2g} è il segnale derivante dal reticolo di ceria standard mentre il picco D è il segnale derivante dai difetti che possono essere diversificati in tre contributi come possiamo osservare in **figura 4.8**.

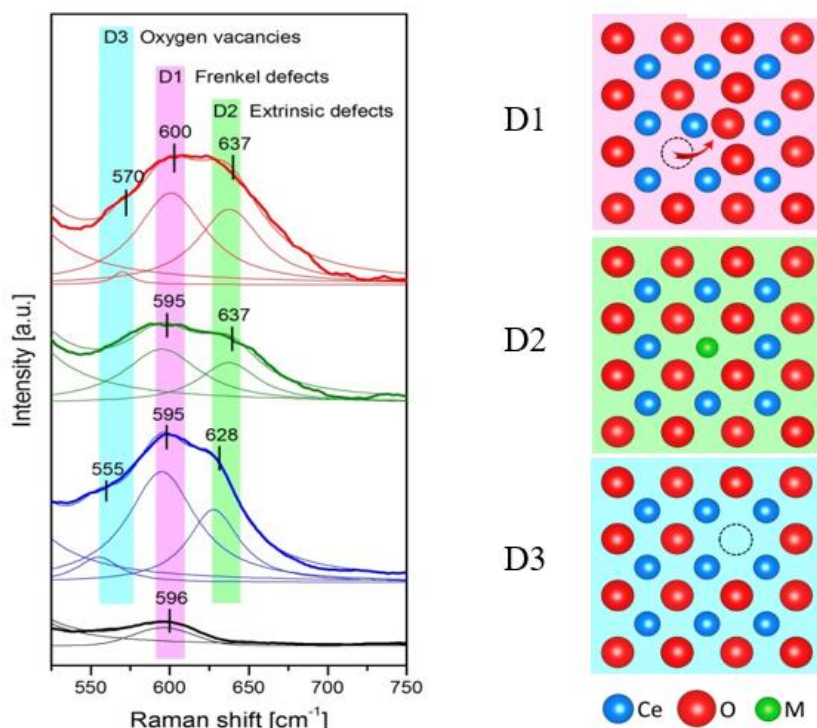


Figura 4.8: contributi della banda D dei difetti all'interno di uno spettro Raman (l'immagine è stata gentilmente fornita dal Dr. Enrico Sartoretti)

Il primo contributo denominato D1 viene attribuito ai difetti di Frenkel in cui una molecola o uno ione, in questo caso ossigeno, si sposta dalla sua posizione reticolare per andare ad occupare uno spazio interstiziale vuoto. Il contributo D2 attribuito di difetti estrinseci in cui si osserva una sostituzione di un atomo di cerio nella sua posizione reticolare con un atomo esterno. Questo difetto è molto comune nei reticoli “dopati” in cui quindi la ceria è legata a qualche altro elemento, come ad esempio i catalizzatori di questo studio ceria-lantanio e ceria-praseodimio. Il difetto D3 è il difetto reticolare in cui si presenta una vacanza di un atomo di ossigeno.

In **figura 4.9** si possono apprezzare gli spettri dei tre diversi catalizzatori analizzati in questo studio e se ne possono confrontare i difetti. I picchi di sinistra sono i cosiddetti picchi F_{2g} mentre quelli di destra sono i picchi D.

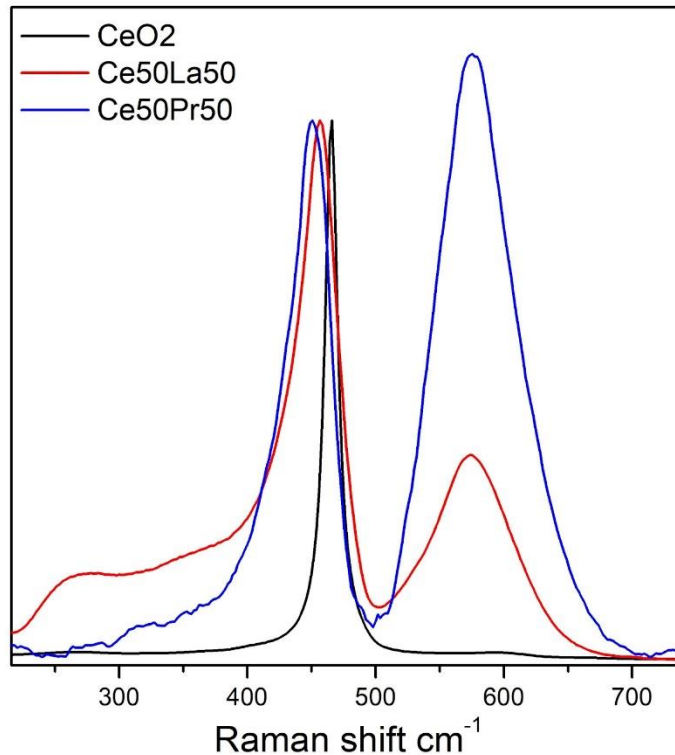


Figura 4.9: ingrandimento spettro Raman sui picchi F2g e D per i catalizzatori ceria pura, ceria-lantanio e ceria-praseodimio

In questi spettri si possono osservare delle differenze sostanziali: la ceria pura presenta in modo trascurabile il contributo del picco dei difetti D mentre il contributo molto forte si può apprezzare negli altri due catalizzatori.

Come si poteva immaginare il reticolo di ceria pura si presenta molto ordinato e in assenza di forti difetti. Per confrontare la ceria lantanio e la ceria praseodimio bisogna però ricordare come alcuni segnali subiscano una risonanza all'interno dello spettro Raman e che vengano quindi sovrastimati. Questa precedente osservazione per dire che la ceria praseodimio in blu potrebbe non avere una quantità di difetti così elevata come si evince dal grafico, ma solo che esista all'interno un legame Raman risonante che va ad aumentare in modo vertiginoso il segnale Raman di alcuni difetti. La risonanza però non va ad eliminare il fatto che i difetti sono presenti: il contributo dei difetti D2, ovvero quello della sostituzione di elementi all'interno del reticolo (difetti estrinseci) è sicuramente il più diffuso all'interno dei catalizzatori ceria-lantanio e ceria-praseodimio.

In **tabella 4.3** si osservano i valori quantitativi del rapporto F_{2g}/D che quindi rappresenta il rapporto tra il reticolo ordinato e i difetti presenti nello stesso.

	D/F2g
CeO2	0,025

Ce50Pr50	0,867
Ce50La50	2,149

Tabella 4.3: valori del rapporto F_{2g} e D

I risultati riportati in tabella ci fanno capire quantitativamente i difetti rispetto alla porzione di reticolo ordinato. Questi valori però possono essere fuorvianti quindi devono essere consultati prendendo prima visione delle considerazioni fatte sopra.

4.2 PARTICOLATO CARBONIOSO

4.2.1 RISULTATI DEI TEST EFFETTUATI DAL KIT

I soot che compongono lo studio di questa tesi sono di quattro tipi e arrivano dal KIT (Karlsruher Institut für Technologie), un istituto tecnologico tedesco. I particolati sono stati inviati presso il Politecnico di Torino con lo scopo di testarli con i catalizzatori sintetizzati a base ceria. I diversi tipi di particolato carbonioso derivano da trattamenti e fonti differenti descritte di seguito.

Il primo tipo di particolato è un carbon black commerciale, ovvero un materiale derivante dal processo di produzione di soot in una fornace. La sua denominazione tecnica è CB-SB250.

Il secondo e terzo tipo di soot sono collegati in quanto derivano dallo stesso processo di deposito carbonioso di una fiamma premiscelata di acetilene (C₂H₂). La fiamma risulta essere una fiamma laminare generata attraverso la combustione di una miscela a bassa pressione formata da ossigeno e acetilene in un rapporto in eccesso pari a 2,7. Il deposito carbonioso viene in seguito catturato da filtri in fibra di quarzo. Il materiale risultante è il secondo tipo di particolato carbonioso indagato in questo studio e ha la denominazione di MFS-C₂H₂ (+PAHs). Dallo stesso soot si effettua un trattamento di estrazione dei composti organici volatili (PAHs) presenti all'interno del materiale. Il processo di estrazione viene effettuato con l'utilizzo di diclorometano (DMC). Il risultato è un particolato carbonioso denominato MFS-C₂H₂ che risulta essere il terzo tipo di soot.

L'ultima tipologia di particolato deriva da una fiamma premiscelata ad alta pressione (3 bar) composta dal 10% di toluene e il restante 90% di ossigeno, iso-ottano e argon. Il sistema di combustione è basato sul sistema McKenna e consiste nella vaporizzazione di una piccola parte di toluene e l'utilizzo dell'iso-ottano come combustibile di reazione. Il materiale uscente dalla reazione viene poi raccolto da un sistema di filtraggio a valle della fiamma, Questo va a generare la quarta tipologia di particolato carbonioso denominata MFS-T10.

L'istituto tecnologico tedesco, KIT, fornisce dei dati derivanti da analisi effettuate sui precedenti particolati che vengono descritte di seguito.

AREA SUPERFICIALE (BET)

I particolati carboniosi si analizzano attraverso un processo di fisisorbimento ad azoto che viene poi convertito in dati di area superficiale dal metodo BET. Attraverso questa analisi si possono indagare i valori di area superficiale di un composto con particolare precisione. Nella **tabella 2.1** si possono osservare i risultati ottenuti dalle prove eseguite sui 4 campioni di soot. Inoltre è possibile specificare il rapporto C/H all'interno del reticolo molecolare analizzato, di cui i risultati sono riportati nella tabella seguente annessi all'area superficiale.

	Area superficiale [m ² /g]	Rapporto C/H
CB-SB250	48	18
MFS-C2H2	96	8
MFS-T10	90	10

Tabella 2.1: area superficiale e rapporto C/H dei particolati carboniosi

La differenza tra MFS-C2H2 e MFS-C2H2 (+PAHs) è trascurabile ed è per questo che non viene inserita in tabella a livello di area superficiale. Si rende noto però che il processo di estrazione della componente organica volatile contribuisce alla perdita di peso di un valore pari al 10,5 %, in modo più esplicito il campione MFS-C2H2 subisce una perdita di peso pari al 10,5% in seguito al processo di estrazione rispetto al materiale originario MFS-C2H2 (+PAHs).

REATTIVITA' E ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

La reattività delle particelle di particolato di tutti i tipi è stata studiata attraverso metodologia TGA (Thermogravymetric analysis) in cui si va ad analizzare come varia la massa del campione a seguito di cambiamenti di temperatura. In particolare, gli esperimenti prodotti dal KIT sono stati condotti su un campione di circa 2 mg e con una temperatura crescente da temperatura ambiente fino al raggiungimento di 1200 K con una rampa di 5 K/min.

Il profilo TGA sperimentale è adattato mediante regressione non lineare utilizzando una procedura di adattamento dei minimi quadrati di Levenberg-Marquardt supponendo una reazione a stadio singolo con dipendenza dalla temperatura. L'equazione che ne risulta è l'**equazione (1)**:

$$\frac{d\alpha}{dT} = -k_{0,ox}^* \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \alpha^{\eta_{ox}} \quad (1)$$

L'equazione (1) indica la velocità di perdita di peso del campione e quindi della reazione di ossidazione in quanto α equivale al residuo cioè massa/massa iniziale, E_A risulta essere l'energia di attivazione necessaria per l'accensione della reazione stessa e il termine η è l'ordine della reazione. Infine troviamo la presenza del termine pre-esponenziale $k_{0,ox}^*$ che contiene i contributi della concentrazione di ossigeno e della velocità di riscaldamento.

In tabella 2.2 si confrontano tutti i risultati numerici dei parametri descritti sopra calcolati tramite integrazione numerica con l'equazione (1) partendo dai risultati sperimentali ottenuti.

	$k_{0,ox}^*$	E_A [kJ/mol]	η_{ox}
CB-SB250	$5 * 10^5$	162	0,6
MFS-C2H2	$3,50 * 10^5$	143	1,0
MFS-T10	$3,75 * 10^5$	147	0,9

Tabella 2.2: Parametri cinetici derivanti da equazione (1).

Confrontando i dati ricavati numericamente nella tabella 2.2 e i profili TPO della figura 2.1 possiamo notare come in accordo con l'energia di attivazione la temperatura di inizio reazione aumenti e conseguentemente la reattività diminuisce. In particolare possiamo notare come il Carbon Black rispetto ai Model Flame Soot sia il meno reattivo avendo il picco di reazione intorno ai 1000 K mentre gli altri all'incirca in egual modo intorno ai 900 K.

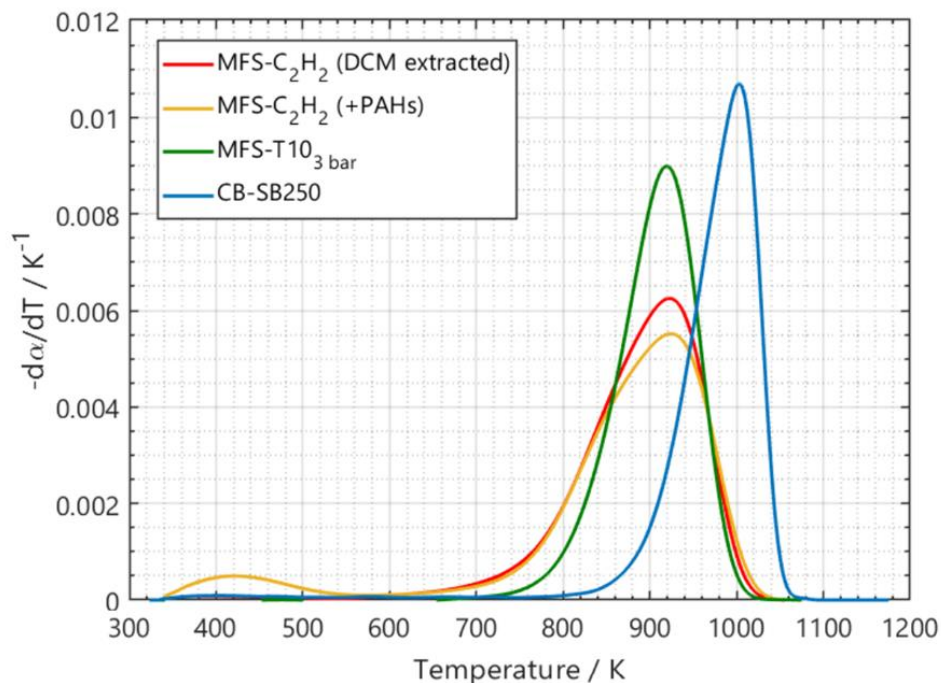


Figura 2.1: profili TPO determinati sperimentalmente (immagine tratta da dati ottenuti dai ricercatori dell'istituto KIT)

Un aspetto importante non ancora evidenziato è la differenza tra i soot MFS-C₂H₂ (+PAHs) e MFS-C₂H₂ che possiamo notare molto bene in **figura 2.2**. Possiamo notare come la parte organica volatile, estratta nel soot MFS-C₂H₂ compaia nel profilo TPO della curva del MFS-C₂H₂ (+PAHs). Nella zona a più bassa temperatura che si pone tra 350 e 550 K si osserva l'evaporazione di questa parte organica volatile. Successivamente, a temperature più elevate, le curve sono sostanzialmente identiche.

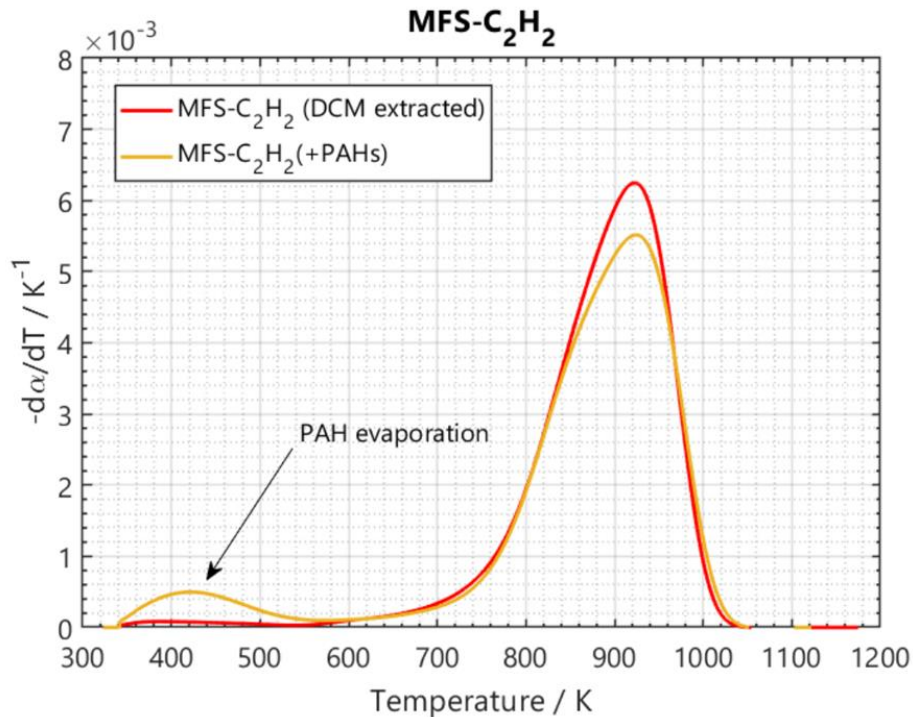


Figura 2.2: profili TPO di MFS-C₂H₂ e MFS-C₂H₂ (+PAHs) (immagine tratta da dati ottenuti dai ricercatori dell'istituto KIT)

STRUTTURA PARTICELLARE

L'analisi della struttura microscopica particellare viene effettuata attraverso lo strumento HTREM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) che permette degli ingrandimenti del campione fino ad oltre 1 milione di volte. Il campione analizzato deve essere preparato all'analisi previa miscelazione con acqua ultra-pura e in seguito agitato con ultrasuoni e dispersi su griglie in rame rivestite in carbonio utilizzando un atomizzatore ad ultrasuoni.

Le distribuzioni delle particelle primarie vengono individuate attraverso l'analisi di immagini scattate tramite HTREM ma scattate a bassa risoluzione, si osserva un esempio di queste immagini in **figura 2.3**.

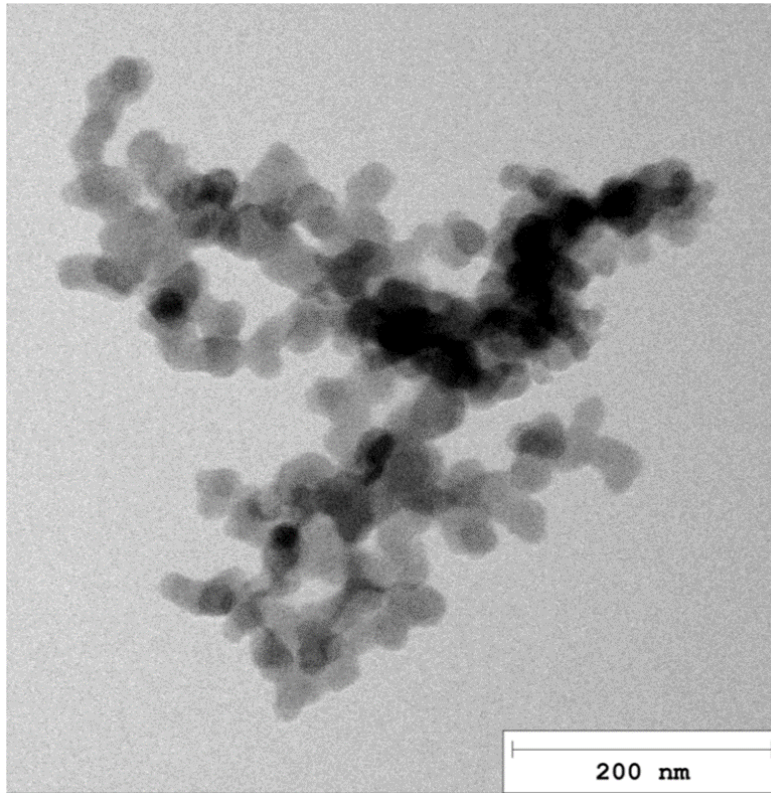


Figura 2.3: immagine HRTEM delle particelle primarie di MFS-T10 (immagine tratta da dati ottenuti dai ricercatori dell'istituto KIT)

Analizzando queste immagini si può andare a stabilire la distribuzione delle particelle primarie. Queste ultime vengono analizzate tramite un algoritmo basato su Circular Hough Transformation che risulta essere un metodo di processazione delle immagini.

Per confrontare le distribuzioni dimensionali le analisi vengono normalizzate attraverso la distribuzione normale dell'**equazione (2)**.

$$P(d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d_p \log(\sigma_g)} \exp\left(\frac{(\ln(d_p) - \ln(CMD))^2}{2(\ln(\sigma_g))^2}\right) \quad (2)$$

dove CMD rappresenta il valore del diametro medio delle particelle mentre σ_g indica il valore della deviazione standard geometrica. Queste due variabili corrispondono ai due momenti della distribuzione.

Assumendo come valore di σ_g una costante uguale a 1,4 e calcolando i valori di CMD in accordo con l'equazione (2) per ogni tipo di soot si trovano i risultati che vengono rappresentati in **tabella 2.3**.

	CMD con $\sigma_g = \text{cost} = 1,4$ [nm]
CB-SB250	40,8
MFS-C2H2	15,8
MFS-T10	22,4

Tabella 2.3: CMD calcolato in accordo con l'equazione (2)

In **figura 2.4** si possono apprezzare le distribuzioni delle particelle primarie all'interno dei differenti soot.

Poiché la frazione organica volatile presente nel soot MFS-C2H2 (+PAHs) non va a influenzare i valori di distribuzione delle particelle primarie, non vengono rappresentati i risultati che sono assimilabili al particolato MFS-C2H2.

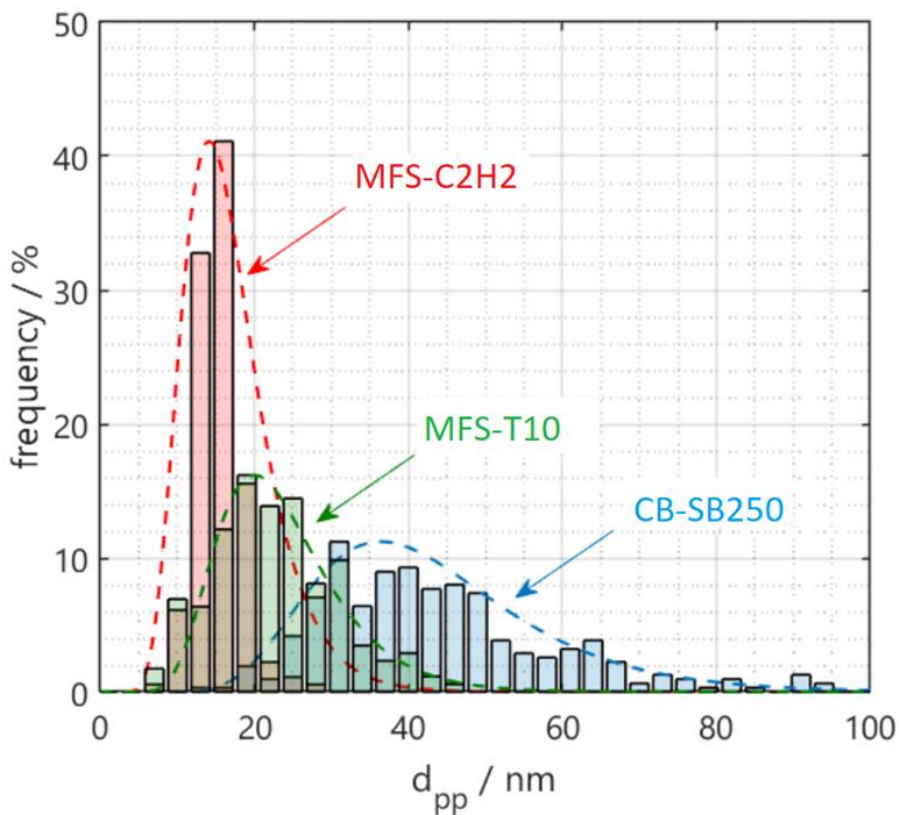


Figura 2.4: distribuzioni particelle primarie nei soot. Le linee tratteggiate corrispondono all'andamento dell'equazione (2) (immagine tratta da dati ottenuti dai ricercatori dell'istituto KIT)

4.2.2 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR)

L'analisi FTIR eseguita sui diversi campioni di soot ci mostra i legami caratteristici all'interno dei vari particolati in cui cerchiamo se ci siano differenze sostanziali tra di essi.

Per effettuare queste analisi il campione necessita una preparazione specifica in cui viene creata una pastiglia pressata di un'area variabile ma all'interno dell'ordine di grandezza dei centimetri quadrati. Il campione viene unito ad una parte di KBr che risulta essere un materiale IR inattivo, cioè trasparente alla tecnologia FTIR.

Dapprima si è cercato l'ottimo dal punto di vista della diluizione di soot in KBr facendo varie analisi che variano da diluizione di 1:50 in peso in cui 1 è il particolato e 50 è il KBr. Si sono andati a studiare valori di 1:75, 1:100 e 1:1000. È stata effettuata questa valutazione su un solo tipo di soot che è stato preso come riferimento quando si sono analizzati gli altri particolati, questo perché la natura dei particolati carboniosi risulta molto simile e quindi la diluizione scelta sarebbe stata ottimale per tutti e quattro.

Si effettua questo studio sul campione di particolato carbonioso MFS-C₂H₂ che porta i seguenti risultati riportati in **figura 4.10**.

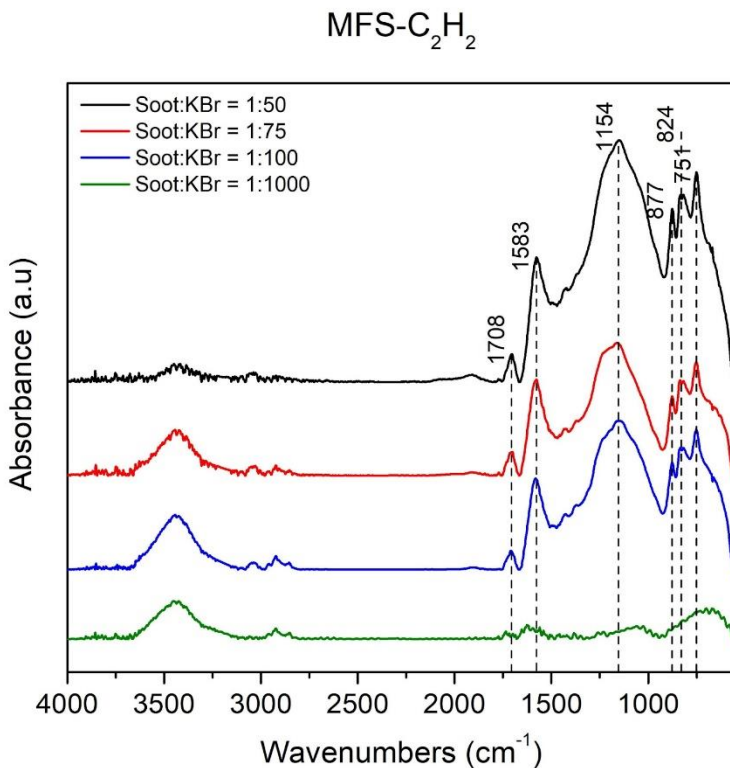


Figura 4.10: spettro FTIR MFS-C₂H₂ a diverse diluizioni di (soot/KBr)

Quello che notiamo è che i risultati più eloquenti dove i picchi vengono sviluppati e visualizzati meglio sono gli spettri centrali del grafico che corrispondono rispettivamente a diluizioni di 1:75 e 1:100. Per evitare di usare troppo KBr che andrebbe sprecato con gli stessi risultati si decide di utilizzare e procedere con tutte le analisi con una diluizione di 1:75.

Il campione, in questo caso in tutti i differenti tipi di soot, attraversa ancora un altro tipo di studio. Il campione viene analizzato in tre stadi successivi intervallati da processi particolari. Il primo stadio consiste nell'analisi del campione allo stato naturale, si effettua poi un trattamento di degas di 30 minuti in cui si crea il vuoto nella camera in cui è posizionato il campione e lo si analizza successivamente. E come ultimo stadio si compie un trattamento termico a 100°C per una durata di 30 minuti, il campione veniva completamente raffreddato per poi essere nuovamente analizzato. I risultati di questi processi si visualizzano in **figura 4.11** sempre per il particolato carbonioso MFS-C2H2.

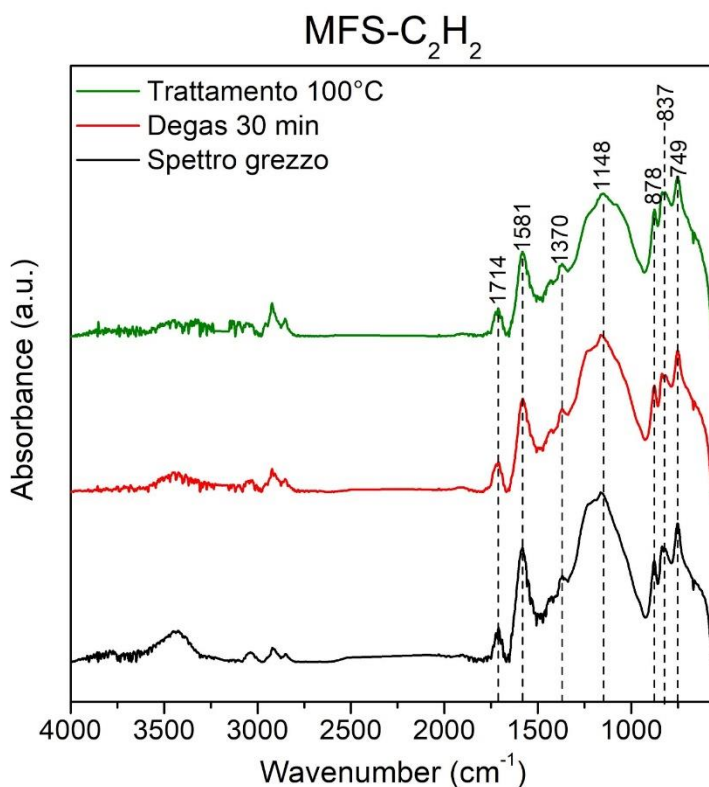


Figura 4.11: spettro FTIR di MFS-C₂H₂ in condizioni di materiale grezzo, materiale in cui è stato compiuto un processo di degas e materiale dopo aver subito un trattamento termico a 100°C

Quello che si può notare da questi tre differenti spettri è che non cambiano i picchi principali dello spettro FTIR e restano allineati senza subire né shift né sproporzioni l'uno con l'altro. La differenza è quella che viene affievolito per poi scomparire il legame caratteristico dell'acqua sotto forma di

umidità presente nella regione a sinistra nella zona di 3400 cm^{-1} . Si ripetono gli stessi trattamenti per ognuno dei differenti particolati carboniosi che danno lo stesso risultato, quindi si decide di confrontare gli spettri.

Gli spettri rappresentati in **figura 4.12** sono gli spettri dei diversi soot in condizioni di diluizione 1:75 e con una pastiglia non trattata.

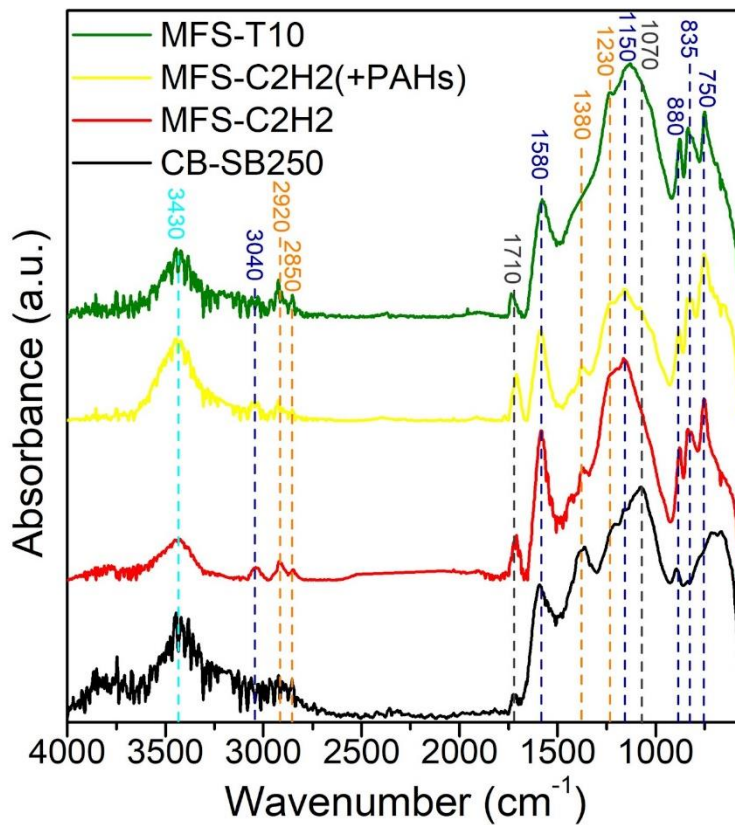


Figura 4.12: spettro FTIR dei differenti particolati carboniosi

Come prima osservazione si può notare come tutti i particolati abbiano gli stessi identici segnali, questo porta a comprendere come i soot siano composti dagli stessi elementi e dagli stessi legami IR attivi. Esistono differenze strutturali all'interno dei vari particolati ma da questo studio dell'analisi FTIR non vengono rilevati.

Si vanno ora ad analizzare i segnali rilevati dallo spettro FTIR:

- il segnale che si osserva ad una wavenumber pari a 3430 cm^{-1} appartiene alla banda in cui si osservano i picchi derivanti dal gruppo ossidrilico O-H derivante in questo caso dalla presenza di acqua all'interno del campione;

- i segnali derivanti dai composti alifatici possono dividersi in gruppi metili e metilenici. I segnali che si osservano derivano dal legame C-H dove si hanno fenomeni di stretching a valori di wavenumber rispettivamente di 2850 e 2920 cm^{-1} , e fenomeni di bending a valori di 1230 e 1380 cm^{-1} .
- sono presenti anche segnali derivanti da composti aromatici, uno derivante dal legame C-H con fenomeno di stretching e bending rispettivamente a valori di wavenumber di 3040 e 1150 cm^{-1} . Si apprezza una banda che varia da 900-700 cm^{-1} in cui sono presenti tre picchi che vengono attribuiti alla banda degli aromatici e in particolare a segnali derivanti dal legame C-H.
- Un altro segnale derivante da composti aromatici è presente a 1580 cm^{-1} che rappresenta lo stretching del legame C=O.
- altri gruppi presenti che si apprezzano dallo spettro FTIR sono i segnali derivanti da gruppi esteri e in particolare dai legami C=O e C-O. I segnali che vengono attribuiti a questi legami sono rispettivamente 1710 e 1070 cm^{-1} .

4.2.2 RAMAN SPECTROSCOPY

La spettroscopia Raman effettuata su un campione di particolato carbonioso ci indica il rapporto realmente esistente tra i difetti esistenti sul campione e il reticolo di grafite ordinata in piani. Le differenze tra i differenti particolati carboniosi ci indicano le cause delle differenze nell'ossidazione determinate dalle differenti composizioni morfologiche.

In **figura 4.13** si rappresenta il tipico spettro Raman quindi sull'asse delle ascisse si ritrovano i valori di Raman shift in [cm^{-1}] mentre nell'asse delle ordinate si osservano i valori di intensità dei segnali che vengono captati dal detector e si riferiscono a differenti difetti.

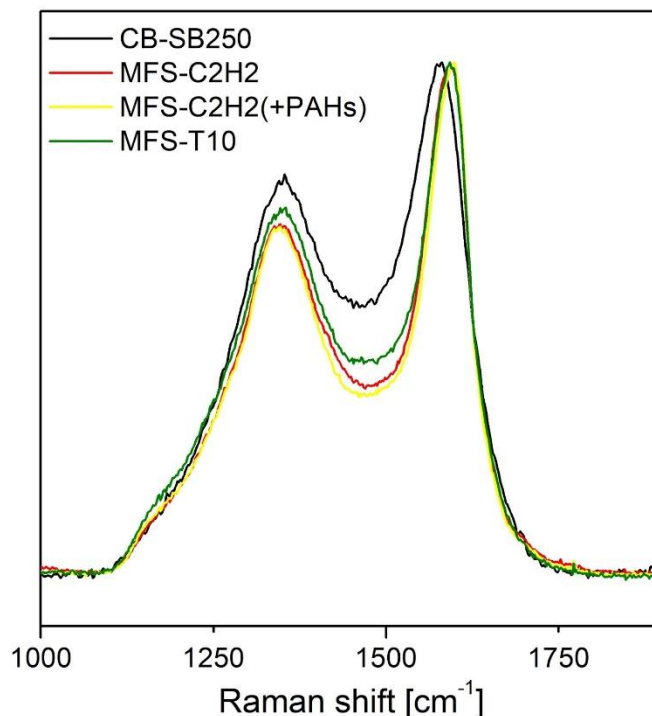


Figura 4.13: spettro Raman dei 4 differenti soot con ingrandimento nel range 1000 - 2000 [cm⁻¹]

La deconvoluzione dei segnali è stata effettuata attraverso cinque segnali differenti che vanno a creare questi due picchi distinti. Le 5 curve di deconvoluzione vanno ad indicare 5 segnali differenti 4 dei quali derivano da difetti e 1 segnale che è il segnale caratteristico del reticolo ordinato di grafite. Il segnale dei difetti più intenso e significativo riguarda il difetto ai bordi dei piani di grafite e verrà indicato come D1. Il segnale D1 è il principale contributo al picco più intenso dello spettro che ritroviamo in figura XX nella parte destra. Il picco di sinistra invece è determinato principalmente dal segnale del reticolo ordinato dei piani di grafite che viene indicato come G. Il rapporto tra questi due segnali G/D1 indica quantitativamente quanti difetti sono presenti all'interno dei differenti soot, i valori sono riportati in **tabella 4.4**.

	D1/G
CB-SB250	2,39 (± 0,15)
MFS-C2H2	2,27 (± 0,13)
MFS-C2H2 (+PAHs)	2,23 (± 0,09)
MFS-T10	3,04 (± 0,1)

Tabella 4.4: rapporto tra il segnale dei difetti D1 e il segnale dei piani di grafite ordinati G

Da questi valori numerici si nota come la precisione delle misurazioni abbia un errore non trascurabile ed è per questo motivo che viene riportato. Lo spettro viene prodotto da tre punti

differenti per poi fare una media dei rapporti calcolati e calcolare inoltre la deviazione standard che ci dà un'indicazione dell'errore assoluto sul valore.

I valori che vengono prodotti sono allineati nei tre casi iniziali che riguardano CB-SB250, MFS-C2H2 e MFS-C2H2 (+PAHs). L'unico disallineamento riguarda il particolato derivante da una fiamma premiscelata di toluene e ottano ovvero MFS-T10, infatti il valore del rapporto, e quindi dei difetti D1, risultano essere maggiori all'interno di questo soot.

4.2.3 OSSIDAZIONE

Le prove di ossidazione sono state condotte all'interno dello stesso strumento utilizzato per le prove catalitiche e si sono prodotti gli stessi risultati. La preparazione del campione viene effettuata con la stessa tecnica e si effettuano i test in sola condizione di loose contact. Il peso del campione risulta quindi essere 45 milligrammi in difetto rispetto alle prove catalitiche non essendoci il contributo del catalizzatore.

Le prove sui 4 soot producono come risultati i valori di produzione di CO e CO₂, che ci permetteranno di calcolare la selettività a CO₂, e inoltre i valori di conversione rispetto alla temperatura crescente.

Si vanno a produrre i grafici in **figura 4.14** sovrapposti tra di loro per andarli ad analizzare.

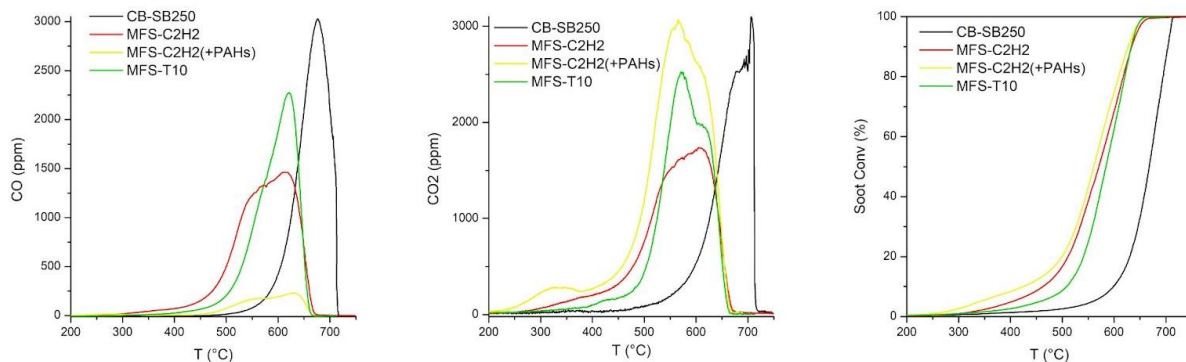


Figura 4.14: produzione di CO, CO₂ e valori di conversione in funzione della temperatura di prove di ossidazione non catalitiche

Si possono effettuare alcune analisi visive su questi grafici che forniscono informazioni qualitative. Come ci si aspettava i valori di selettività a CO e CO₂ sono simili e lo si nota dai valori di produzione in peso degli stessi. L'unico soot che si differenzia in questa analisi risulta essere il particolato MFS-C2H2 (+PAHs).

Si possono inoltrare valutare le temperature rispetto ai valori di conversione parziali che sono allineate per i tre particolari derivanti da fiamme premiscelate (MFS-C2H2 - MFS-C2H2 (+PAHs) - MFS-T10) mentre risultano essere più elevate per il carbon black commerciale CB-SB250.

Queste analisi effettuate vengono accreditate dai valori rappresentati in **tabella 4.5** seguente.

	Attività			Selettività	
	T10	T50	T90	CO	CO2
CB-SB250	599	668	703	48,25%	51,75%
MFS-C2H2	462	570	633	43,09%	56,91%
MFS-C2H2(+PAHs)	435	565	652	39,54%	60,46%
MFS-T10	509	584	633	41,39%	58,61%

Tabella 4.5: valori di attività e selettività

I valori numerici vanno a confermare quanto detto in precedenza osservando i grafici qualitativi.

Questi valori saranno confrontati in seguito con le prove catalitiche per andare a valutare se risultino esserci cambi di tendenza oppure miglioramenti e quantificare le stesse.

4.3 PROVE CATALITICHE

All'interno di questo paragrafo verranno presentate le prove catalitiche e i risultati ottenuti in termine di temperature, conversioni, selettività.

Per introdurre i grafici che sono presentati successivamente la legenda sarà sempre la seguente per facilitare la lettura. In nero prova eseguita con ceria pura, in rosso test effettuato con ceria-lantanio e infine in blu la ceria-praseodimio.

4.3.1 CB-SB250

Come primo particolato andiamo ad osservare i risultati ottenuti per soot proveniente da una commerciale fornace.

Andiamo dapprima a rappresentare i dati in TIGHT CONTACT per avere un chiaro riscontro sperimentale, per poi avvicinarci di più alla situazione reale derivante dai risultati di LOOSE CONTACT.

In **figura 4.15** possiamo osservare la produzione di CO e CO₂ in uscita dal sistema reattivo in caso di tight contact.

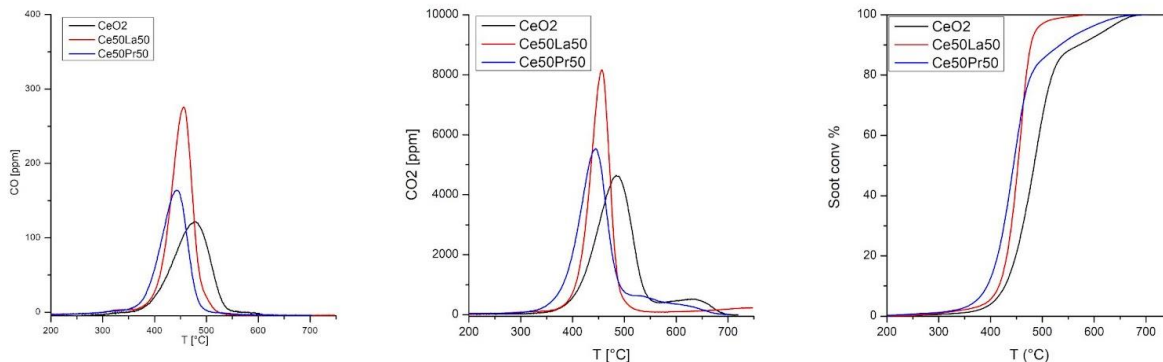


Figura 4.15: a sinistra si apprezza la produzione di CO, al centro quella di CO₂ e alla destra i valori di conversione in condizioni di tight contact

Come si apprezza dai valori di peso sull'asse delle ordinate possiamo notare una differenza tra i valori di produzione di CO e CO₂ importante. Questo perché i catalizzatori hanno lo scopo di aumentare la selettività verso la reazione di produzione di CO₂.

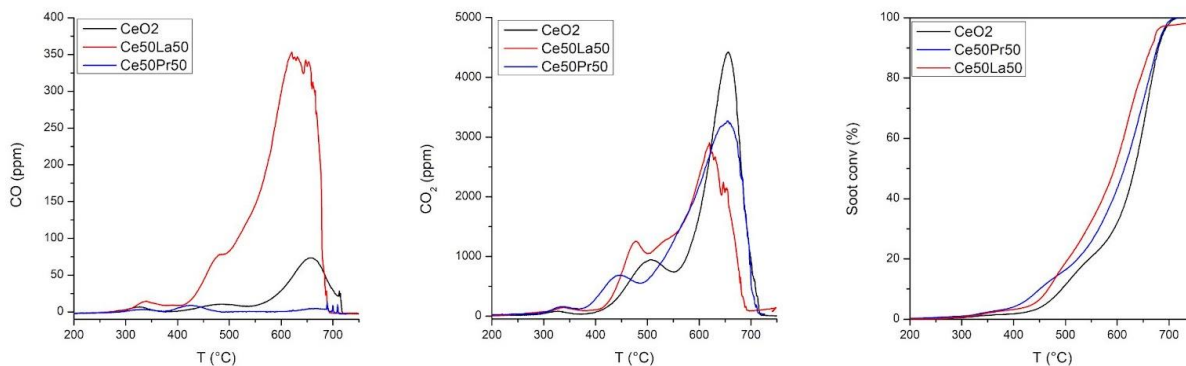


Figura 4.16: a sinistra si apprezza la produzione di CO, al centro quella di CO₂ e alla destra i valori di conversione in condizioni di loose contact

In **figura 4.16** possiamo apprezzare come la miscelazione non perfetta e quindi con superfici di contatto tra catalizzatori e particolato portino ad avere dei piccoli picchi e un andamento meno “dolce” tipico dell'ossidazione di particolato senza utilizzo di catalizzatore.

La seconda osservazione, e anche più significativa, che si può fare è quella che la temperatura di picco e conseguentemente quella di fine reazione è in ritardo rispetto al caso di tight contact. Il

motivo è sempre da attribuire alla differenza di interfaccia tra il catalizzatore e il soot. Per osservare meglio questo fenomeno si fa riferimento alla **figura 4.17** sottostante.

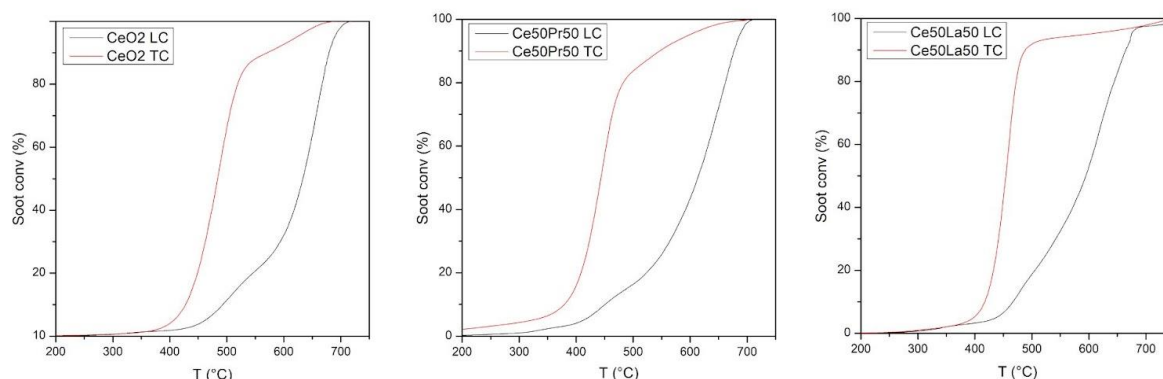


Figura 4.17: confronto tra tight contact (rosso) e loose contact (nero). A sinistra ceria pura, al centro ceria-praseodimio, a destra ceria-lantanio.

Come si nota da questi grafici si osserva come tutte le prove in tight contact siano migliorative a livello di temperatura di esercizio della reazione. Nella **tabella 4.6** seguente si trovano i valori numerici che provano questa affermazione.

	Attività						Selettività			
	T10		T50		T90		CO		CO ₂	
	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC
CeO ₂	493	427	634	484	679	571	1,99%	2,76%	98,01%	97,26%
Ce50Pr50	451	380	613	443	678	546	0,52%	2,39%	99,48%	97,61%
Ce50La50	467	418	595	454	665	488	10,95%	3,38%	89,05%	96,63%

Tabella 4.6: raccolta dati per tutti i test effettuati sul campione di CB-SB250

Si possono notare vari fenomeni da questi valori. Innanzitutto, i catalizzatori dopati con praseodimio e lantanio hanno un miglior funzionamento a livello di temperatura rispetto alla ceria pura durante tutta la durata della reazione. Tra i due catalizzatori si osservano differenze quali, la conversione per la ceria praseodimio è più veloce rispetto a quella della ceria lantanio fino a circa 450 °C che corrisponde a circa il 50 % della conversione. Oltre quelle percentuali di conversione la ceria lantanio termina la reazione più velocemente. Le condizioni sono ripetute sia in condizioni di tight contact che di loose contact.

Per quanto riguarda invece la selettività si può notare come a livello di tight contact si abbiano valori confrontabili, in cui però si nota un punto percentuale di difetto nella ceria lantanio. In condizioni di loose contact questa differenza aumenta ampiamente, infatti si può notare come in queste condizioni la ceria lantanio non raggiunga un livello di selettività verso la CO₂ di 90%.

4.3.2 MFS-C₂H₂ (+PAH)

Si analizza in questo paragrafo l'ossidazione catalitica di un particolato carbonioso derivante da una fiamma di acetilene premiscelata.

Nella prima **figura 4.18** si osserva la produzione di CO, CO₂ e i valori di conversione il tutto in funzione della temperatura.

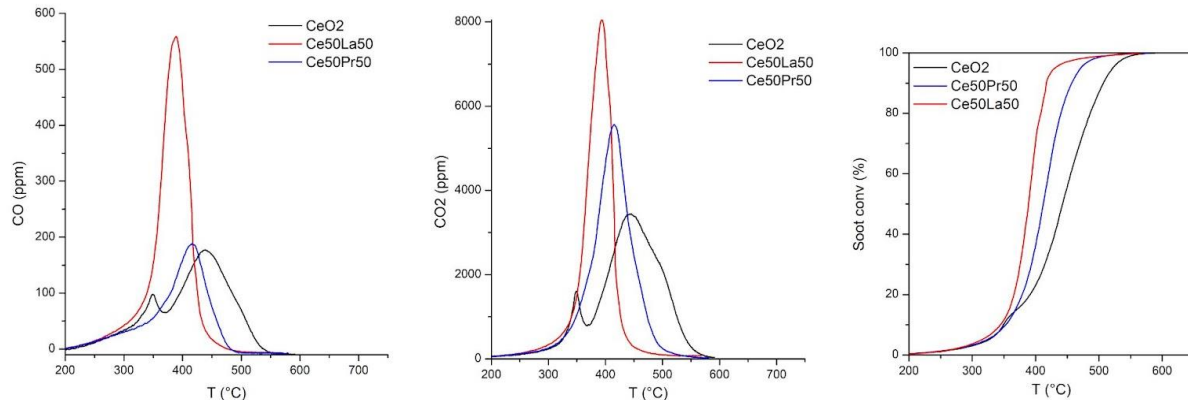


Figura 4.18: da sinistra a destra produzione di CO, CO₂ e valori di conversione in condizioni di tight contact

Questi grafici sono prodotti da test di ossidazione con metodo di miscelazione tight contact. Si possono notare delle differenze nella forma e nelle temperature rispetto al particolato analizzato in precedenza. Si può notare un picco aggiuntivo minore per la ceria ad una temperatura minore rispetto al picco principale.

Ma per esplicitare meglio quello che succede in quella zona si analizza la **figura 4.19** seguente.

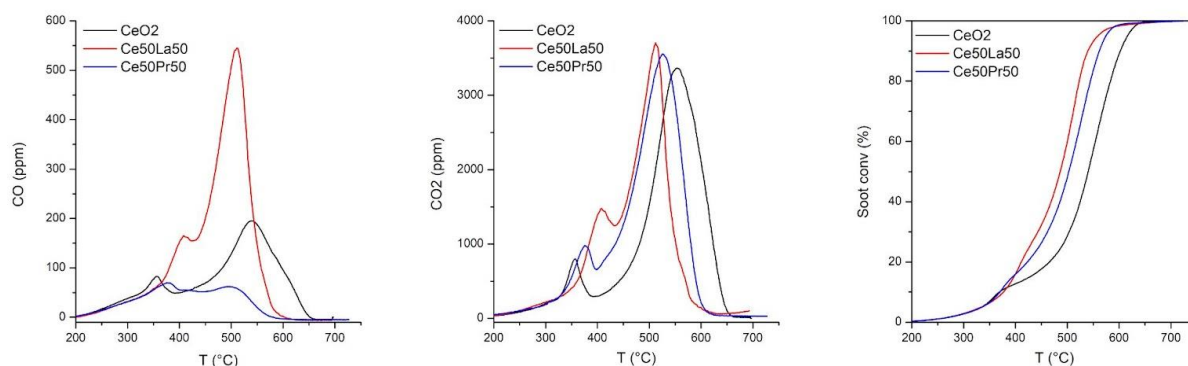


Figura 4.19: produzione CO, CO₂ e conversione da sinistra a destra in condizione di loose contact

Si nota come le temperature rispetto alla configurazione tight contact siano aumentate a parità di conversioni raggiunte. Ma il focus principale e la particolarità delle forme di questi grafici, e in particolare la produzione di CO₂ essendo il maggior produttore di CO_x, sono date da questi picchi minori che si possono analizzare e osservare meglio in **figura 4.20**. In queste condizioni di loose contact si possono apprezzare tutti e tre i picchi minori che dapprima erano stati nascosti dal pico principale.

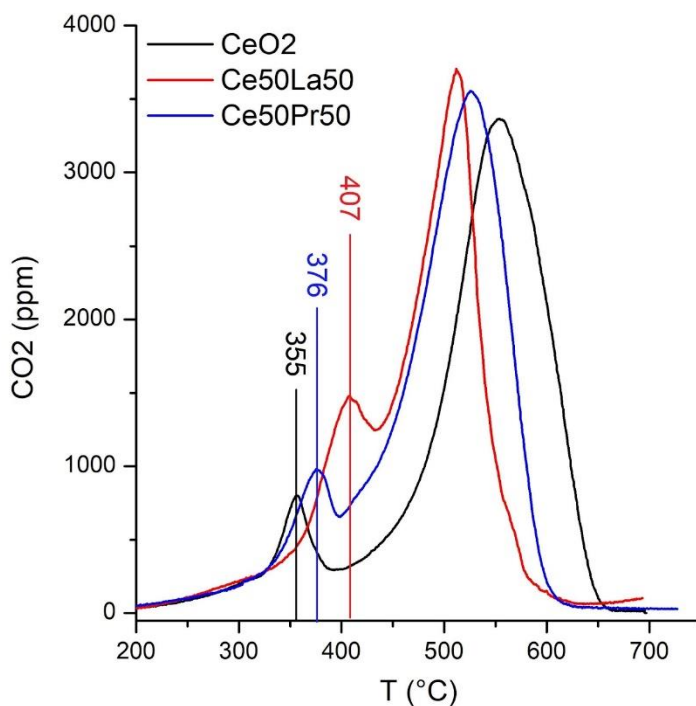


Figura 4.20: dettaglio produzione CO₂ in loose contact

Si nota come ci sia una sorta di proporzione inversa rispetto alla temperatura del picco minore e la temperatura del picco principale. Infatti si nota come la ceria pura che completa la conversione ad una alla temperatura più alta abbia il picco secondario ad una temperatura minore. E in contrapposizione la ceria lantanio che conclude ad una temperatura minore la reazione completa abbia il picco secondario molto vicino al picco principale e ad una temperatura maggiore rispetto alle altre due catalizzazioni. Questo però si attribuisce ad una caratteristica intrinseca del catalizzatore cioè la basicità al loro interno. Ogni catalizzatore presenta al suo interno dei siti basici con una forza differente tra di loro. La forza dei siti basici trattiene all'interno del particolato i carbonati e che poi in seguito vengono desorbiti, ma a seconda della loro forza e conseguentemente analizzati nell'outlet. Quindi si può descrivere questo fenomeno come una conseguenza del desorbimento di carbonati adsorbiti all'interno del materiale che vengono trattenuti dai siti basici. La temperatura a cui vengono desorbiti i carbonati è proporzionale alla forza dei siti basici, per cui la ceria lantanio che possiede dei siti basici più forti ha una temperatura maggiore rispetto alla ceria praseodimio che ha siti basici con minor forza. Nel campione con ceria pura si ha un desorbimento a bassa temperatura perché non si ritrovano dei siti basici all'interno di questo tipo di catalizzatore.

	Attività						Selettività			
	T10		T50		T90		CO		CO ₂	
	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC
CeO ₂	368	349	540	443	604	507	7,36%	5,59%	92,64%	94,41%
Ce50Pr50	370	353	503	412	562	457	3,54%	4,10%	96,46%	95,91%
Ce50La50	376	344	487	389	539	417	12,40%	7,59%	87,60%	92,43%

Tabella 4.7: temperature di conversione parziale e di selettività verso CO e CO₂

Dalla **tabella 4.7** si possono trarre delle comparazioni tra le reazioni. La prima osservazione riguarda le temperature di conversione parziale dove si nota che si hanno delle temperature a conversione del 10% molto simili (+/- 10°C) sia in condizione tight sia in condizione loose contact. Alzando i valori di temperatura si va verso una strada definita in cui la ceria lantanio ha prestazioni a livello di temperatura migliori rispetto alla ceria praseodimio che a sua volta è più prestazionale rispetto alla ceria pura.

A livello di selettività a CO₂ invece si nota come i valori migliori derivino dalla reazione con ceria praseodimio con valori fino a circa il 96%, seguita da ceria e ceria lantanio. Si sottolinea la condizione peggiore che risulta essere la condizione di loose contact per la reazione eseguita con ceria lantanio che non arriva ad un valore pari a 88%.

4.3.3 MFS-C₂H₂

In questo paragrafo si analizzeranno i test di ossidazione del particolato MFS-C2H cioè lo stesso particolato analizzato nel paragrafo precedente però privato della parte organica tramite un processo di estrazione a base di diclorometano. Nella **figura 4.21** si possono apprezzare la produzione di CO, CO₂ e i valori di conversione graficati in funzione della temperatura del sistema in condizione di tight contact.

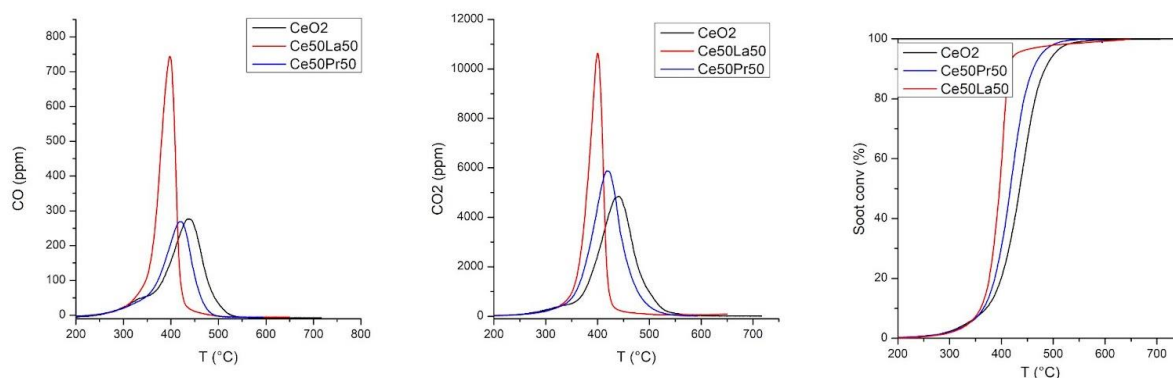


Figura 4.21: da sinistra a destra produzione CO, CO₂ e conversione in condizioni di tight contact

Si nota che questo particolato con questi catalizzatori sia alquanto prestazionale. Spicca fin da subito come la velocità di conversione a temperatura relativamente bassa della reazione catalizzata con ceria lantano. I valori numerici saranno sottolineati meglio in reazione alla tabella nel paragrafo.

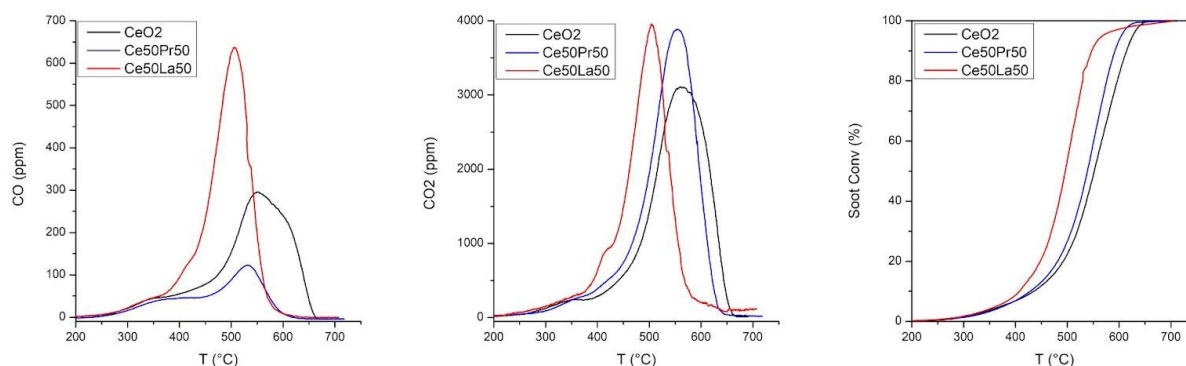


Figura 4.22: produzione CO, CO₂ e conversione da sinistra a destra in condizione di loose contact

Nella **figura 4.22**, che rappresenta la condizione di loose contact, si può subito apprezzare come le temperature rispetto alla condizione di tight contact siano aumentate a parità di valori di conversione. Si nota anche, facendo riferimento allo stesso particolato carbonioso non privato della

frazione organica (MFS-C2H2 (+PAHs), che i picchi minori che si palesavano nel particolato con frazione organica, in queste reazioni non si osservano. Questa è una riprova del fatto che quei picchi dimostrano un desorbimento di una parte organica.

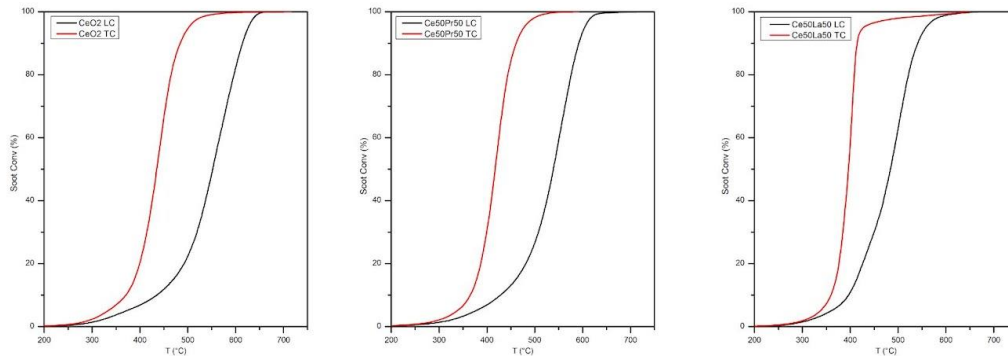


Figura 4.23: confronto tight e loose contact per ceria pura, ceria praseodimio e ceria lantanio in ordine da sinistra a destra

Si nota dalla **figura 4.23** come le differenze loose e tight contact siano molto marcate nelle reazioni con questo tipo di particolato. Nella **tabella 4.8** seguente si analizza quali siano i valori numerici di queste reazioni.

	Attività						Selettività			
	T10		T50		T90		CO		CO ₂	
	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC
CeO ₂	435	371	552	435	614	484	10,10%	5,99%	89,90%	94,01%
Ce50Pr50	428	368	539	419	591	463	3,94%	4,79%	96,03%	96,36%
Ce50La50	396	360	484	396	541	414	13,51%	7,61%	86,51%	92,39%

Tabella 4.8: temperature di conversione parziale e di selettività verso CO e CO₂

Gli andamenti a livello di temperature e conversioni annesse sono molto simili al caso precedente con la frazione organica inclusa. Si nota però un peggioramento generalizzato per quanto riguarda i valori di selettività a CO₂ rispetto al particolato con frazione organica. Infatti in questo caso si possono raccogliere dati peggiorativi riguardo alla ceria pura e ceria lantanio. I valori di ceria praseodimio rimangono invece stabili senza un peggioramento significativo.

4.3.4 MFS-T10

In questo paragrafo si approfondiscono i test effettuati sul particolato carbonioso MFS-T10 che risulta essere un prodotto della combustione di una fiamma premiscelata con ossigeno più ottano 90% e toluene 10%. I primi risultati che si rappresentano sono quelli in condizione di tight contact e nella **figura 4.24** si osservano la produzione di CO, CO₂ e i valori di conversione tutti in funzione della temperatura.

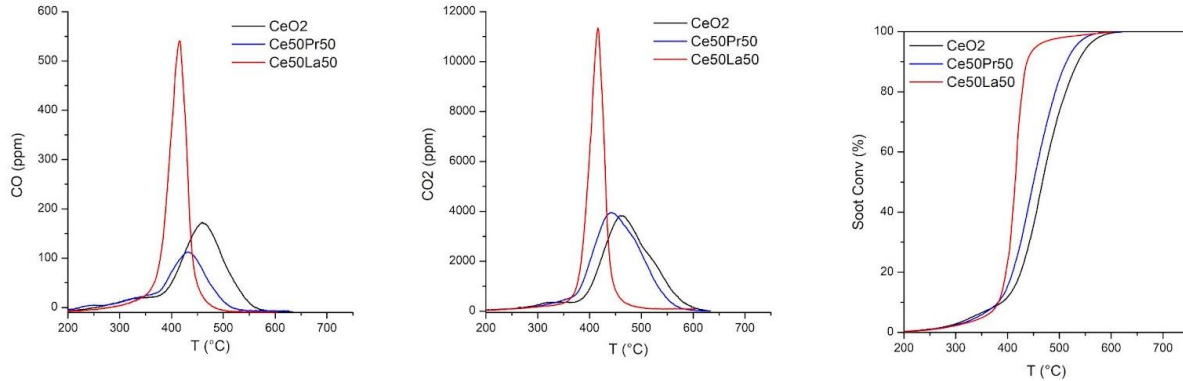


Figura 4.24: da sinistra a destra produzione di CO, CO₂ e valori di conversione in funzione della temperatura in condizione di tight contact

Si osserva come la ceria lantano rispetto agli altri due catalizzatori abbia un picco molto più pronunciato e stretto e quindi abbia valori di fine conversione anticipati come possiamo vedere nel grafico di conversione del soot. Gli altri due catalizzatori si comportano nello stesso modo, con una prestazione migliore per la ceria praseodimio.

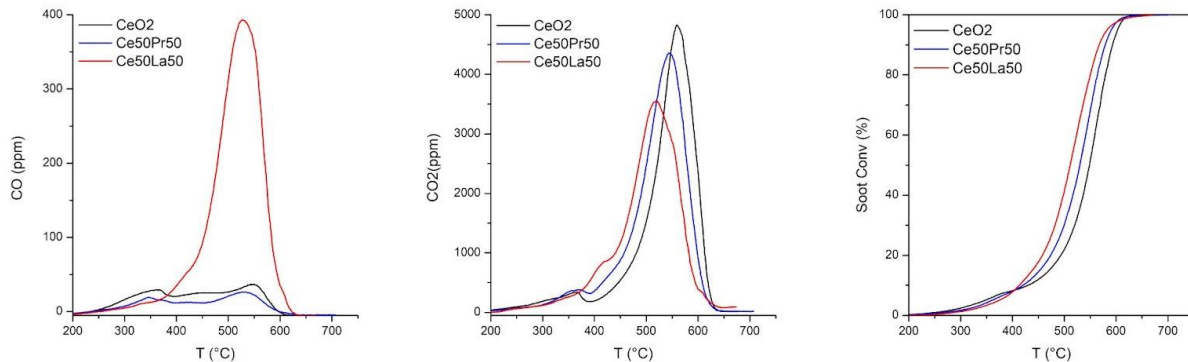


Figura 4.25: da sinistra a destra produzione CO, CO₂ e valori di conversione in funzione della temperatura in condizione di loose contact.

Nella **figura 4.25** si apprezzano i risultati dei test condotti in condizioni di loose contact. Si osserva come la ceria lantano rispetto agli altri catalizzatori abbia valori di produzione di CO decisamente più accentuati e questo porterà sicuramente ad una minore selettività verso la CO₂. A livello

prestazionale e di temperatura però la ceria lantanio si conferma il catalizzatore con più performance a minori temperature.

	Attività						Selettività			
	T10		T50		T90		CO		CO ₂	
	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC	LC	TC
CeO ₂	429	389	548	467	594	535	2,07%	4,33%	97,93%	95,67%
Ce50Pr50	420	381	530	450	579	514	1,36%	2,71%	98,64%	97,35%
Ce50La50	413	382	511	415	568	438	9,18%	5,40%	90,82%	94,60%

Tabella 4.10: valori di temperatura per conversioni parziali e selettività

Nella **tabella 4.10** si mostrano i risultati di temperatura che ci indicano le prestazioni dei catalizzatori e le loro selettività. Si osserva come i risultati sono molto simili ai particolati precedenti. Nella prima parte della conversione ad un parziale di 10% si nota come le temperature siano allineate, per poi divergere e seguire un ordine di prestazione quale ceria lantanio, ceria praseodimio e ceria pura. Per quanto riguarda la selettività a CO₂ le prestazioni della ceria lantanio sono migliori rispetto ad altri particolati mentre per ceria pura e ceria praseodimio si ritrovano valori simili. I valori di selettività vanno a favore della ceria praseodimio con valori oltre 98,5%.

4.3.5 CONFRONTO CATALIZZATORI

In questo paragrafo si presenteranno gli stessi risultati già presentati precedentemente ma dal punto di vista dei catalizzatori cioè si produrranno dei grafici in cui verranno rappresentati tutti i particolati sulla base di un unico catalizzatore per andare ad osservare i diversi comportamenti dei particolati. In questo modo si potranno apprezzare le differenze derivanti dal tipo di soot e conseguentemente dalle strutture molecolari.

Si fornirà come precedentemente una composizione di tre grafici in cui si proporranno le produzioni di CO e CO₂ e infine i valori di conversione il tutto in funzione della temperatura di esercizio. I grafici sono stati elaborati tutti da condizioni di loose contact per fare in modo che ci si potesse rendere conto meglio della situazione reale di funzionamento e non di quella sperimentale, infatti come già spiegato in precedenza la condizione reale si avvicina di più alla condizione di loose contact dove le interfacce particolato catalizzatore non sono omogenee e non hanno grande superficie come viene prodotto attraverso ball mill nel tight contact.

CERIA PURA (CeO_2)

Si inizia con il catalizzatore puro ovvero la ceria pura che si può apprezzare in **figura 4.26**.

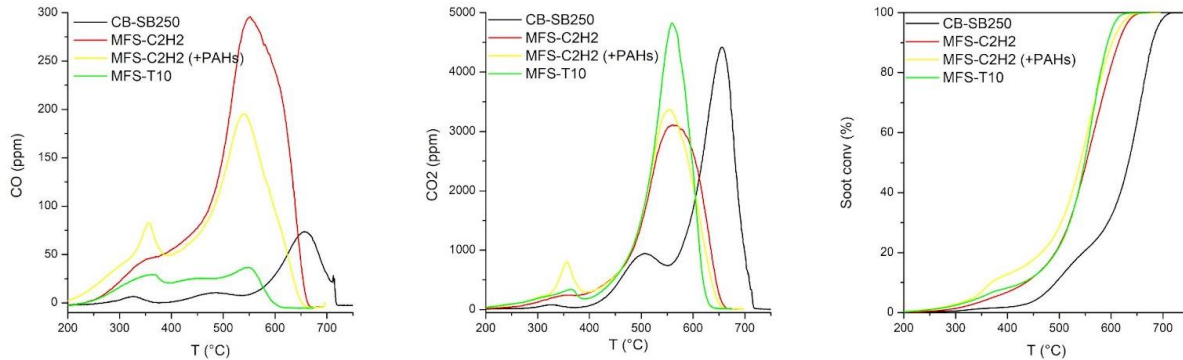


Figura 4.26: risultati dei test catalitici quali produzione CO, CO₂ e valori di conversione effettuati con ceria pura (CeO_2) in condizione di loose contact.

Quello che si può dedurre da questo grafico è come il particolato commerciale derivante da una fornace ovvero il CB-SB250 risulta essere il meno reattivo con temperature di completamento di combustione molto più elevate se paragonate agli altri particolati. I soot derivanti da fiamme premiscelate invece risultano essere tutti simili se si analizzano i valori di conversione. Se invece si osservano i grafici di produzione di CO_x si nota come i particolati derivanti da fiamme premiscelate di acetilene (ovvero MFS-C₂H₂ e MFS-C₂H₂ (+PAHs)) abbiano una selettività a CO più elevata.

CERIA PRASEODIMIO ($Ce_{50}Pr_{50}$)

In questo paragrafo si analizzeranno i risultati ottenuti dai test catalitici effettuati utilizzando come catalizzatore la ceria-praseodimio. Si apprezzano i risultati grafici in **figura 4.27**.

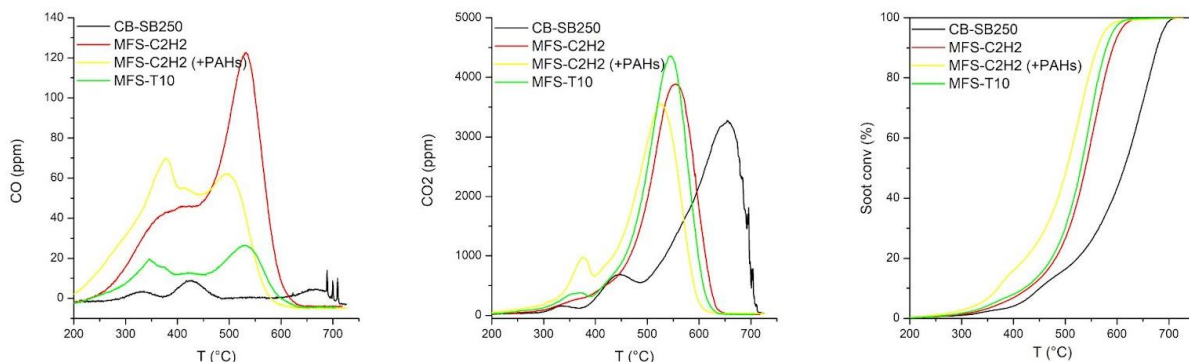


Figura 4.27: risultati dei test catalitici quali produzione CO, CO₂ e valori di conversione effettuati con ceria praseodimio ($Ce_{50}Pr_{50}$) in condizione di loose contact.

Si apprezzano gli stessi risultati già esplicitati in precedenza in presenza di sola ceria pura. Non si apprezzano differenze di andamento e quindi in breve si riassume che il CB-SB250 risulta essere il particolato meno reattivo mentre i due soot derivanti da fiamma di acetilene hanno una selettività a CO più elevata rispetto agli altri particolati.

CERIA LANTANIO (*Ce50La50*)

Si rappresentano in seguito i risultati dei test catalitici derivanti dall'utilizzo di ceria lantanio con tutti i particolati carboniosi, in condizioni di loose contact.

Quello che si deduce dalla **figura 4.28** e dalle precedenti è che il catalizzatore va a velocizzare la reazione ma non cambia gli andamenti dei particolati tra di loro che rimangono sempre nello stesso ordine e proporzione. Il confronto interessante, quindi, risulta essere sempre un tipo di particolato con i diversi tipi di catalizzatore che vanno a mostrarci delle differenze, significative seppur piccole.

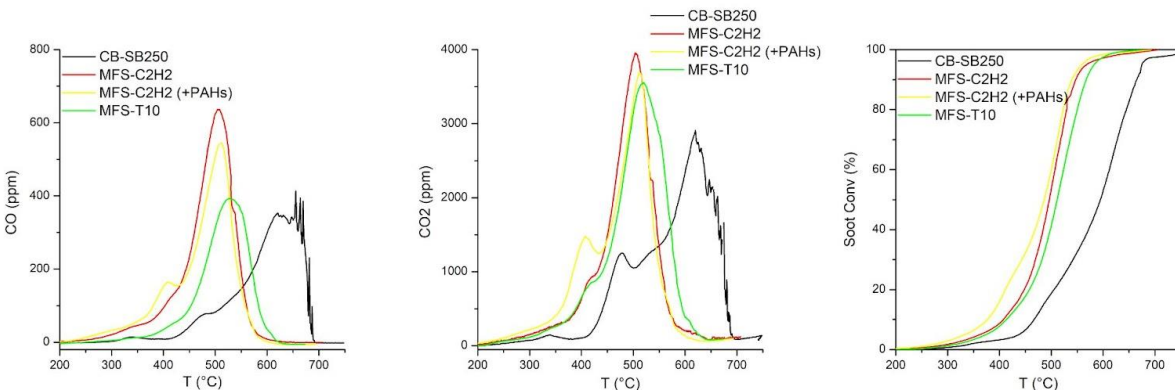


Figura 4.28: risultati dei test catalitici quali produzione CO, CO₂ e valori di conversione effettuati con ceria lantanio (*Ce50La50*) in condizione di loose contact.

Si può notare una piccola differenza negli andamenti che va a migliorare le prestazioni dei particolati derivanti da fiamme premiscelate di acetilene ovvero MFS-C₂H₂ e MFS-C₂H₂ (+PAHs). Si apprezza infatti un gap tra questi due soot e MFS-T10, che solitamente si trovava nello stesso range, di circa 10 gradi agli stessi valori di conversione.

4.3.6 REATTORE CON PLATINO SU ALLUMINA

In questo tipo di esperimento si va ad analizzare l'outlet della reazione derivante da un doppio letto: il primo strato composto dal mix di soot e silice, mentre il secondo composto da silice e platino su allumina ovvero un catalizzatore che ha una resa e una selettività altissima da rendere la produzione di CO trascurabile e da ossidare eventuali idrocarburi volatili rilasciati dal particolato durante il riscaldamento.

Si schematizza la struttura del reattore in **figura 4.29** sottostante.

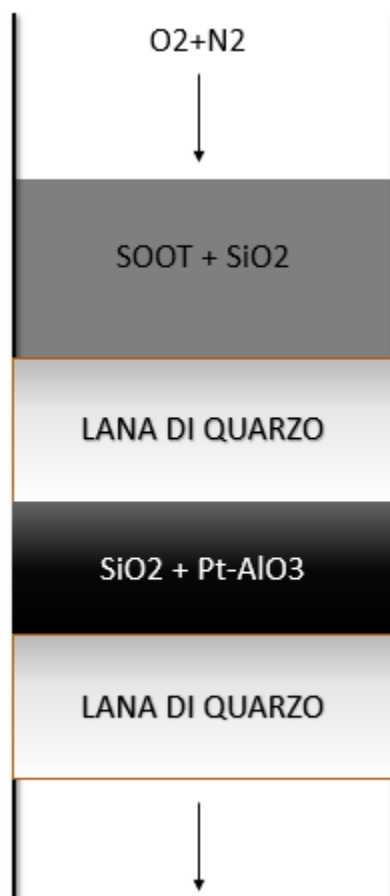


Figura 4.29: schema della struttura del reattore a doppio catalizzatore

Si utilizza questo schema proprio per le caratteristiche del platino su allumina, in quanto, essendo altamente reattivo, può andare ad individuare durante l'ossidazione delle parti non convertite. Per essere più chiari, se ci fosse un trascinamento di C puro a bassa temperatura si potrebbe non avere abbastanza energia per far avvenire la reazione di ossidazione, mentre il platino su allumina

possiede un'energia di attivazione alla reazione molto bassa e quindi può convertire C in CO₂ a partire da basse temperature.

Si sviluppa questo tipo di esperimento sui soot derivanti da fiamma premiscelata a base di acetilene con e senza PAHs. Si vuole infatti indagare più a fondo sulla presenza di un desorbimento di PAHs a bassa temperatura non individuato dai catalizzatori a base di ceria. Per fare ciò si vanno a graficare gli andamenti della produzione di CO_x derivante da processi di ossidazione dei soot MFS-C₂H₂ (nel grafico indicato come -PAHs) e MFS-C₂H₂ (+PAHs) (nel grafico indicato come +PAHs) senza catalizzatore insieme alle curve della stessa produzione create dal setup del reattore strutturato con il doppio strato (come sopra).

Il risultato si osserva nella **figura 4.30** seguente.

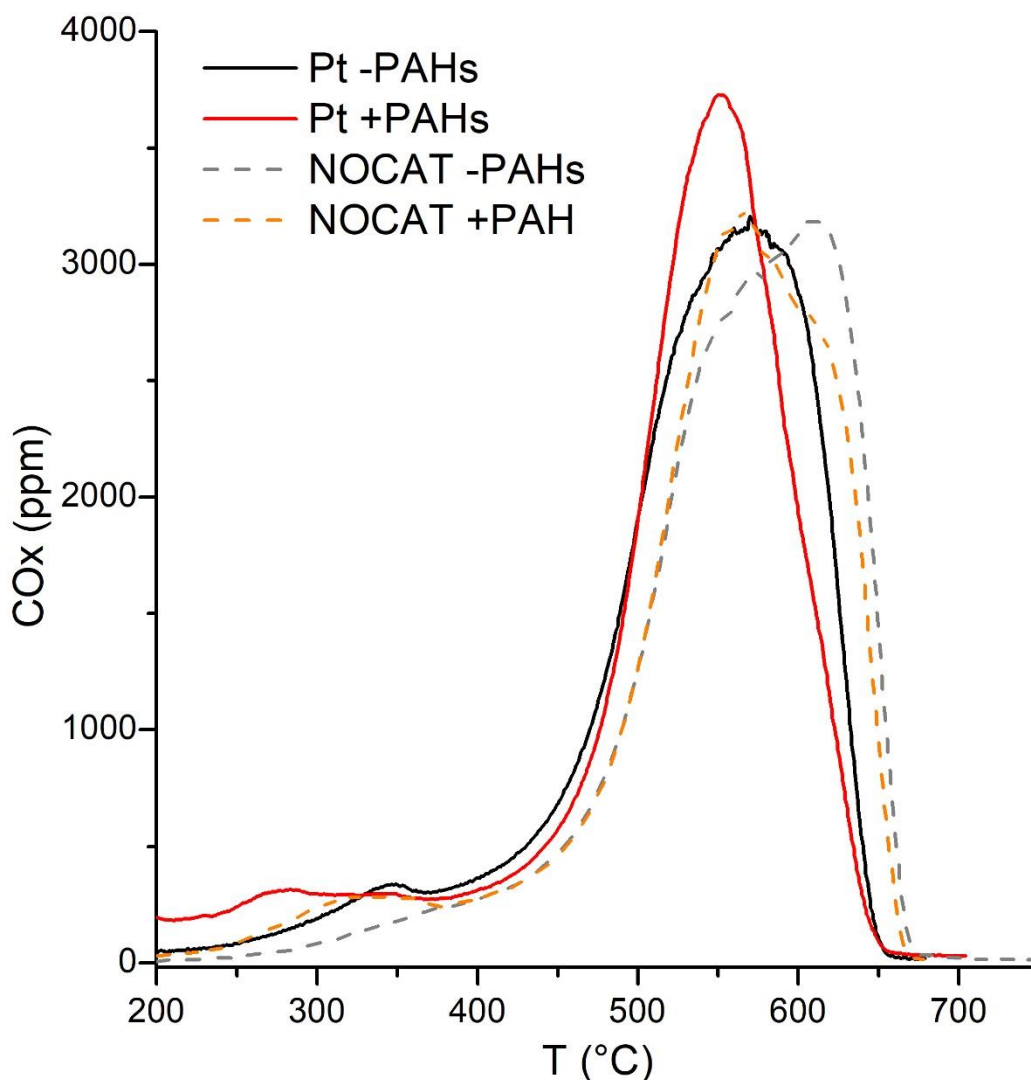


Figura 4.30: confronto tra produzione di CO_x in diverse condizioni

La parte più interessante e caratteristica che si osserva in questo grafico è la zona a bassa temperatura dove si nota che il soot con all'interno i PAHs nella parte iniziale subisce un desorbimento di C che viene trascinato e non convertita nelle prove precedenti ma grazie all'ausilio del platino su allumina si può facilmente osservare. Quindi in questo modo si palesa la differenza tra i due soot derivanti dalla fiamma di acetilene. Il desorbimento a base di diclorometano serve appunto ad estrarre quella parte di PAHs che vengono ben visualizzati in questo grafico.

CAPITOLO 5 - CONCLUSIONI

In conclusione, la presente tesi ha esaminato in dettaglio il problema del particolato carbonioso e il suo impatto sulla salute umana e sull'ambiente. Attraverso una revisione approfondita della letteratura scientifica e l'analisi dei dati disponibili, sono state evidenziate le fonti principali di particolato carbonioso, i suoi effetti negativi sulla salute respiratoria e cardiovascolare, nonché le conseguenze ambientali legate al cambiamento climatico.

È emerso chiaramente che il particolato carbonioso rappresenta una sfida significativa per la società, richiedendo azioni concrete per ridurre la sua emissione e mitigarne gli effetti. In questo contesto, l'adozione di politiche energetiche sostenibili, l'incentivazione dell'uso di fonti di energia pulita e rinnovabile e l'implementazione di tecnologie a bassa emissione di carbonio risultano fondamentali. Tuttavia, sono state analizzate anche le potenziali soluzioni per affrontare questo problema, concentrandosi in particolare sull'ossidazione catalitica della ceria come una promettente tecnologia per la riduzione del particolato carbonioso.

Attraverso una revisione approfondita della letteratura scientifica e l'analisi di studi sperimentali, sono stati presentati i meccanismi di reazione dell'ossidazione catalitica della ceria e le sue potenzialità nell'abbattimento del particolato carbonioso. I risultati evidenziano che l'impiego della ceria come catalizzatore può promuovere l'ossidazione del carbonio e ridurre l'emissione di particolato.

Come si evince dalla sezione dei risultati si può comprendere come i risultati attuali non siano del tutto soddisfacenti dal punto di vista dell'efficienza sia in termini di temperature sia in termini di resa ma questo non deve sicuramente abbattere il proseguo dello studio su questi tipi di catalizzatori in quanto la base di partenza è solida e deve essere sviluppato un metodo che permetta al catalizzatore di esprimersi meglio all'interno della reazione. Fattori come la morfologia, la superficie di interfaccia, l'area e le condizioni operative sono tutte caratteristiche su cui si dovrà fare ottimizzazione per il proseguo dello studio.

L'identità di tutti questi catalizzatori è data dalla struttura principale a base ceria che con caratteristiche quali mobilità d'ossigeno ed alta attitudine alla riduzione ha sicuramente le proprietà per essere un ottimo candidato per reazioni quali l'ossidazione.

Mettendo poi campioni di catalizzatori a base di cerio puro e campioni con una particolare tipologia di doping a confronto si nota come l'aumentare di particelle droganti all'interno del reticolo porti ad una maggiore mobilità dell'ossigeno e ad una maggiore quantità di siti redox. L'output sarà quindi una maggior prestazione a livello di catalisi.

La miscela equimolare Ce-La ha in particolare impressionato per le sue capacità catalitiche rispetto ad alcuni ossidi base ceria già precedentemente studiati per lo stesso tipo di reazione. Questo campione è in grado di avviare la combustione del particolato carbonioso in contatto libero da temperature intorno ai 380 °C, un risultato davvero impressionante per una miscela ancora poco studiata.

Questo tipo di campione viene poi comparato con la miscela ugualmente equimolare Ce-Pr, che per studi effettuati in precedenza ha molta più attitudine storica per l'ossidazione del particolato carbonioso. Anch'essa si rivela essere una miscela altamente prestazionale.

In conclusione, la ricerca svolta in questa tesi dimostra che l'ossidazione catalitica della ceria e dei suoi derivati rappresenta una promettente soluzione per ridurre il particolato carbonioso. Tuttavia, ulteriori sforzi di ricerca, collaborazione tra diversi attori e un impegno globale sono necessari per sviluppare e implementare questa tecnologia in modo efficace. Solo attraverso un approccio olistico e coordinato possiamo affrontare con successo la sfida del particolato carbonioso e lavorare verso un futuro più pulito e sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Jansma, D. Fino, R. Uitz, Makee, “Influence of Diesel Fuel Characteristics on Soot Oxidation Properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 7559–7564
- [2] Barry A. A. L. van Setten, Michiel Makkee & Jacob A. Moulijn, “Science and technology of catalytic diesel particulate filters”, *Catalysis Reviews*, 2001, 43:4, 489-564, DOI: 10.1081/CR-120001810
- [3] H.Gg. Wagner, “The Influence of Operating Conditions on the Formation of Soot and Hydrocarbons in Flames”, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Volume 11, Number 1, 1994
- [4] B.S. Haynes, H.Gg. Wagner, “Soot Formation”, *Prog. Energy Combust Sci*, Vol. 7, pp 229-273, Pergamon Press Ltd, 1981
- [5] De Souza R.A., Ramadan A., Hörner S., “Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain: a computer simulation study”, *Energy Environmental Science*, 5, 5445, 2012
- [6] De Souza R.A., Ramadan A., Hörner S., “Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO₂ electrolytes through strain: a computer simulation study”, *Energy Environmental Science*, 5, 5445, 2012
- [7] Trovarelli A., Llorca J., “Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?”, *ACS Catalysis*, 7, 2017
- [8] Sartoretti E., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D., “In situ Raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts”, *Scientific Reports*, 9, 2019
- [9] Sartoretti E., Novara C., Fontana M., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D., “New insights on the defect sites evolution during CO oxidation over doped ceria nanocatalysts probed by in situ Raman spectroscopy” (supporting information), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 596, 2020
- [10] Piumetti M., van der Linden B., Makee M., Miceli P., Fino D., Russo N., Bensaid S., “Contact dynamics for a solid–solid reaction mediated by gas-phase oxygen: Study on the soot oxidation over ceria-based catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 96-107, 2016
- [11] Wu Z., Li M., Overbury S., “On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes”, *Journal of catalysis*, 285, 61-73, 2012

- [12] Kirchaner U., Scheer V., Vogt R., “FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO₂ and HNO₃ with Soot”, *J. Phys Chem A*, 104, 8908-8915, 2000
- [13] Sanchez Escribano V., Fernandez Lopez E., Gallardo-Amores J. M., del Hoyo Martinez C., Pistarino C., Panizza M., Resini C., Busca G., “A study of a ceria–zirconia-supported manganese oxide catalyst for combustion of Diesel soot particles”, *Combustion and Flame*, 153, 97-104, 2008
- [14] Ess M. N., Ferry D., Kireeva E. D., Niessner R., Ouf F. X., Ivleva N. P., “In situ Raman microspectroscopic analysis of soot samples with different organic carbon content: Structural changes during heating”, *Carbon*, 105, 572-585, 2016
- [15] Vernor Parry K. D., “Scanning Electron Microscopy: an introduction”, *III-Vs Review*, Vol. 13, 40-44, 2000
- [16] Swapp S., “Scanning Electron Microscopy (SEM)”, https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/SEM.html
- [17] Dutrow B. L., Clark C. M., “X-ray Powder Diffraction (XRD)”, https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html
- [18] “Gas adsorption: Determination of the specific surface area (BET surface area)”, <https://www.3p-instruments.com/measurement-methods/bet-surface-area/#:~:text=Measuring%20method&text=By%20means%20of%20the%20BET,gives%20the%20BET%20surface%20area>.
- [19] Dutrow B. L., Clark C. M., “X-ray Powder Diffraction (XRD)”, https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html
- [20] Badri A., Binet C., Lavalley J-C., “An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H₂”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, Vol. 92, 1996
- [21] Agarwal S., Lefferts L., Mojet B. L., “Ceria Nanocatalysts: Shape Dependent Reactivity and Formation of OH”, *ChemCatChem*, 5, 479-489, 2013
- [22] Vayssilov G. N., Mihaylov M., St. Petkov P., Hadjiivanov K. I., Neyman K. M., “Reassignment of the Vibrational Spectra of Carbonates, Formates, and Related Surface Species on Ceria: A Combined Density Functional and Infrared Spectroscopy Investigation”, *J. Phys. Chem. C*, 118, 23435-23454, 2011
- [23] Laserna J., “An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles”, Wiley Analytical Science, 2014

[24] Zhang H., Li S., Jiao Y., Iojoiu E. E., Da Costa P., Galvez M. E., Chen Y., “Structure, surface and reactivity of activated carbon: From model soot to Bio Diesel soot”, *Fuel*, 257, 2019

