

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

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



### **Relatori**

prof. Samir Bensaid  
prof. Marco Piumetti  
prof.ssa Debora Fino

### **Candidato**

Alessandro Grasso

Dicembre 2017



## Indice

Introduzione .....	III
1. Prologo .....	1
1.1 Inquinamento atmosferico.....	1
1.2 Composti Organici Volatili (COV).....	3
1.2.1 Quadro normativo .....	4
1.3 La fotocatalisi .....	5
1.4 Il biossido di titanio, TiO <sub>2</sub> .....	7
1.4.1 La titania come fotocatalizzatore .....	7
2. Preparazione dei catalizzatori .....	11
2.1 Sintesi titania mesoporosa .....	12
2.1.1 Preparazione dei campioni .....	12
2.2 Sintesi titania mesoporosa “dopata” .....	13
2.2.1 Preparazione dei campioni .....	14
3. Caratterizzazione.....	17
3.1 Porosimetria ad azoto a 77K.....	17
3.1.1 Risultati ottenuti .....	20
3.2 XRD .....	22
3.2.1 Risultati ottenuti .....	24
3.3 Microscopia FE-SEM .....	28
3.3.1 Risultati ottenuti .....	28
3.3.2 Analisi EDS .....	30
3.3.3 Risultati ottenuti .....	30
3.4 Spettroscopia UV-Vis.....	34
3.4.1 Risultati ottenuti .....	35
3.5 Analisi XPS .....	36
3.5.1 Risultati ottenuti .....	37
4. Test catalitici con lampada UV .....	45
4.1 Configurazione dell’impianto .....	45
4.2 Condizioni operative.....	47
4.2.1 Risultati ottenuti.....	47
5. Test catalitici con lampada UV-Visibile .....	55
5.1 Configurazione dell’impianto .....	55
5.2 Condizioni operative.....	56
5.2.1 Risultati ottenuti .....	56

6. Conclusioni .....	59
Ringraziamenti .....	61

## Introduzione

I Composti Organici Volatili (COV), che costituiscono un importante classe di inquinanti come propilene, etilene, metanolo, toluene ecc., sono stati oggetto, negli ultimi anni, di numerose attenzioni.

Queste sostanze sono ampiamente usate e prodotte nelle attività domestiche ed industriali dato che costituiscono molti solventi per la pulizia o per lo sgrassaggio. In aggiunta, essi derivano dalla combustione, dal fumo di sigarette, dalle vernici, dalle colle e da innumerevoli prodotti di uso quotidiano.

Molti di questi COV risultano essere tossici, mentre alcuni sono considerati come possibili cancerogeni o mutageni. In questi campi non presentano limiti di sicurezza per le dosi perciò qualsiasi esposizione, se pur minima, implica un rischio per la salute umana. Inoltre, le emissioni di COV possono contribuire all'esaurimento dell'ozono stratosferico, all'effetto serra e alla formazione dello smog urbano.

Tradizionalmente i COV sono rimossi tramite purificatori dell'aria che sfruttano materiali adsorbenti come i carboni attivi. Questa soluzione risulta però essere solo temporanea e limitata dato che, dopo la fase di cattura, essi devono comunque essere eliminati in qualche maniera.

Molti studi hanno mostrato come l'ossidazione fotocatalitica dei COV sia un'ottima alternativa per la loro rimozione dall'aria<sup>1-3</sup>. Questa consiste nell'ossidazione a bassa temperatura delle sostanze organiche ad anidride carbonica, ossido di carbonio ed acqua utilizzando un catalizzatore a base di titanio (biossido di titanio,  $\text{TiO}_2$ ) in presenza di radiazione UV o vicino all'UV. Quando la superficie del semiconduttore è colpita da una luce con sufficiente energia a superare il suo band gap (circa 3,2 eV), un elettrone è in grado di muoversi nella banda di conduzione lasciando una buca nella banda di valenza. Queste specie formate migrano sulla superficie del solido e reagiscono con i composti adsorbiti che sono donatori o accettori di elettroni. Queste reazioni portano alla creazione di radicali liberi, altamente reattivi, che provvedono alla distruzione delle molecole inquinanti.

Numerose indagini stanno prendendo piede nel campo del dopaggio della  $\text{TiO}_2$  con metalli e non metalli con lo scopo di aumentare l'attività catalitica e di abbassare la band gap del semiconduttore, in modo tale da poter sfruttare radiazioni meno energetiche per poter così far lavorare il catalizzatore usando luce visibile<sup>4-6</sup>.

In questo lavoro ci si è concentrati sulla sintesi del biossido di titanio e delle sue varianti utilizzando dopanti della classe dei metalli e dei non metalli. È stata successivamente effettuata una caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori sintetizzati ed infine sono stati svolti test fotocatalitici per valutare l'effettiva attività e gli eventuali miglioramenti provocati dagli elementi scelti come dopanti.



# 1. Prologo

## 1.1 Inquinamento atmosferico

Da qualche decennio le nazioni industrializzate si trovano ad affrontare i problemi derivanti dall'inquinamento di acqua, suolo ed aria dovuto alle numerose attività umane. Questo ha portato ad un aumento della sensibilità della popolazione, del mondo politico e scientifico nei confronti di queste tematiche.

La Tabella 1.1 riporta la composizione dell'atmosfera nelle sue parti principali:

**Tabella 1.1:** composizione dell'aria umida nei suoi componenti principali.

Inquinante	Formula	Frazione molare (%)
Azoto	N <sub>2</sub>	78,08
Ossigeno	O <sub>2</sub>	20,95
Argon	Ar	0,934
Vapore acqueo	H <sub>2</sub> O	4-7

Sono presenti anche altri componenti in quantità dell'ordine dei ppm o ppb che, nonostante la loro piccolo ammontare, possono provocare variazioni consistenti nelle caratteristiche dell'atmosfera.

Un esempio è l'anidride carbonica, presente per 403,38 ppm, (settembre 2017, fonte: [www.co2.earth](http://www.co2.earth)) che risulta essere responsabile dell'effetto serra e, dunque, del riscaldamento globale.

Con il termine inquinamento atmosferico si intende tutti gli agenti fisici, chimici e biologici che modificano la composizione naturale dell'atmosfera terrestre. Per poter definire un inquinante bisogna prima introdurre il concetto di contaminante, ovvero un agente esterno al sistema di controllo che aggiunto ad esso ne modifica la composizione media. Quando il contaminante raggiunge una percentuale tale da indurre effetti nocivi all'ambiente o agli esseri viventi che lo abitano viene denominato inquinante.

L'inquinamento atmosferico può essere distinto in due categorie: quello di origine naturale e quello di origine antropica.

Quello naturale indica l'insieme delle sostanze inquinanti emesse da fonti, appunto, naturali che comprendono eruzioni vulcaniche, incendi, processi biologici, ecc., mentre quello di origine antropica si riferisce a quelle prodotte dall'uomo attraverso attività puramente artificiali come le emissioni industriali, il traffico veicolare, il riscaldamento domestico, l'utilizzo di chemicals ecc.

Qualunque sia la fonte di origine, gli inquinanti possono essere ulteriormente suddivisi in due classi: gli inquinanti primari e secondari.

Gli inquinanti primari indicano quelle sostanze la cui presenza nell'atmosfera è dovuta alla sua emissione o produzione diretta, mentre i secondari si trovano nell'ambiente a causa di reazioni chimico-fisiche avvenute dopo l'innesto in atmosfera. Esempi di inquinanti secondari sono l'ozono (O<sub>3</sub>) che deriva da reazioni fotochimiche e l'NO<sub>2</sub> formato dall'NO primario.

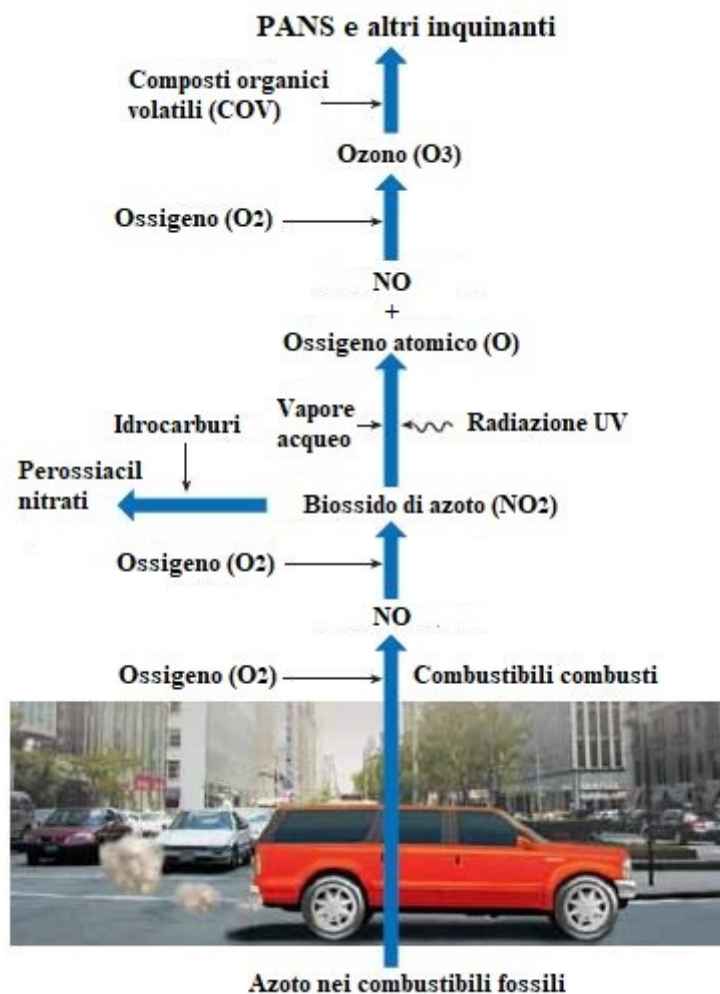
Questi prodotti intervengono nei complessi meccanismi di reazione che costituiscono il cosiddetto “smog fotochimico”.

Lo “smog fotochimico” è una tipologia di inquinamento che si viene a formare prevalentemente a causa degli ossidi di azoto e dei COV emessi in atmosfera che vengono lisi fotochimicamente grazie alla luce ultravioletta derivante dalla radiazione solare per formare ozono, radicali liberi e composti tossici come i perossiacilnitrati (PAN).

Esso può essere facilmente identificato grazie al caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino, colorazione data dalla grande quantità di ossidi di azoto che sono presenti. La grande importanza attribuita a questo fenomeno dipende dal fatto che nelle giornate di alta pressione e con temperature abbastanza elevate, questa “nube” di sostanze inquinanti può stabilizzarsi su di una particolare zona caratterizzata da una grande emissione di ossidi di azoto e di COV.

I composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali, inoltre sono in grado di degradare diversi materiali per il loro forte potere ossidante.

In Figura 1.1 è rappresentata una schematizzazione delle principali fasi di formazione dello “smog fotochimico”.



**Figura 1.1:** rappresentazione schematica della formazione dello "smog fotochimico"<sup>7</sup>, con modifiche.



## 1.2 Composti Organici Volatili (COV)

In base al comma 11, art.268 del DLgs152/2006, i composti organici volatili sono definiti come un qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una tensione di vapore di 0,01 kPa o superiore. Fanno parte di questa suddivisione molti composti chimici come gli idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, aldeidi e chetoni, terpeni, alcoli ed esteri.

Le principali fonti di emissione dei COV possono essere suddivise in due classi: le sorgenti outdoor e le sorgenti indoor.

Quando ci si sofferma sulle sorgenti outdoor si fa riferimento all'inquinamento derivante la combustione, la degradazione e l'evaporazione dei carburanti ed in misura minore, dalle emissioni industriali<sup>8</sup>. Tale fonte è una dei principali colpevoli dell'inquinamento indoor, a causa delle infiltrazioni delle sostanze pericolose negli ambienti interni. Per questo motivo è possibile trovare negli spazi chiusi gli stessi composti che si trovano all'esterno: ossidi di carbonio, azoto e zolfo, particolato, metalli pesanti e composti organici volatili.

Oltre a questi elementi comuni, l'inquinamento indoor può essere aggravato dalla presenza di sostanze pericolose derivanti dagli occupanti, dalle loro attività, dai materiali utilizzati per la costruzione o l'arredamento, dall'uso del riscaldamento o di impianti di condizionamento e dall'utilizzo di prodotti commerciali come solventi e pesticidi.

Le concentrazioni dei COV variano a seconda delle condizioni dell'ambiente circostante. Nel caso dell'inquinamento outdoor, essa dipende dalle condizioni atmosferiche. Infatti, nei mesi più freddi dell'anno questa risulta essere più elevata a causa del ristagno dell'aria che comporta un accumulo delle sostanze inquinanti nello strato più basso dell'atmosfera che sorvola una determinata zona di analisi. La concentrazione è ulteriormente influenzata dall'intensità del traffico veicolare, Figura 1.2.

Nel caso dell'inquinamento indoor, si ha una forte influenza dalle capacità adsorbenti e desorbenti dei materiali di arredo. Questi possono essere fonti di emissione diretta qualora presentino ad esempio verniciature o solventi applicati su di esso, oppure possono essere fonti secondarie nel caso accumulino inquinanti una volta immessi nell'ambiente per poi rilasciarli successivamente<sup>8</sup>.

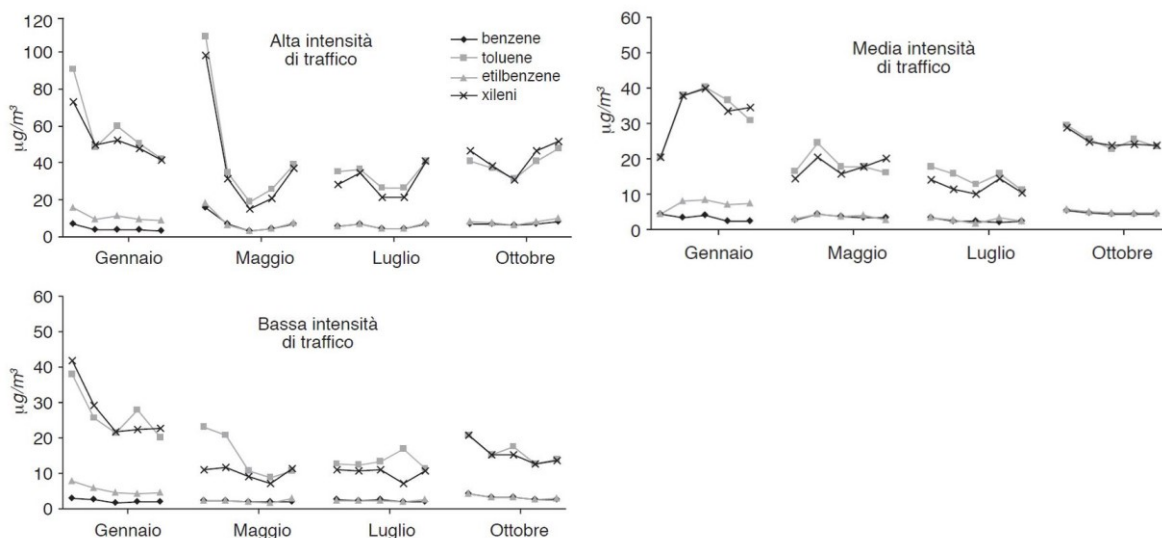


Figura 1.2: andamento COV a seconda del periodo e dell'intensità del traffico<sup>8</sup>, con modifiche.

Una volta rilasciati in atmosfera, i COV subiscono processi chimici di ossidazione e, nel caso siano in grado di assorbire la radiazione solare, di degradazione fotochimica che favoriscono la loro eliminazione dall'ambiente e dall'atmosfera. Per la maggior parte di questi composti, la loro disgregazione inizia grazie al radicale ossidrilico ( $\bullet\text{OH}$ ) che dà il via a reazioni di estrazione di idrogeno o di addizione al doppio legame nel caso la molecola ne presenti uno o più. L'eliminazione dei COV dipende, dunque, dalla struttura chimica della molecola, dalla concentrazione di radicali e dall'intensità della radiazione elettromagnetica incidente.

I composti organici volatili possono essere causa di molti disturbi alla salute umana, dai sintomi più lievi a quelli più gravi. Le patologie possono spaziare dal disagio sensoriale ai gravi effetti a carico di organi ed apparati, in particolare a causa del sistema nervoso centrale.

L'esposizione a tali composti può portare ad effetti acuti (a breve termine) sia cronici (a lungo termine). Nel primo caso si ha una sola esposizione e, a seconda della concentrazione, si possono presentare sintomi come irritazioni a naso, bocca e gola, mal di testa e asma. Nel caso, invece, che la somministrazione sia più lunga possono verificarsi effetti più gravi che variano a seconda del tipo di composto, come danni ai reni ed al fegato<sup>1</sup>.

Alcuni di questi composti sono riconosciuti come cancerogeni per l'uomo (benzene) o per gli animali (cloroformio).

### 1.2.1 Quadro normativo

Gli articoli 275, 276 e 277 del Decreto Legislativo n. 152/06 si occupano delle emissioni dei composti organici volatili. In particolare il numero 275 regola quelle emissioni derivanti da impianti, macchinari e sistemi non fissi o da operazioni manuali. Il numero 276 si occupa di quelle prodotte dal deposito e del caricamento dei carburanti nei terminali e presso gli impianti di distribuzione. Infine il numero 277 regola il recupero dei COV prodotti durante le operazioni di rifornimento degli autoveicoli presso gli impianti di distribuzione del carburante.

L'articolo 275 rimanda all'allegato III alla parte quinta dello stesso decreto che stabilisce, relativamente alle emissioni di composti organici volatili, i valori limite di emissione, le modalità di monitoraggio e di controllo delle emissioni, i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati ai valori limite e le modalità di redazione del piano di gestione dei solventi.

La Direttiva 2004/42/CE, attuazione del Decreto Legislativo 27 marzo 2006 n.161 regola la limitazione delle emissioni di COV dovuti all'uso di solventi organici in alcune vernici e pitture. La direttiva limita l'immissione sul mercato a prodotti con un contenuto massimo di COV, che presentano specifiche etichette, inoltre delinea i metodi di calcolo e definisce i valori limite per le sottocategorie.

### 1.3 La fotocatalisi

La fotocatalisi è un processo naturale in cui una sostanza, il fotocatalizzatore, favorisce la cinetica di una reazione chimica attraverso l'utilizzo di una radiazione luminosa che sia questa naturale o artificiale. L'aumento della velocità della reazione è data dal fatto che ogni trasformazione chimica ha una propria energia di attivazione e il catalizzatore serve proprio ad abbassare questo livello energetico, pur non modificando la termodinamica che regola il fenomeno.

Grazie all'energia fornita dalle onde luminose, i fotocatalizzatori sono in grado di generare delle specie reagenti fortemente ossidanti in grado di degradare i composti organici presenti nell'ambiente di lavoro, sia in fase gassosa che in fase acquosa.

La comprensione dei meccanismi che stanno alla base dei processi fotocatalitici derivano dalle numerose ricerche effettuate dagli studiosi Fujishima e Honda che, nel 1972, riuscirono ad effettuare la dissociazione dell'acqua su elettrodi di biossido di titanio<sup>10</sup>.

I loro studi avevano come principale obiettivo quello della produzione di idrogeno. Negli ultimi anni, però, l'interesse si è allargato ad altri campi, come quello dell'utilizzo della fotocatalisi per l'abbattimento di inquinanti dell'aria e delle acque. Inoltre, sta prendendo piede anche l'utilizzo di materiali fotocatalitici per la sanitizzazione degli strumenti in ambito medico, nell'auto-pulizia dei muri e dei vetri e in numerosi altri campi.

I materiali più usati in fotocatalisi sono i semiconduttori. I semiconduttori sono materiali che presentano una conducibilità elettronica intermedia tra i conduttori e gli isolanti, Figura 1.3. Il loro comportamento può essere descritto da un modello a bande.

Quando atomi isolati, caratterizzati da orbitali occupati ed orbitali vuoti vengono messi insieme in un reticolo cristallino, formano degli orbitali molecolari i cui livelli energetici creano delle bande continue di energia. Queste hanno livelli di energia differenti: quella a livello più basso è chiamata banda di valenza, o VB, che risulta essere completamente piena (o quasi) di elettroni, mentre quella ad energia superiore è denominata banda di conduzione, o CB, che raccoglie quegli elettroni eccitati che hanno energia sufficiente ad effettuare il salto energetico.

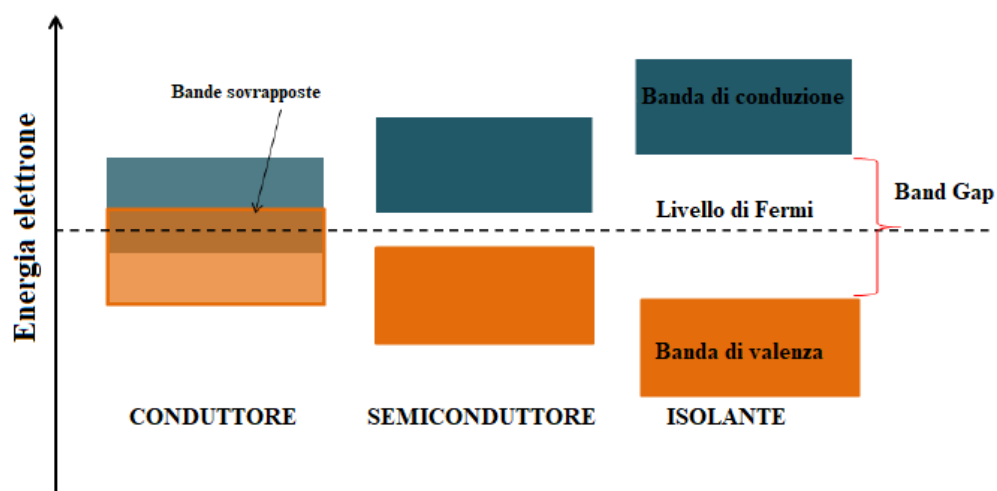
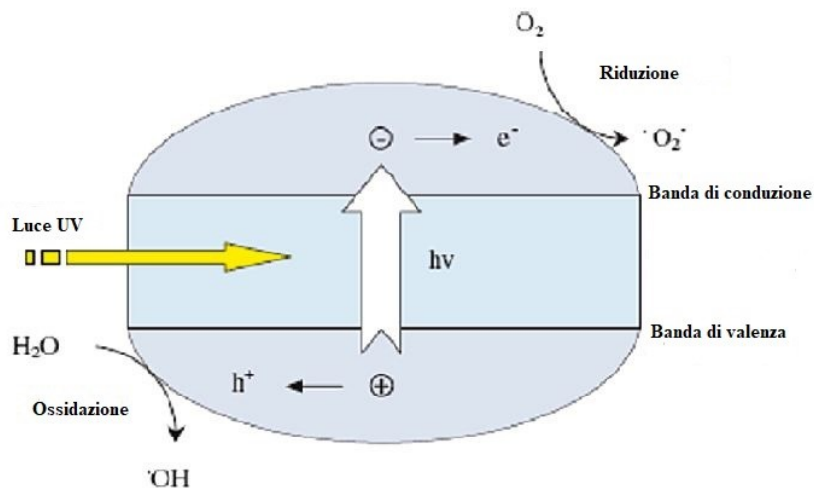


Figura 1.3: schematizzazione delle bande per materiali conduttori (a destra), semiconduttori (in centro) e isolanti (a sinistra)<sup>9</sup>, con modifiche.

Quando un elettrone supera questo band gap energetico, o  $E_g$ , lascia nella banda di valenza una buca di potenziale ( $h_{vb}^+$ ). L'elettrone eccitato nella banda di valenza e la buca di potenziale possono ri-aggregarsi e dissipare l'energia utilizzata per il salto sotto forma di calore, oppure possono reagire con delle molecole accettori o donatrici di elettroni adsorbite sulla superficie del catalizzatore o con gli strati carichi elettricamente delle molecole intorno.

Nel caso in cui non sia disponibile un substrato esterno con il quale fare avvenire la reazione redox, l'energia, come detto prima, è dissipata nel giro di nanosecondi in un processo che viene chiamato ricombinazione<sup>11</sup>.

La fotocatalisi ha sempre inizio con la generazione di questa coppia buca-elettrone grazie all'assorbimento di un fotone. Se le condizioni sono favorevoli (no ricombinazione), le cariche migrano sulla superficie del catalizzatore per dare trasferimento di carica: l'elettrone nella banda di conduzione può essere ceduto ad una molecola adsorbita sulla superficie e, quindi, risulta essere un buon riducente, mentre la buca di potenziale è un buon ossidante perché riceve facilmente un elettrone dalle molecole pre-adsorbite, Figura 1.4.



**Figura 1.4:** schematizzazione del processo fotocatalitico<sup>2</sup>, con modifiche.

Una volta avvenuta questa reazione redox si è in presenza di due specie molto reattive, tipicamente radicali liberi, che sono in grado di attaccare facilmente gli altri componenti del sistema ovvero gli agenti inquinanti o le sostanze organiche e/o inorganiche.

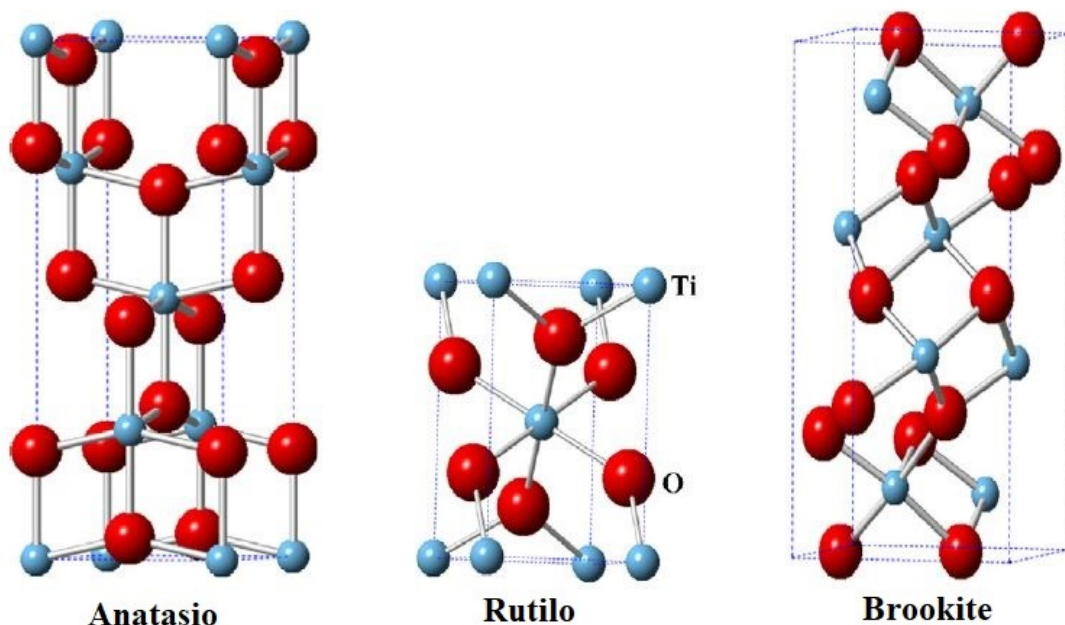
## 1.4 Il biossido di titanio, $TiO_2$

Il titanio è il nono elemento più abbondante sulla Terra, il quarto elemento più presente e costituisce lo 0,63% della crosta terrestre. Si presenta principalmente legato ad altri elementi ed è uno dei maggiori componenti delle rocce sedimentarie e ignee.

Nella forma di biossido di titanio, esso presenta tre principali strutture cristalline: l'anatasio, il rutilo e la brookite, Figura 1.5. In tutte le forme si ha una struttura base formata da un atomo di titanio circondato da sei atomi di ossigeno in una configurazione ottaedrica più o meno distorta<sup>12</sup>.

L'anatasio presenta collegamenti vertice-vertice tra ottaedri, il rutilo spigolo-spigolo mentre la brookite è un misto tra queste due tipologie.

L'anatasio e il rutilo rientrano nella categoria dei semiconduttori e di conseguenza presentano una banda di valenza, occupata dagli elettroni che derivano principalmente dagli orbitali 2p dell'ossigeno e una banda di conduzione che comprende maggiormente gli orbitali 3d del titanio<sup>12</sup>. La differenza di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione è di 3,2 eV per l'anatasio e 3,0 eV per il rutilo<sup>13</sup>.



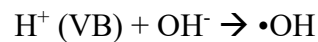
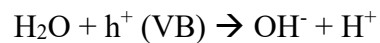
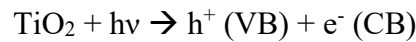
**Figura 1.5:** le tre principali forme cristalline del biossido di titanio<sup>14</sup>, con modifiche.

### 1.4.1 La titania come fotocatalizzatore

Tra i materiali studiati nella fotocatalisi, la titania è quello che ha suscitato maggiore interesse grazie alle sue caratteristiche di essere stabile a lungo termine, di non essere tossico e di essere molto attivo rispetto agli altri semiconduttori.

Alcuni studi supportano la teoria per la quale l'anatasio sia la fase cristallina più attiva nella fotocatalisi, mentre altri suppongono che la migliore efficienza catalitica si verifichi quando si presenta un mix di anatasio e rutilo<sup>1</sup>.

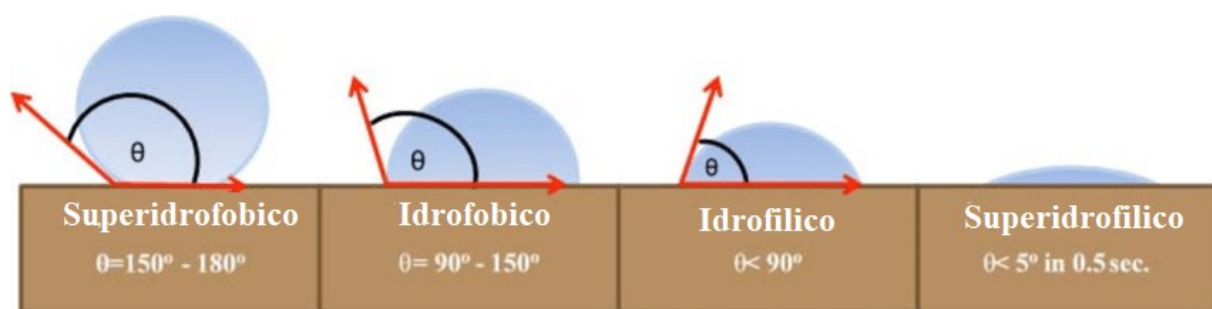
Il meccanismo di produzione delle specie reattive è quello tipico dei semiconduttori, con la formazione di una coppia buca-elettrone in grado di fungere da accettore e donatore di elettroni. Le reazioni avvengono sulla superficie del catalizzatore perciò le molecole che partecipano alla reazione redox devono essere adsorbite. Nel caso della titania le molecole di acqua e di O<sub>2</sub> fungono da precursori per la formazione delle vere e proprie specie ossidanti, in questo caso il radicale idrossido e il radicale superossido, seguendo il meccanismo schematizzato<sup>1</sup>:



Per i valori di band gap menzionati sopra, la TiO<sub>2</sub> risulta attiva nel campo delle radiazioni UV. Molte ricerche sono in atto per cercare di ridurre il valore della barriera energetica, in modo tale da poter rendere attivo il catalizzatore anche nel campo della luce visibile.

Si cerca di raggiungere questo obiettivo attraverso l'utilizzo di elementi dopanti (metalli e non) che vanno a modificare le caratteristiche superficiali e strutturali del catalizzatore. Questi dopanti possono esistere come specie superficiali o come elementi sostituenti gli atomi di titanio nel reticolo cristallino<sup>4</sup>.

La fotocatalisi con il biossido di titanio è usata nel campo dell'abbattimento di inquinanti, come i COV, ma esistono anche altri scopi come ad esempio la creazione di superfici autopulenti, grazie alla capacità della TiO<sub>2</sub> di conferire al materiale su cui è depositata delle caratteristiche superidrofile, Figura 1.6. Questo vuol dire che l'angolo di contatto che esiste tra la goccia di acqua e la superficie tende a zero nel momento in cui si irradia il sistema con una radiazione sufficientemente energetica, contribuendo così alla formazione di un film uniforme ed interferendone la disposizione in gocce. Ciò favorisce la pulizia e il dilavamento automatico delle sostanze degradate dall'attività fotocatalitica.



**Figura 1.6:** definizione di superidrofilia, idrofilia, idrofobia e superidrofobia<sup>15</sup>, con modifiche.

## Bibliografia:

1. Hussain, M., Russo, N. & Saracco, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **166**, 138–149 (2011).
2. Hussain, M., Bensaid, S., Geobaldo, F., Saracco, G. & Russo, N. Photocatalytic Degradation of Ethylene Emitted by Fruits with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 2536–2543 (2011).
3. Alberici, R. M. & Jardim, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **14**, 55–68 (1997).
4. Zhang, P. *et al.* Structure of Nitrogen and Zirconium Co-Doped Titania with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4622–4629 (2014).
5. Piumetti, M. *et al.* Fe- and V-doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: Characterization and role in the oxidation of AO7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the dark. *Catal. Today* **227**, 71–79 (2014).
6. Guo, S. *et al.* Synthesis of phosphorus-doped titania with mesoporous structure and excellent photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3032–3036 (2013).
7. Living in the Environment: Principles, Connections, and Solutions - G. Tyler Miller, Scott Spoolman
8. Fuselli, S., Paduano, S. & Soriero, A. Andamenti stagionali di alcuni composti organici volatili all'interno ed all'esterno di abitazioni situate in zone caratterizzate da differenti intensity di traffico veicolare nella città di Roma. *Ann. Dell'Istituto Super. Sanità* **38**, 175–185 (2002).
9. Mahato, N., Omaish Ansari, M. & Cho, M. H. *Production of Utilizable Energy from Renewable Resources: Mechanism, Machinery and Effect on Environment.* **1116**, (2015).

10. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
11. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
12. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
13. Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. & Scheel, H. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716–6723 (1996).
14. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, 1–29 (2015).
15. Asmatulu, R. *Highly Hydrophilic Electrospun Polyacrylonitrile/ Polyvinylpyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment*. (2016).



## 2. Preparazione dei catalizzatori

Il metodo di sintesi più utilizzato per la creazione dei fotocatalizzatori a base di titanio è il metodo sol-gel. La prima apparizione di questa tecnologia è stata descritta da J.J. Ebelmen nel 1845 durante la sintesi della silice. Notò come gli esteri della silice si idrolizzavano lentamente in presenza di umidità per dare la silice idrata<sup>1</sup>. Il processo rimase però conosciuto a pochi scienziati e venne effettivamente utilizzato dal 1930 grazie alla Schott Glass Company in Germania<sup>2</sup>.

Un colloide è una sospensione in cui la fase dispersa è dell'ordine di 1-1000 nm, quindi le forze gravitazionali sono trascurabili e le interazioni sono dominate dalle forze a corto raggio, come quelle di Van Der Waals e dalle cariche superficiali. Un sol è una dispersione colloidale di particelle solide in un liquido mentre il gel è un materiale colloidale costituito da un liquido disperso ed inglobato nella fase solida.

Il metodo sol-gel è una tecnica che ha preso sempre più piede nel campo delle ceramiche e nella scienza dei materiali in generale. I prodotti delle sintesi sono principalmente ossidi metallici partendo da una soluzione di monomeri che vengono convertiti in una soluzione colloidale (sol) la quale funge da precursore per la formazione di un gel attraverso reazioni di idrolisi e condensazione, Figura 2.1. I precursori più usati sono gli alcossidi metallici ed i cloruri di metallo.

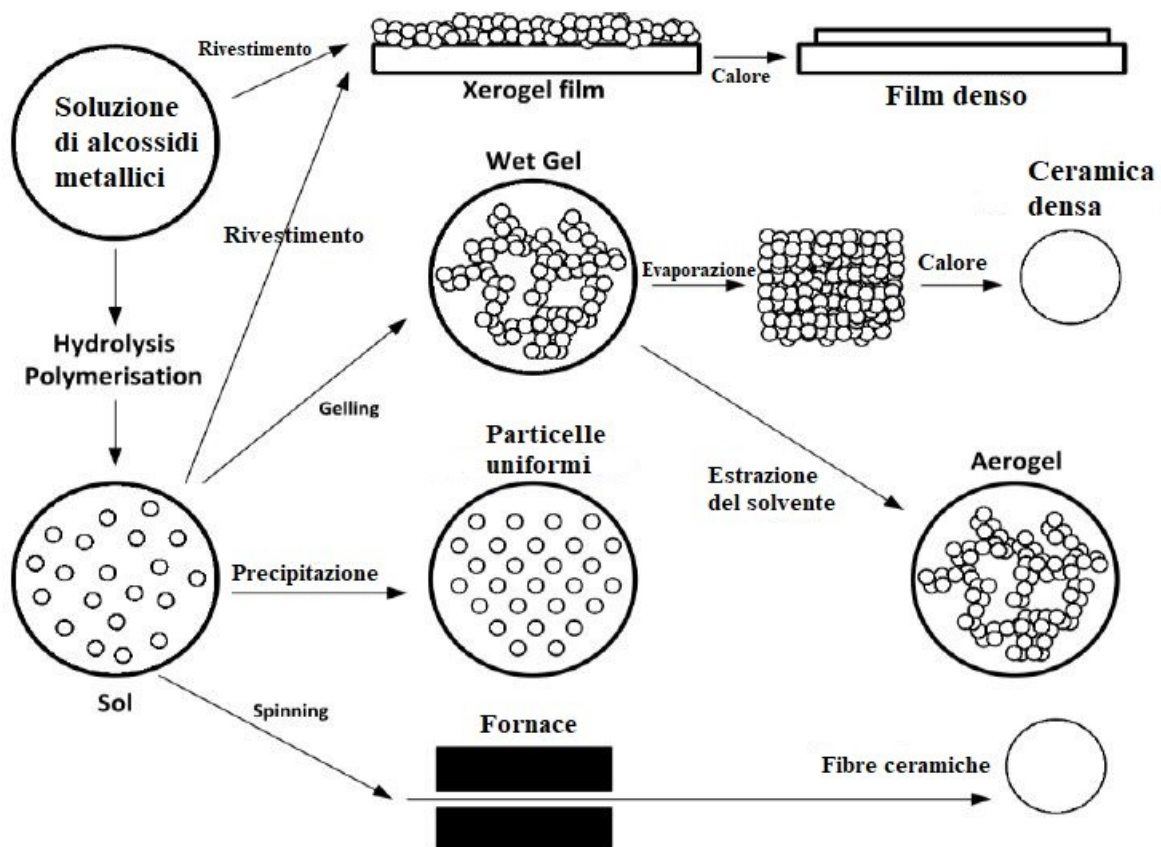


Figura 2.1: metodo sol gel per la preparazione di vari solidi<sup>3</sup>, con modifiche.

Il sol può essere depositato su di un substrato per formare un film oppure usato per sintetizzare delle polveri o ancora per ottenere forme specifiche come aerogel, monoliti e fibre.

Questa tecnologia offre numerosi vantaggi: è una tipologia di sintesi poco costosa, può essere effettuata a temperatura ambiente, è possibile controllare la forma, le dimensioni e le proprietà del catalizzatore creato, infine offre una maggiore purezza ed omogeneità rispetto alle materie prime utilizzate<sup>4</sup>.

## 2.1 Sintesi titania mesoporosa

### 2.1.1 Preparazione dei campioni

Sono stati preparati due campioni di titania seguendo due procedimenti di sintesi differenti.

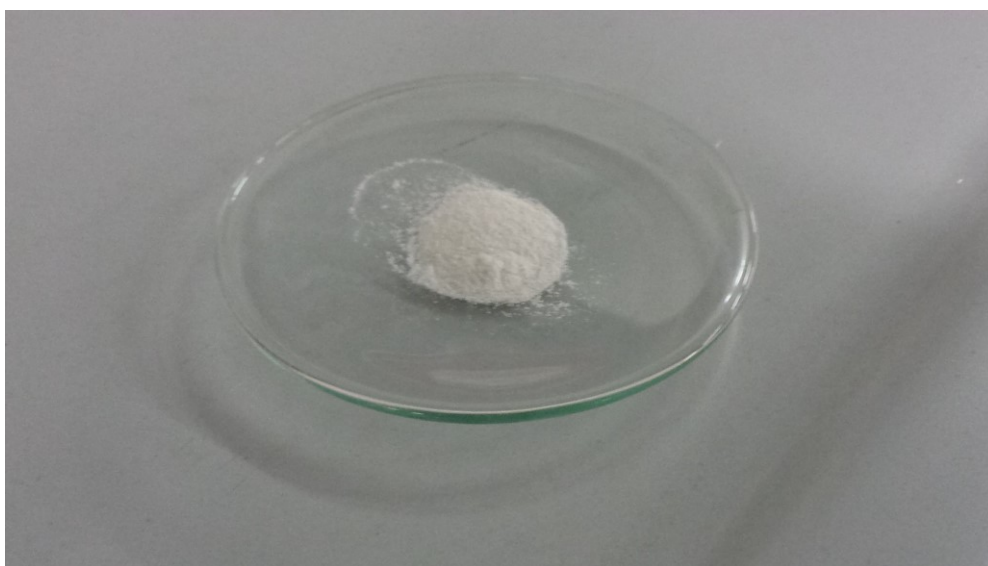
Per il primo campione sono state preparate due soluzioni<sup>5</sup>:

- Soluzione A: 10 g di butilenossido di titanio sono stati aggiunti goccia a goccia ad una soluzione di 60 mL di acido acetico 20% in volume. Il tutto è stato mantenuto in agitazione per 4 ore a temperatura ambiente;
- Soluzione B: 6 g di Pluronic 123 sono stati disciolti in 40 mL di etanolo mantenendo in agitazione per 4 ore.

Il passo successivo è stato l'aggiunta goccia a goccia della soluzione B a quella A. Il tutto è stato messo in agitazione per 24 ore. Successivamente, il gel ottenuto è stato messo all'interno di un'autoclave di Teflon e lasciato in forno ad 85°C per 48 ore. Il risultato è stato filtrato, essiccato ad 80°C e calcinato a 450°C per 4 ore seguendo una rampa di riscaldamento di 1,8°C/min.

Il campione è stato pesato, pestato e catalogato come TiO<sub>2</sub>-m, Figura 2.2.

Con le dosi sopra indicate sono stati ottenuti 0,97 grammi di polvere.

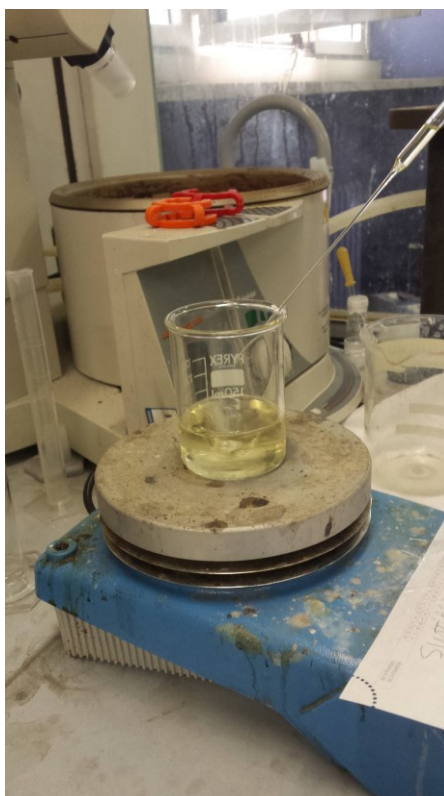


**Figura 2.2:** particolare della polvere di titania ottenuta con metodo sol-gel.

Per il secondo campione si è proceduto, invece, in questo modo<sup>6</sup>:

- Soluzione A: 1 mL di acqua è stato aggiunto a 40 mL di etanolo anido;
- Soluzione B: 1 mL di HCl 12 M è stato mescolato con 12 mL di butilenossido di titanio.

La soluzione B è stata aggiunta alla soluzione A goccia a goccia, Figura 2.3, e la soluzione finale è stata lasciata in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Successivamente, il risultato è stato essiccato a 100°C ed infine calcinato a 450 °C per 6 ore seguendo una rampa di riscaldamento di 1,8°C/min.



**Figura 2.3:** particolare dell'aggiunta goccia a goccia della soluzione B nella soluzione A

Il campione è stato pesato e catalogato come TiO<sub>2</sub>-3days.

Con le dosi sopra indicate sono stati ottenuti 2,5 grammi di catalizzatore.

## 2.2 Sintesi titania mesoporosa “dopata”

Per cercare di aumentare l'attività catalitica oppure per riuscire ad abbassare la barriera energetica del semiconduttore, il biossido di titanio è stato dopato con elementi metallici e non metallici. Questi elementi possono essere presenti come specie superficiali o come elementi sostituzionali che prendono il posto dell'atomo di titanio nel reticolo cristallino del catalizzatore<sup>5</sup>.

In questo studio gli elementi testati come dopanti sono stati: fosforo, zirconio ed azoto. In aggiunta, si è valutato l'effetto di un co-dopaggio utilizzando zirconio ed azoto.

### 2.2.1 Preparazione dei campioni

Per il campione dopato con il fosforo è stata seguita la prima tipologia di sintesi descritta nella sotto-sezione 2.1.1<sup>5</sup> con la sola modifica data dall'aggiunta alla soluzione A (in fase di preparazione della stessa) di 0,169 g di acido fosforico 85% w/w. Questo garantisce un rapporto atomico tra titanio e fosforo del 5%.

Per quanto riguarda i campioni dopati con fosforo ed azoto la procedura di sintesi adottata è stata la seconda proposta nella sotto-sezione 2.1.1<sup>6</sup>.

- N-TiO<sub>2</sub>, Fig 2.4: dopo l'unione della soluzione B nella A, aggiungere 0.45 mL di ammoniaca al 30% in modo da ottenere un rapporto atomico tra azoto e titanio del 20%.
- Zr-TiO<sub>2</sub>: nella fase di preparazione della soluzione A, oltre all'acqua ed all'etanolo, aggiungere 2.27 g di cloruro di zirconio ottaidrato (ZrOCl<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O) in modo da avere un rapporto atomico tra zirconio e titanio del 20%.
- Zr-N-TiO<sub>2</sub>: nella fase di preparazione della soluzione A, oltre all'acqua ed all'etanolo, aggiungere 1.71 g di cloruro di zirconio ottaidrato (ZrOCl<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O). Dopo l'unione della soluzione B nella A, aggiungere 0.34 mL di ammoniaca al 30%. In questo modo i rapporti atomici tra azoto e titanio e zirconio e titanio sono fissati al 15%.



**Figura 2.4:** particolare della polvere di titania dopata con azoto (N-TiO<sub>2</sub>) ottenuta con metodo sol-gel.

Nella Tabella 2.1 è mostrato un riepilogo dei rapporti molari e delle quantità ottenute.

**Tabella 2.1:** Rapporti molari e quantità ottenute per i catalizzatori sintetizzati

	Rapporto molare (%)	Massa ottenuta (g)
TiO <sub>2</sub> -m	—	0,97
TiO <sub>2</sub> -3days	—	2,5
N-TiO <sub>2</sub>	N/Ti: 20	2,45
Zr- TiO <sub>2</sub>	Zr/Ti: 20	3,81
Zr-N- TiO <sub>2</sub>	Zr/Ti = N/Ti: 15	3,3
P- TiO <sub>2</sub>	P/Ti: 5	2,11

## **Bibliografia:**

1. Livage, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* 3–14 (Springer, Boston, MA, 2004).
2. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. (Academic Press, 1990).
3. Piumetti, M. & Russo, N. *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. (Clut, 2017).
4. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H. A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *Int J Mol Sci* **11**, 2336–2361 (2010).
5. Piumetti, M. *et al.* Fe- and V-doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: Characterization and role in the oxidation of AO7 by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the dark. *Catalysis Today* **227**, 71–79 (2014).
6. Zhang, P. *et al.* Structure of Nitrogen and Zirconium Co-Doped Titania with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 4622–4629 (2014).

### 3. Caratterizzazione

#### 3.1 Porosimetria ad azoto a 77K

Per determinare l'area superficiale ( $S_{BET}$ ), la dimensione e il volume dei pori dei campioni in esame è stata effettuata una caratterizzazione che sfrutta l'adsorbimento di tipo fisico e il desorbimento di azoto sul catalizzatore alla temperatura di 77K.

Lo strumento utilizzato (Micromeritics TriStar II Asap 3020, Figura 3.1) restituisce i valori richiesti sfruttando un'estensione dell'ipotesi di Langmuir, basata sull'adsorbimento su di un monolayer, ad un sistema multilayer<sup>1</sup>.

Per effettuare il test è necessario inserire i campioni in delle burette, pesarli, effettuare un pretrattamento e, successivamente, posizionarle nello strumento per dare il via alla misurazione vera e propria.

Il pretrattamento consiste in un degasaggio dei campioni utilizzando uno strumento (Micromeritics FlowPrep 060, Figura 3.1) che, grazie all'aumento di temperatura fino a 200°C, permette di liberare la superficie della polvere da sostanze indesiderate che andrebbero ad influire sull'adsorbimento dell'azoto e, quindi, sull'effettiva misura. Nello stesso momento una pompa da vuoto permette di evacuare i gas così liberati.



**Figura 3.1:** A sinistra, Micromeritic FlowPrep 060 per il degasaggio dei campioni, a destra, Micromeritics TriStar II Asap 3020 per il test.

Una volta terminato il pretrattamento, i campioni vanno nuovamente pesati a causa della possibile perdita di massa durante la fase preliminare. Successivamente le burette vengono inserite nello strumento di misura e, tramite un software, si impostano i parametri voluti tra cui la massa di ciascuna polvere.

Nell'analisi BET viene usato l'azoto per la sua purezza e per le sue forti interazioni con i solidi. Dato che le forze scambiate tra la fase gassosa e il solido sono deboli, il gas viene raffreddato a 77K usando azoto liquido per ottenere una quantità di adsorbato apprezzabile<sup>2</sup>.

Ogni molecola di azoto adsorbita ha una sezione trasversale di  $16.2 \text{ \AA}^3$  quindi, misurando la quantità di molecole di  $N_2$  adsorbite in un singolo strato, si può risalire alla misura di area superficiale<sup>2</sup>:

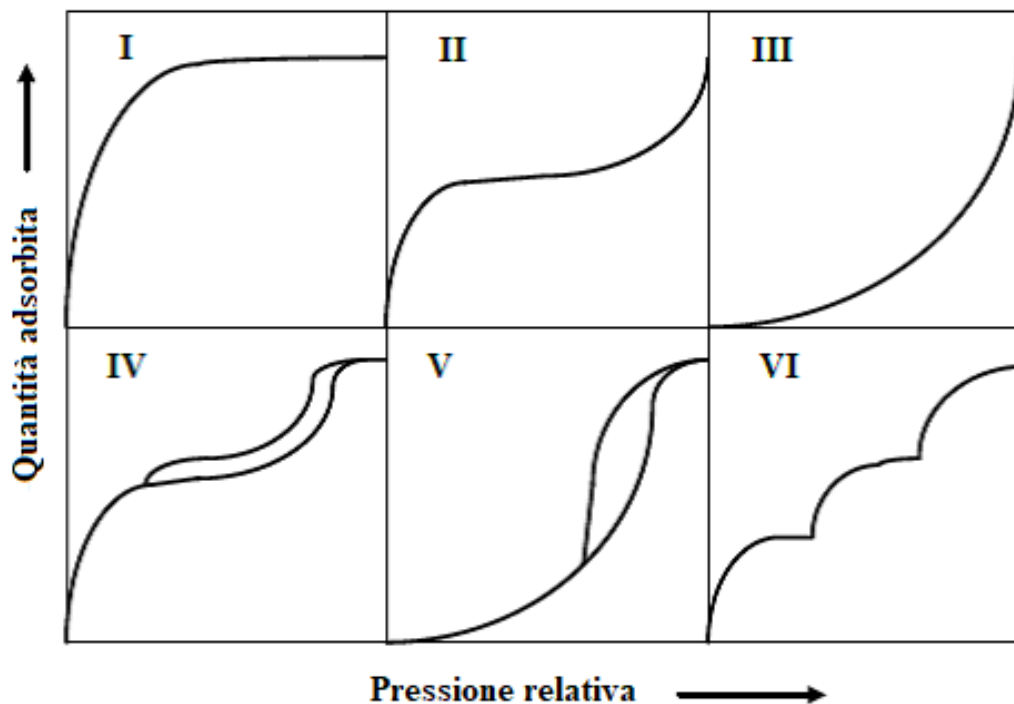
$$S_{BET} = n_m A_m N \quad (3.1)$$

dove:

- $n_m$  è la capacità del monostato (mole/g);
- $A_m$  è l'area occupata da una molecola ( $\text{m}^2/\text{molecola}$ );
- $N$  è il numero di Avogadro (molecole/mole).

La quantità di gas adsorbito dipende dall'area esposta ma anche dalla temperatura, dalla pressione e dalle forze d'interazione tra gas e solido.

Dopo che la fase di adsorbimento è stata completata, l'azoto viene liberato dal campione e raccolto. I dati vengono presentati sotto forma di isoterme le quali riportano la quantità di gas adsorbito in funzione della pressione relativa<sup>2</sup>, Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Isoterme di adsorbimento dell'azoto a 77K<sup>1</sup>, con modifiche.



### Tipo I

Rappresenta una pseudo-isoterma di Langmuir<sup>2</sup>, tipica di molti solidi microporosi come le zeoliti (dimensione dei pori < 2nm).

### Tipo II

Rappresenta i solidi non porosi o quelli macroporosi (dimensione dei pori > 50nm). Presenta due tratti caratteristici: il primo indica la formazione di un monolayer, mentre il secondo, con crescita esponenziale evidenzia la condensazione capillare e la formazione di un multilayer. Il tipo II è caratteristico di materiali con forze fluido-solido molto forti.

### Tipo III

È una curva caratteristica dei solidi non porosi e dei materiali che presentano forze deboli tra esso ed il solido. Non si ha formazione di un monolayer e le molecole si adsorbono preferenzialmente su altre già presenti sul solido.

### Tipo IIII

Tipica dei solidi mesoporosi. Il primo tratto è simile al tipo II con formazione di un monolayer e successiva condensazione capillare. La fase di desorbimento segue un percorso diverso rispetto a quello di adsorbimento: questo fenomeno viene chiamato isteresi.

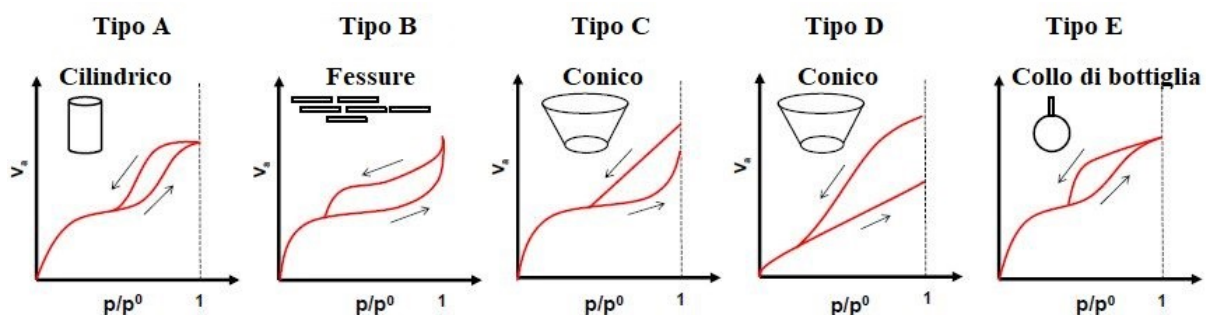
### Tipo V

Rappresenta i solidi mesoporosi ma è poco comune. Non si ha formazione di un monolayer e le molecole si adsorbono principalmente su quelle già presenti sul solido.

### Tipo VI

Molto poco comuni. Rappresenta i sistemi energeticamente uniformi e che non presentano porosità.

La forma che assume l'isteresi nelle isoterme BET fornisce informazioni sulla presenza di mesopori e sulla loro geometria<sup>1</sup>. La IUPAC ha creato una classificazione empirica su questi cicli d'isteresi, Figura 3.3.

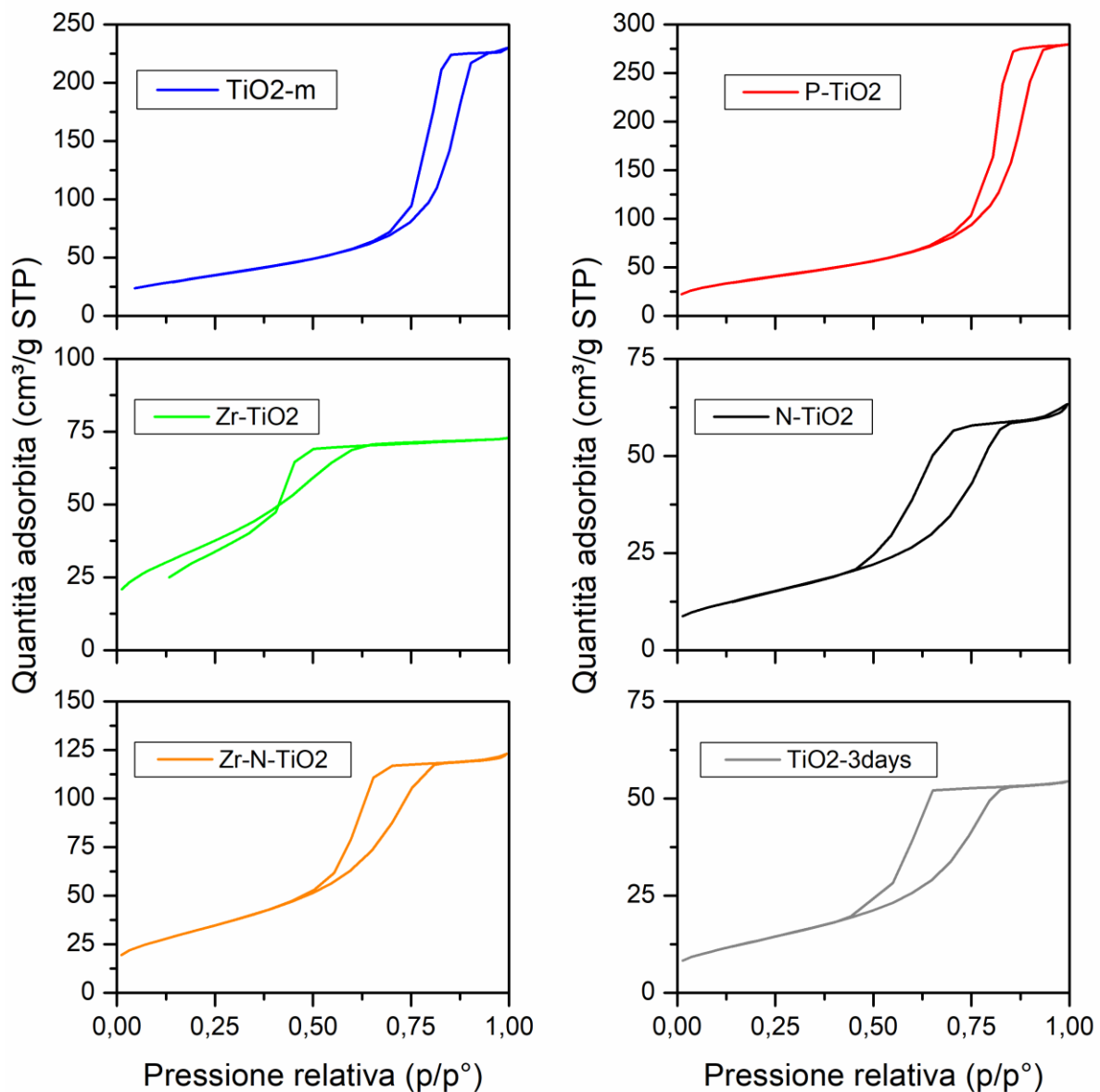


**Figura 3.3:** cicli d'isteresi e forma dei pori<sup>1</sup>, con modifiche.

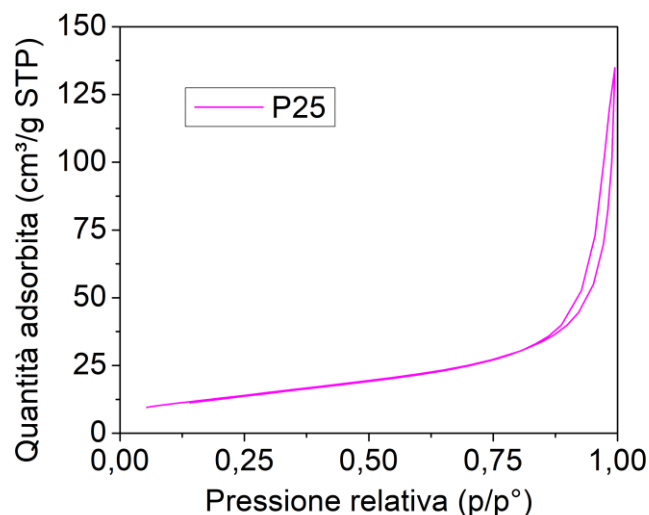
Esistono varie procedure per valutare, invece, la distribuzione delle dimensioni dei pori, ma il metodo computazionale più usato è il BJH proposto da Barrett, Joyner e Halenda che si basa sull'equazione di Kelvin considerando tutti i pori come cilindrici o lamellari<sup>1</sup>.

### 3.1.1 Risultati ottenuti

In Figura 3.4 sono mostrati i risultati ottenuti per i campioni sintetizzati in questo studio, mentre in Figura 3.5 viene riportata l'analisi al campione di titania commerciale Degussa P25.



**Figura 3.4:** isoterme BET per i campioni sintetizzati in questo studio.



**Figura 3.5:** isoterma BET del campione commerciale Degussa P25.

Come si può riscontrare dai risultati riportati e dalla schematizzazione della classificazione IUPAC della forma dei pori riportata in Figura 3.3, tutti i campioni sintetizzati e anche quello commerciale presentano pori cilindrici.

La Tabella 3.1 riporta i risultati riguardanti l'area superficiale, la dimensione dei pori e il loro volume.

**Tabella 3.1:** risultati analisi BET: area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori.

	Area BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume pori (cm <sup>3</sup> /g)	Dimensione pori (nm)
TiO <sub>2</sub> -m	120	0,34	12
TiO <sub>2</sub> -3days	50	0,08	7
P-TiO <sub>2</sub>	140	0,43	12
N-TiO <sub>2</sub>	50	0,09	7
Zr-TiO <sub>2</sub>	130	0,11	4
P-25	50	0,11	9
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	120	0,19	6

Come si può verificare dalla tabella sopra riportata, tutti i campioni presentano una dimensione dei pori che rientra nella definizione di solidi mesoporosi, ovvero con una dimensione dei pori che va dai 2 ai 50 nm.

Si può anche notare come i due campioni di titania presentino caratteristiche molto differenti tra loro. Questo può essere dovuto alle differenti metodologie di sintesi utilizzate. Nel caso del campione TiO<sub>2</sub>-m è stato effettuato un trattamento idrotermale di 48 ore assente nella sintesi del campione TiO<sub>2</sub>-3days, in aggiunta la velocità con la quale il solvente viene rimosso in fase di essiccazione influenza molto i cambiamenti strutturali e la distribuzione della porosità<sup>4</sup>, questo vale per tutte le polveri testate.

### 3.2 XRD

La tecnica di diffrazione dei raggi X, comunemente denominata XRD (X-Ray Diffraction) è spesso utilizzata per caratterizzare le polveri dato che fornisce informazioni sulla struttura cristallina del solido. Scoperta nel 1912, essa può essere usata per valutare la fase cristallina e la dimensione dei cristalliti.

I raggi X sono fasci ad alta energia e a bassa lunghezza d'onda di una radiazione elettromagnetica. Essi sono prodotti da elettroni ad alta velocità accelerati da un campo ad alto voltaggio che collidono con una parete metallica<sup>5</sup>. La rapida decelerazione permette all'energia cinetica degli elettroni di essere convertita nell'energia dei raggi X che vengono emessi dal metallo.

Nell'analisi, un fascio di raggi X colpisce il campione e viene diffratto dalla struttura cristallina del campione seguendo la legge di Bragg, Figura 3.6, che si basa sull'interferenza costruttiva o distruttiva delle radiazioni.

Si ha interferenza costruttiva quando le radiazioni hanno una differenza di fase di  $n\lambda$  dove  $n$  è un numero intero mentre  $\lambda$  è la lunghezza d'onda, mentre l'interferenza è chiamata distruttiva quando la differenza di fase è  $n\lambda/2$ <sup>5</sup>.

I fasci diffratti saranno in fase solo quando la legge di Bragg è soddisfatta, ovvero quando:

$$n\lambda = 2d \sin\theta^1 \quad (3.2)$$

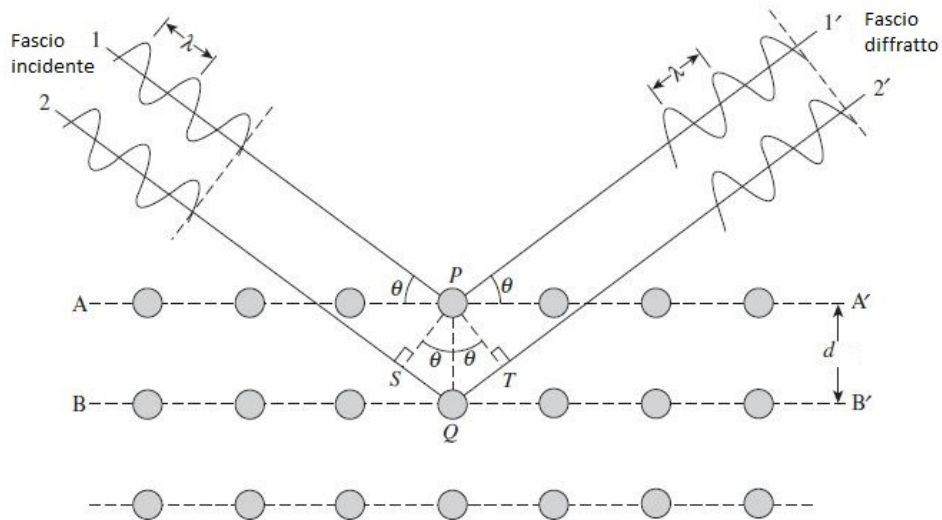
Dove:

- $n$  è un numero intero;
- $\lambda$  è la lunghezza d'onda;
- $d$  (ordine di diffrazione) è la distanza tra i piani cristallini della fase cristallina;
- $\theta$  è l'angolo di diffrazione.

Lo strumento utilizzato per questa analisi è chiamato diffrattometro a raggi X (X' Pert Philips PW3040 con radiazioni  $K\alpha$  di rame con range  $2\theta = 20^\circ-70^\circ$ , step di  $0,05^\circ$  e tempo di step 0,2 secondi) dove un fascio monocromatico è usato per esaminare la forma cristallina del campione.

Cambiando continuamente l'angolo d'incidenza della radiazione X viene raccolto uno spettro intensità di diffrazione vs. angolo di diffrazione ( $2\theta$ ).

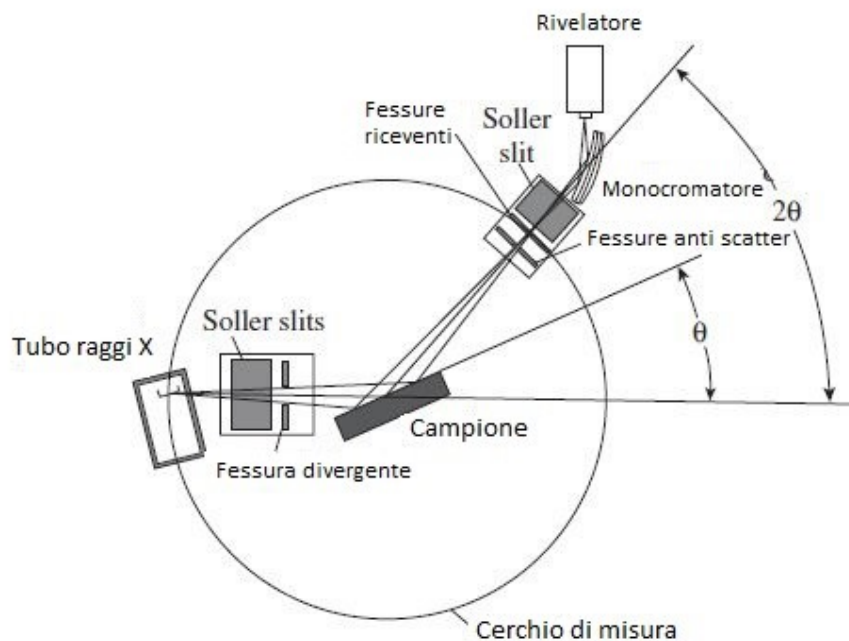
Il fascio di raggi X prodotto passa attraverso delle fessure, chiamate Soller slits, che evitano la divergenza del fascio in direzioni non volute, successivamente questi colpiscono il campione e vengono diffratti. Prima di essere raccolti nel detector questi passano in una seconda fessura che permette di farli convergere e successivamente in un monocromatore che blocca tutte quelle radiazioni che non hanno lunghezza d'onda  $K\alpha$  e diminuisce le radiazioni di fondo generate dal campione<sup>5</sup>.



**Figura 3.6:** diffrazione secondo la legge di Bragg<sup>5</sup>, con modifiche. La differenza di percorso tra il fascio 1 e 2 è  $SQ + QT = 2PQ\text{sen}\theta$

Il movimento relativo tra il tubo per i raggi X, il campione e il rivelatore garantisce la cattura dell'intensità del fascio diffratto in un range di  $2\theta$ . Bisogna notare che l'angolo  $\theta$  non è quello presente tra il fascio incidente e la superficie del campione in esame, bensì è quello esistente tra il fascio incidente e il piano cristallografico che genera diffrazione<sup>5</sup>.

In Figura 3.7 è riportata una schematizzazione della struttura di un diffrattometro a raggi X.

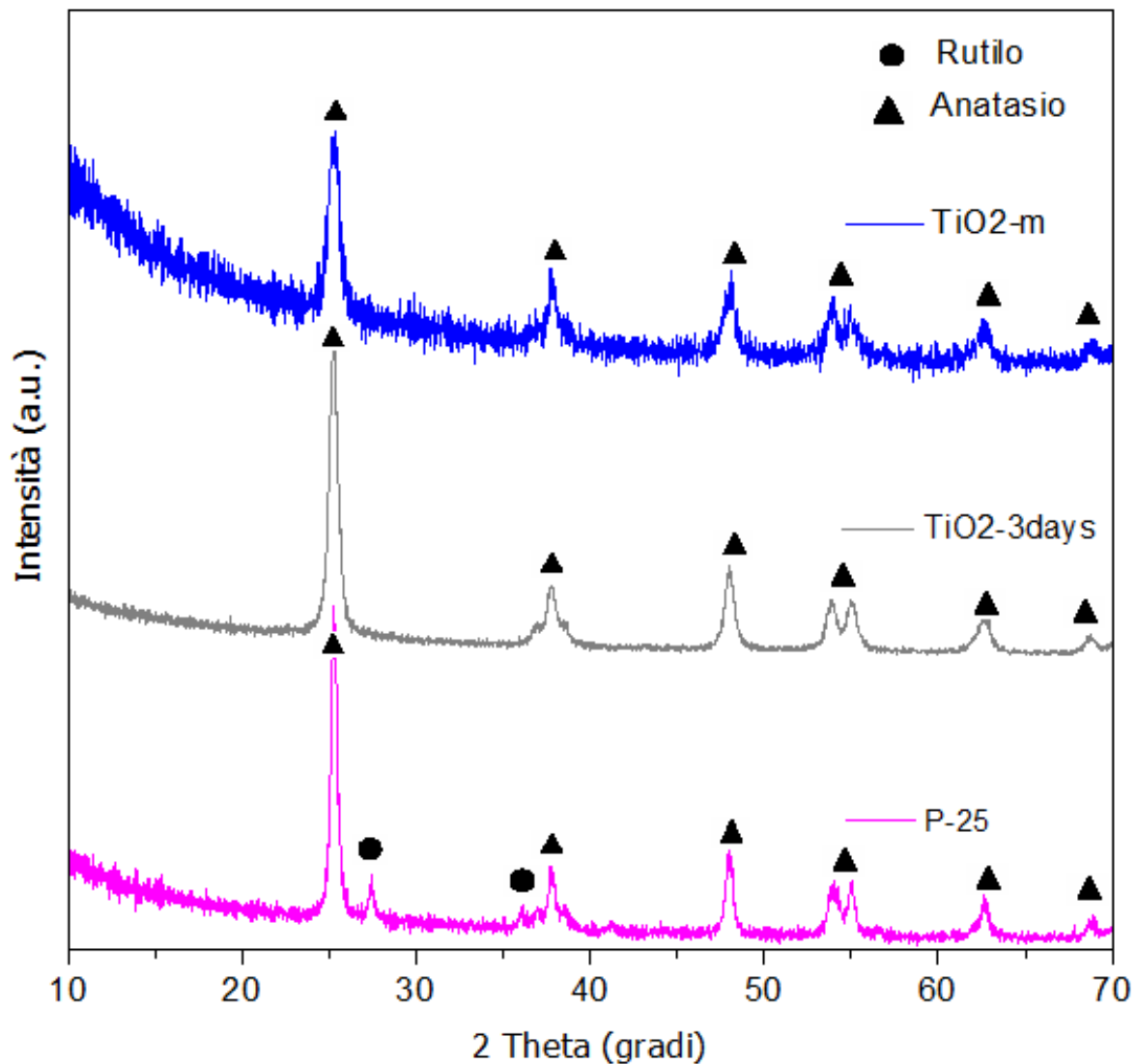


**Figura 3.7:** schematizzazione geometrica di un diffrattometro a raggi X<sup>5</sup>, con modifiche.

### 3.2.1 Risultati ottenuti

Come prima analisi sono stati valutati i campioni di titani sintetizzati e sono stati confrontati con il modello commerciale Degussa P25, Figura 3.8.

Si evidenzia subito come la forma commerciale del catalizzatore presenti due fasi cristalline differenti: l'anatasio ed il rutilo (evidenziato dalle due frecce nere) in proporzione 70:30, mentre i campioni sintetizzati in laboratorio risultano essere composti al 100% da anatasio.



**Figura 3.8:** spettri diffrattometrici per i campioni di titania e per quello commerciale.

La presenza del solo anatasio nei campioni sintetizzati trova una spiegazione termodinamica: la più rapida cristallizzazione dell'anatasio può essere data dalla più bassa energia libera di superficie dell'anatasio nonostante il rutilo presenti una minore energia libera di Gibbs<sup>6</sup>.

La cinetica della trasformazione di fase da anatasio a rutilo è influenzata dalla temperatura e dal tempo. L'anatasio si trasforma irreversibilmente a rutilo alla temperatura di circa 600°C, ma non è un processo istantaneo dato che è un fenomeno ricostruttivo che comprende processi di nucleazione e crescita<sup>6</sup>.

Come analisi successiva sono stati messi a confronto i campioni di titania dopata con quella commerciale Degussa P25 per valutare le fasi presenti e le variazioni che possono essere presenti a causa proprio di questi elementi aggiuntivi, Figura 3.9.

Anche in questo caso si vede come l'anatasio sia la forma cristallina preponderante in tutti i campioni sintetizzati con l'aggiunta di materiali dopanti.

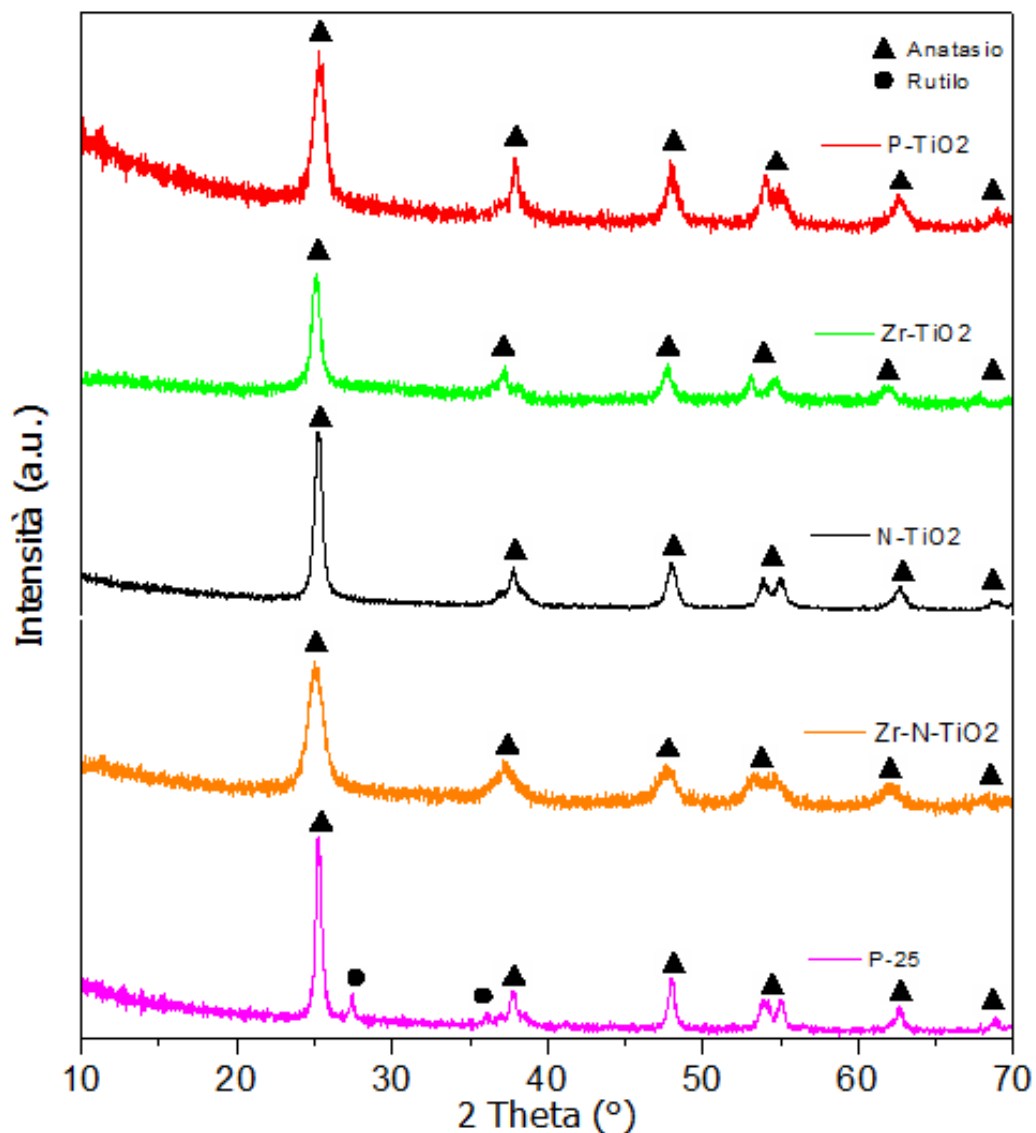
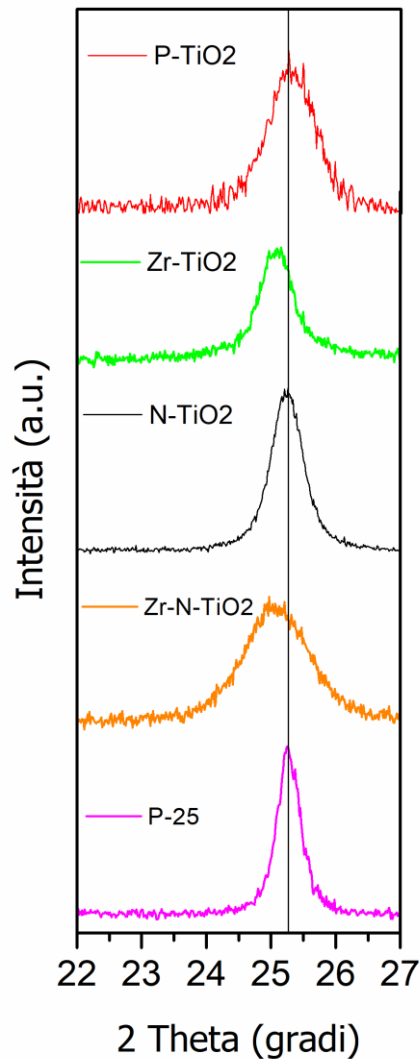


Figura 3.9: spettri diffrattometrici per i campioni di titania dopata e per quello commerciale.

Si può notare come nel caso delle polveri dopate con fosforo, zirconio e con il mix zirconio-azoto ci sia un effettivo shift dei picchi relativi all'anatasio. Questo è visualizzabile in Figura 3.10 nella quale è rappresentato il primo picco relativo all'anatasio corrispondente ad un valore di 2 Theta di circa 25 gradi.



**Figura 3.10:** particolare dello spettro XRD per i campioni dopati.

Questo scostamento è dovuto all'elemento dopante che può sostituire lo ione della struttura cristallina dell'ossido di titanio se il loro raggio ionico è simile. Nel caso dello zirconio, lo ione  $Zr^{4+}$ , che ha un raggio di 72 pm, è leggermente più grande dello ione  $Ti^{4+}$ , che ha un raggio di 53 pm, e può quindi sostituirsi ad esso<sup>7</sup>.

Per quanto riguarda l'azoto, i suoi ioni, di raggio 171 pm, porterebbero ad un apprezzabile cambio nella struttura sostituendo gli ioni ossigeno, di raggio 140 pm, perciò è possibile aspettarsi che le specie azotate esistano come specie superficiali<sup>7</sup>, dato confermato dallo spettro della N-TiO<sub>2</sub> che non presenta particolari shift.



Nel caso del fosforo non si hanno shift dei picchi dell'anatasio. Questo può essere dovuto alla presenza di specie superficiali o al fatto che il 5% atomico di cui è costituito il campione non sia apprezzabile con la tecnica XRD.

Valutando alcuni aspetti degli spettri XRD come la posizione dei picchi e la sua larghezza a metà altezza è possibile calcolare la dimensione media dei cristalliti utilizzando l'equazione di Sherrer<sup>1</sup>:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (3.3)$$

dove:

- $\lambda$  è la lunghezza d'onda;
- FWHM è la larghezza del picco a metà della sua altezza (in radianti);
- 0,9 è il coefficiente di forma per le particelle sferiche;
- $\theta$  è l'angolo a cui corrisponde il picco diffratto.

La Tabella 3.2 riporta i risultati dei calcoli per i campioni in esame in questo studio.

**Tabella 3.2:** dimensioni dei cristalliti calcolate tramite equazione di Sherrer.

	Dimensione dei cristalliti (nm)
TiO <sub>2</sub> -m	26
TiO <sub>2</sub> -3days	41
P-TiO <sub>2</sub>	32
N-TiO <sub>2</sub>	40
Zr-TiO <sub>2</sub>	27
P-25	47
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	35

### 3.3 Microscopia FE-SEM

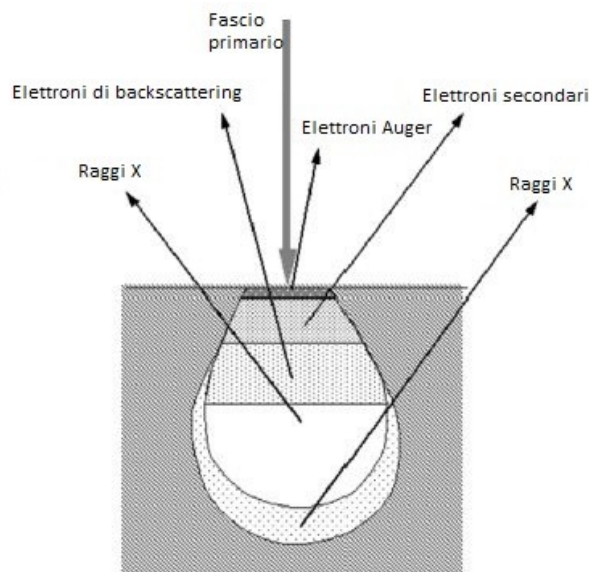
La Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) è una tecnica di caratterizzazione adatta ad ottenere informazioni sulla morfologia dei catalizzatori solidi.

La tecnologia si basa su un fascio di elettroni ad alta energia (da 0,3 a 30 keV) accelerati da un forte potenziale. Questi elettroni sono chiamati elettroni primari.

Gli elettroni primari sono prodotti da un filamento di tungsteno, attraversano delle lenti che concentrano il fascio e colpiscono il campione. Lo strumento è in grado, grazie alla grande profondità di campo, di dare caratteristiche 3D alle immagini visualizzate che risultano utili nello studio della struttura superficiale dell'oggetto analizzato<sup>1</sup>.

Il campione colpito dal fascio di elettroni emette altre radiazioni come i raggi X, gli elettroni secondari, elettroni di backscattering e la luce<sup>8</sup>, Figura 3.11. Il volume del solido interessato dal fascio primario varia da 1 a 5  $\mu\text{m}^3$  in base all'energia contenuta dagli elettroni.

Gli elettroni secondari sono quelli più superficiali e meno energetici (50eV), sono quelli che forniscono informazioni sulla morfologia. Quelli di backscattering sono gli stessi del fascio primario che vengono "rimbalzati", sono quelli che permettono di regolare il contrasto delle immagini ottenute e questo dipende dal peso dell'elemento che si sta testando. Infine i raggi X sono fotoni e danno informazioni sulla composizione, infatti su di questi si basa l'analisi, effettuabile con lo stesso strumento, denominata EDS.

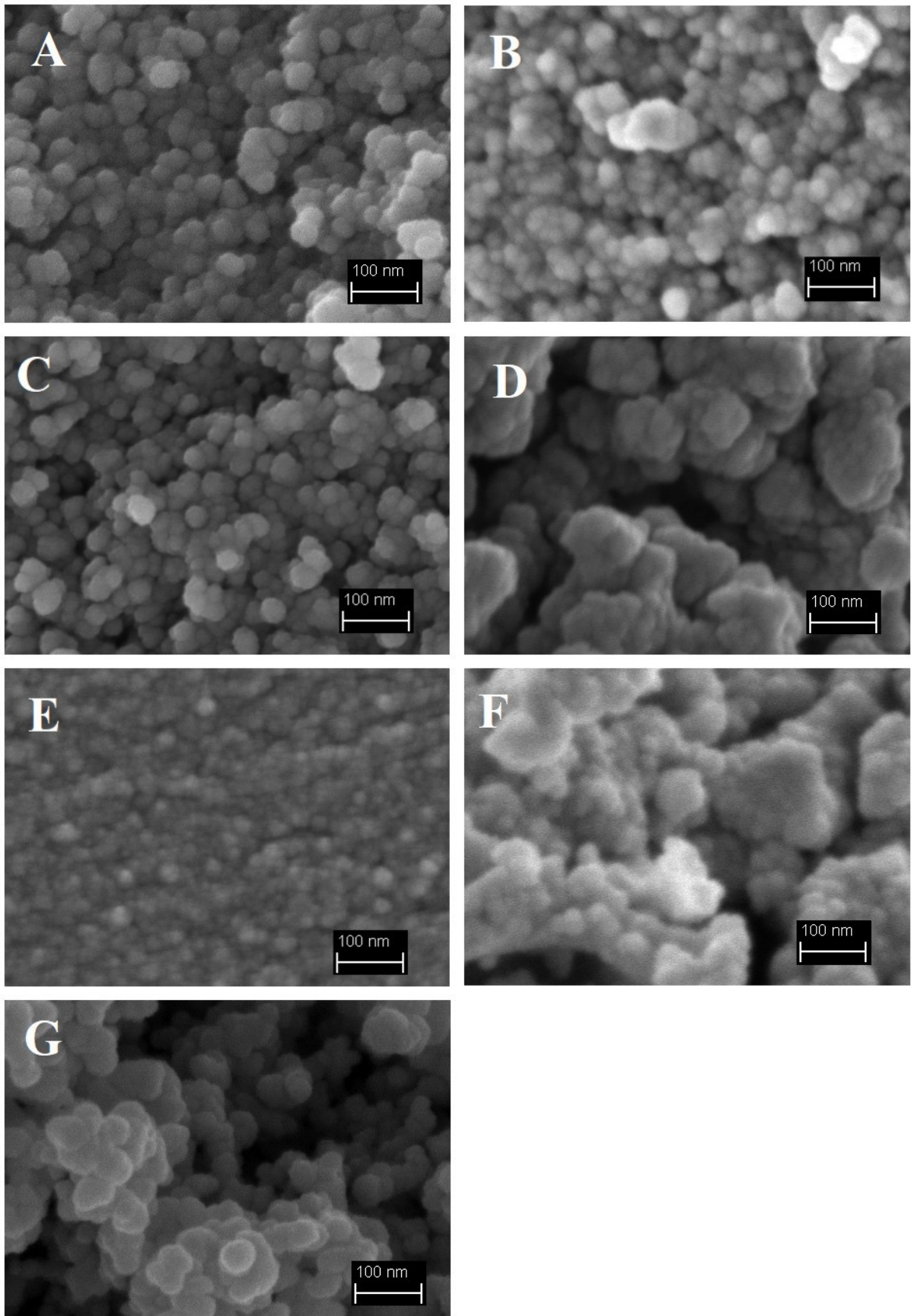


**Figura 3.11:** schematizzazione delle radiazioni emesse a causa del bombardamento con un fascio primario di elettroni<sup>8</sup>, con modifiche.

Le immagini ottenute sono in bianco e nero: più si tende al chiaro più vuol dire che gli elettroni riescono ad attraversare il campione mentre più si tende al nero più gli elettroni sono bloccati.

#### 3.3.1 Risultati ottenuti

In Figura 3.12 sono visualizzate le immagini FE-SEM dei campioni testati.



**Figura 3.12:** immagini FE-SEM per i campioni di titania dove A =  $\text{TiO}_2\text{-m}$ , B= $\text{TiO}_2\text{-3days}$ , C =  $\text{P-TiO}_2$ , D =  $\text{N-TiO}_2$ , E =  $\text{Zr-TiO}_2$ , F =  $\text{Zr-N-TiO}_2$ , G = P25.

### 3.3.2 Analisi EDS

Come sopra menzionato, l'analisi EDS è una tecnica in grado di dare informazioni sulla composizione dei campioni visti al microscopio grazie ai raggi X che vengono emessi dal solido durante la collisione del fascio primario.

Il fascio primario colpisce gli atomi del campione e ne eccita gli elettroni che compiono un salto ad un livello energetico superiore. Quando questi elettroni ritornano al loro stato fondamentale, emettono energia sotto forma di fotoni con lunghezza d'onda caratteristica dei raggi X<sup>8</sup>. Questi fotoni vengono correlati alla struttura atomica del solido e quindi alla sua composizione elementare.

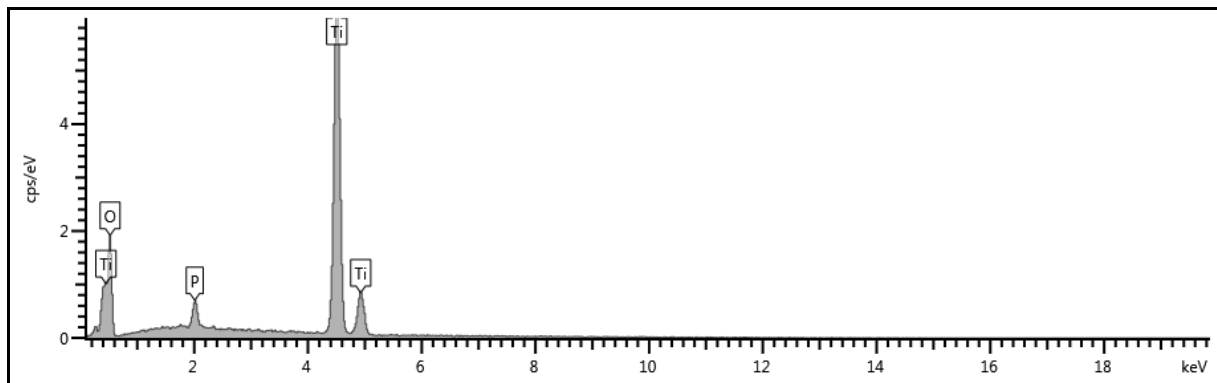
### 3.3.3 Risultati ottenuti

Vengono qui riportati gli spettri EDS dei campioni di titania dopata in modo da valutare l'effettiva presenza degli elementi aggiunti e il loro rapporto atomico rispetto al titanio verificando che le quantità calcolate in fase di sintesi trovino un effettivo riscontro nella struttura del catalizzatore ottenuto.

Sono richiamati solo uno spettro per ogni campione ma, in realtà, ne sono stati prodotti tre per ogni campione variando l'area esposta al fascio di elettroni. Ogni analisi ha fornito risultati molto simili, cosa che accredita l'ipotesi che i dopanti sono uniformemente distribuiti su tutti i catalizzatori.

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

In fase di sintesi sono stati effettuati i calcoli per le quantità di reagenti da inserire in modo tale da avere un rapporto atomico tra fosforo e titanio pari a 0,05. Dallo spettro di Figura 3.13 si vede come il fosforo sia effettivamente presente nella struttura, mentre dalla Tabella 3.3 è possibile verificare come l'effettivo rapporto sia 0,045 e come la sintesi sia riuscita.



**Figura 3.13:** spettro EDS per il campione dopato con fosforo.

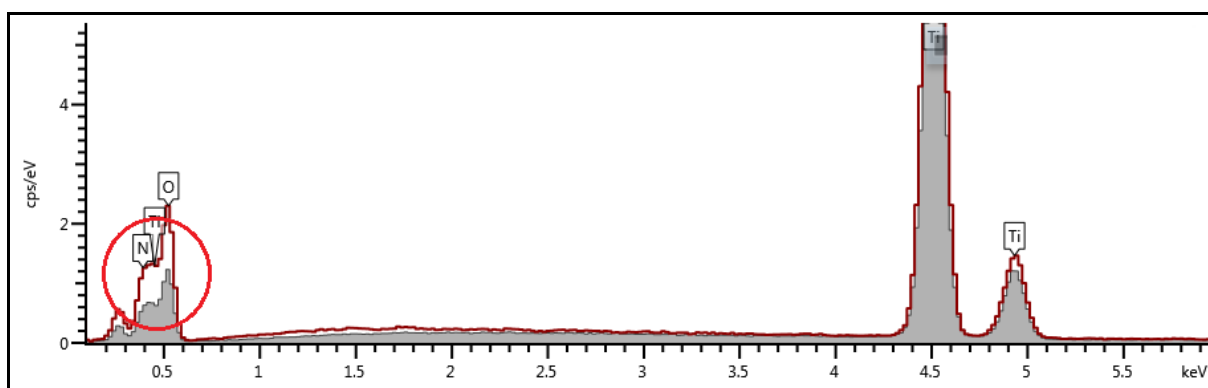
**Tabella 3.3:** percentuale atomica degli elementi che compongono il catalizzatore a base di fosforo.

Elemento	Frazione atomica (%)
O	64,38
P	1,52
Ti	34,10
Totale:	100,00

### *N-TiO<sub>2</sub>*

In fase di sintesi, si era cercato di dosare le quantità in modo da avere un rapporto atomico tra azoto e titanio pari a 0,2. La Tabella 3.4 relativa ai risultati forniti dalla strumentazione evidenzia, però, come l'azoto abbia una percentuale atomica pari a 0,00%. Dallo spettro di Figura 3.14, invece, si può osservare come la linea rossa relativa al catalizzatore N-TiO<sub>2</sub> presenti una leggera differenza rispetto ad un campione di titania rappresentato con lo spettro grigio. Questa differenza è evidenziata dal cerchio rosso: si nota come il catalizzatore a base di azoto abbia una “gobba” a cui lo strumento associa l'elemento azoto.

L'analisi EDS è molto sensibile alla quantità degli elementi presenti e al loro peso atomico. È quindi possibile ipotizzare la mancata rilevazione al basso ammontare di azoto e al suo basso peso atomico (14 uma).



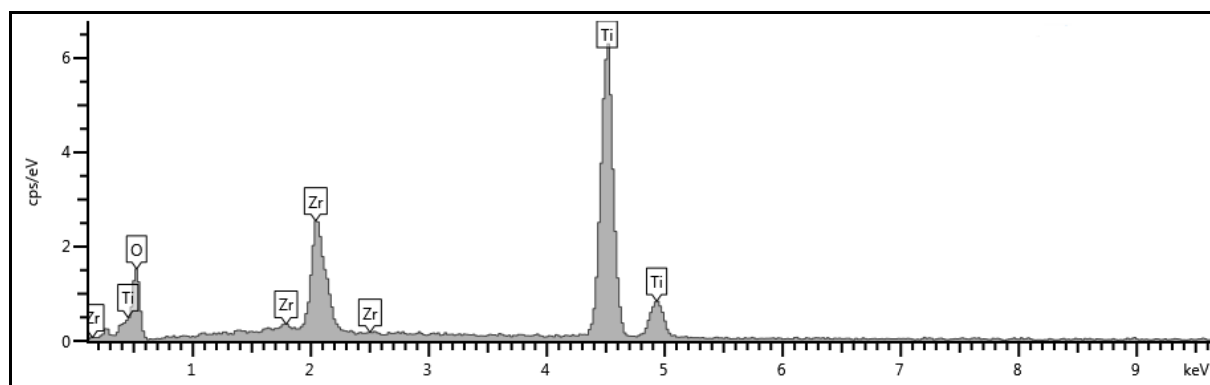
**Figura 3.14:** spettro EDS per il campione dopato con azoto (rosso) confrontato con titania (grigio).

**Tabella 3.4:** percentuale atomica degli elementi che compongono il catalizzatore a base di azoto.

Elemento	Frazione atomica (%)
N	0,00
O	67,75
Ti	32,25
<b>Totale:</b>	<b>100,00</b>

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

Durante la preparazione del campione, il rapporto tra zirconio e titanio è stato fissato a 0,2. Dalla Tabella 3.5 si verifica facilmente come il rapporto effettivo misurato sia 0,22. La Figura 3.15 mette in evidenza come lo zirconio sia visualizzabile dallo spettro EDS e questi risultati confermano il fatto che l'analisi EDS è sensibile al peso atomico degli elementi, infatti a parità di quantità presenti, l'azoto non viene visualizzato ma lo zirconio (91,22 uma) sì.



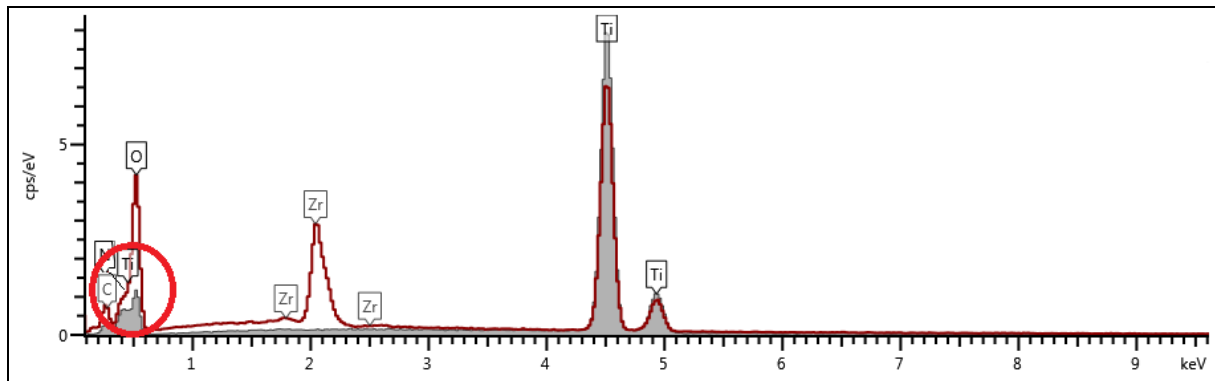
**Figura 3.15:** spettro EDS per il campione dopato con zirconio.

**Tabella 3.5:** percentuale atomica degli elementi che compongono il catalizzatore a base di zirconio.

Elemento	Frazione Atomica (%)
O	71,93
Ti	23,02
Zr	5,06
<b>Totale:</b>	<b>100,00</b>

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

In questo caso il rapporto atomico tra zirconio e titanio, come quello tra azoto e zirconio è stato impostato in fase di sintesi al 15%. Dalla Figura 3.16 si evidenzia come effettivamente lo zirconio e l'azoto siano presenti nel campione. Lo zirconio presenta dei picchi veri e propri, mentre l'azoto viene evidenziato dallo spanciamiento di un picco evidenziato dal cerchio rosso dato che, come descritto precedentemente per il campione N-TiO<sub>2</sub>, l'elemento è leggero e l'analisi EDS fatica a rilevare tali componenti. Si nota la sua presenza confrontando lo spettro (in rosso) con uno riguardante la titania (in grigio).



**Figura 3.16:** spettro EDS per il campione Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

La tabella 3.6 raccoglie i risultati dell'analisi EDS del campione in esame.

**Tabella 3.6:** analisi EDS per il campione Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

Elemento	Frazione Atomica (%)
N	0,00
O	69,20
Ti	26,46
Zr	4,33
<b>Totale:</b>	<b>100,00</b>

### 3.4 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica che permette di valutare la trasmittanza o l'assorbanza di un campione colpito da una radiazione compresa in una piccola zona dello spettro elettromagnetico che comprende anche altre forme di radiazione come le onde radio e gli infrarossi.

Quando una radiazione colpisce la materia possono avvenire numerosi fenomeni come la riflessione, lo scattering, l'assorbanza e la fluorescenza. Nell'analisi UV-Vis si cerca di fare avvenire il fenomeno dell'assorbanza. Dato che la luce è una forma di energia, la sua incidenza con la materia porta ad un aumento del contenuto di energia delle molecole o degli atomi<sup>9</sup>.

L'energia potenziale di una molecola può essere descritta attraverso la somma di tre energie: quella elettronica, quella vibrazionale e quella rotazionale. Questa energia non è un continuo, ma è una serie di livelli discreti.

In alcune molecole i fotoni della luce UV o visibile hanno abbastanza energia per causare la transizione tra diversi livelli elettronici. Queste variazioni si rispecchiano in sottili bande di assorbimento a lunghezze d'onda caratteristiche della differenza energetica tra i livelli delle specie assorbenti<sup>9</sup>.

Dato che i livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali sono sovrapposti, possono esserci differenti transizioni con differenti energie e come risultato si hanno le varie bande allargate<sup>9</sup>.

Per valutare la quantità di luce assorbita dal campione si ricorre alla trasmittanza o all'assorbanza. La trasmittanza (T) è generalmente indicata come il rapporto tra la radiazione trasmessa (I) e quella incidente (I<sub>0</sub>)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

L'assorbanza (A), invece, è definita come segue:

$$A = -\log T \quad (3.5)$$

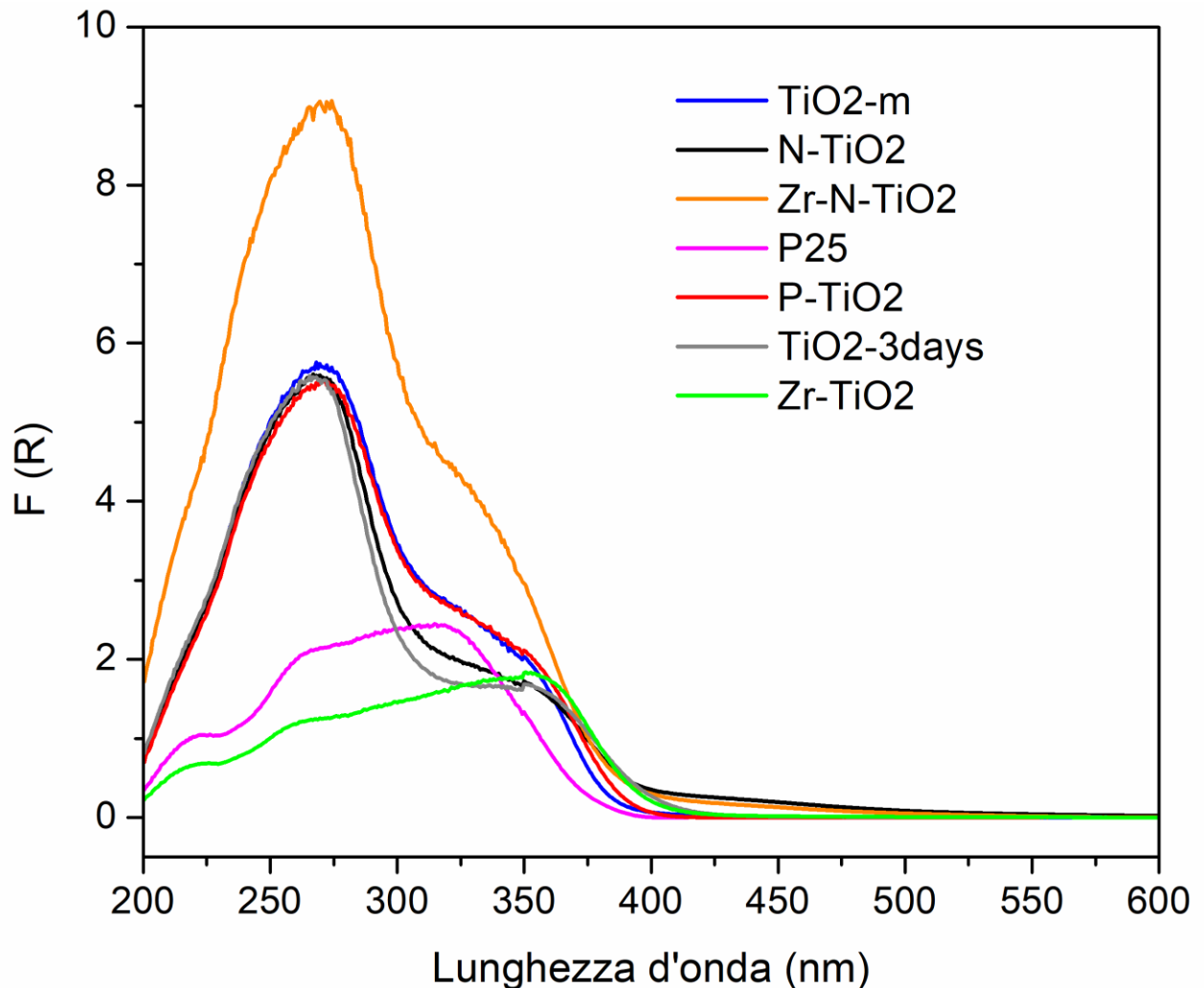
Questo tipo di analisi è molto importante nel campo della fotocatalisi perché permette di capire fino a che lunghezza d'onda il campione è in grado di assorbire e, di conseguenza, fino a che valore di energia incidente è in grado di eccitare gli elettroni del catalizzatore favorendo così il meccanismo di formazione della coppia elettrone-lacuna che dà il via alla reazione fotocatalitica.

Dai risultati UV-Vis è possibile ricavare il valore di band gap dei fotocatalizzatori utilizzando il metodo denominato di Tauc.



### 3.4.1 Risultati ottenuti

La Figura 3.17 riporta i risultati dell'analisi UV-Vis sui campioni testati in questo studio.



**Figura 3.17:** analisi UV-Vis per i campioni di titania.

È possibile vedere come tutti i campioni siano attivi nel campo dell'UV che va dai 100 ai 400 nm.

Si può anche osservare come alcuni catalizzatori abbiano un allungamento dello spettro anche oltre i 400 nm, ovvero hanno una minima attività nel campo della radiazione visibile che va dai 400 nm ai 700 nm. Questo è stato verificato applicando il metodo di Tauc e calcolando la band gap per le varie polveri, Tabella 3.7, osservando che per i campioni presumibilmente attivi nel visibile i valori di band gap sono più piccoli rispetto alla titania commerciale attiva puramente nel campo UV. Questo vuol dire che l'attività catalitica può iniziare anche con un'irradiazione meno energetica, infatti una lunghezza d'onda maggiore implica che l'energia associata minore.

**Tabella 3.7:** valori di band gap calcolati con il metodo di Tauc.

	Band Gap (eV)
TiO <sub>2</sub> -m	3,08
TiO <sub>2</sub> -3days	2,87
P-TiO <sub>2</sub>	3,02
N-TiO <sub>2</sub>	2,85
Zr-TiO <sub>2</sub>	2,94
P-25	3,1
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	2,9

### 3.5 Analisi XPS

L'analisi XPS viene effettuata per valutare gli elementi, la loro concentrazione e il loro stato chimico sulla superficie del campione analizzato.

Questa consiste nel bombardare il sample con raggi X e nel rilevare i foto-elettroni emessi per poi successivamente presentare i dati tramite un grafico che presenta sulle ascisse l'energia di legame e sulle ordinate l'intensità dei foto-elettroni generati.

L'energia di legame di un elettrone ( $E_b$ ) è il parametro che identifica l'elettrone emesso. Essa può essere espressa tramite tre variabili misurabili sperimentalmente:

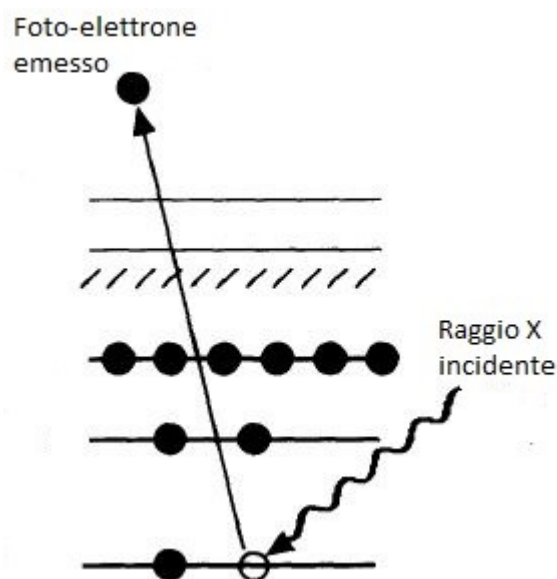
$$E_b = h\nu - E_k - W^{10} \quad (3.6)$$

Dove:

- $E_b$  = energia di legame;
- $h\nu$  = energia dei raggi X incidenti;
- $E_k$  = energia cinetica dell'elettrone emesso;
- $W$  = work function dello strumento rilevatore.

La Figura 3.18 riporta una schematizzazione del processo di emissione di un foto-elettrone dal campione.

L'energia di legame assieme alla forma del picco ottenuto dallo spettro di misura possono essere usati per determinare la chimica della superficie del campione. L'energia di legame degli elettroni negli atomi è condizionata dall'intorno chimico: ogni elemento ha un'unica energia di legame legata all'ambiente atomico e molecolare circostante e questa può essere utilizzata per identificare la composizione elementare della superficie del solido analizzato<sup>1</sup>.



**Figura 3.18:** Schematizzazione del processo di emissione di un foto-elettrone<sup>10</sup>, con modifiche.

### 3.5.1 Risultati ottenuti

In Figura 3.19 si può osservare lo spettro XPS per la specie O1s riguardante i campioni dopati.

Si notano due picchi distinti, uno a circa 528 eV ed uno a circa 530 eV. Quello a circa 528 eV indica la presenza di legami del tipo Ti-O, mentre quello a circa 530 eV corrisponde ai legami del tipo Ti-OH<sup>11</sup>.

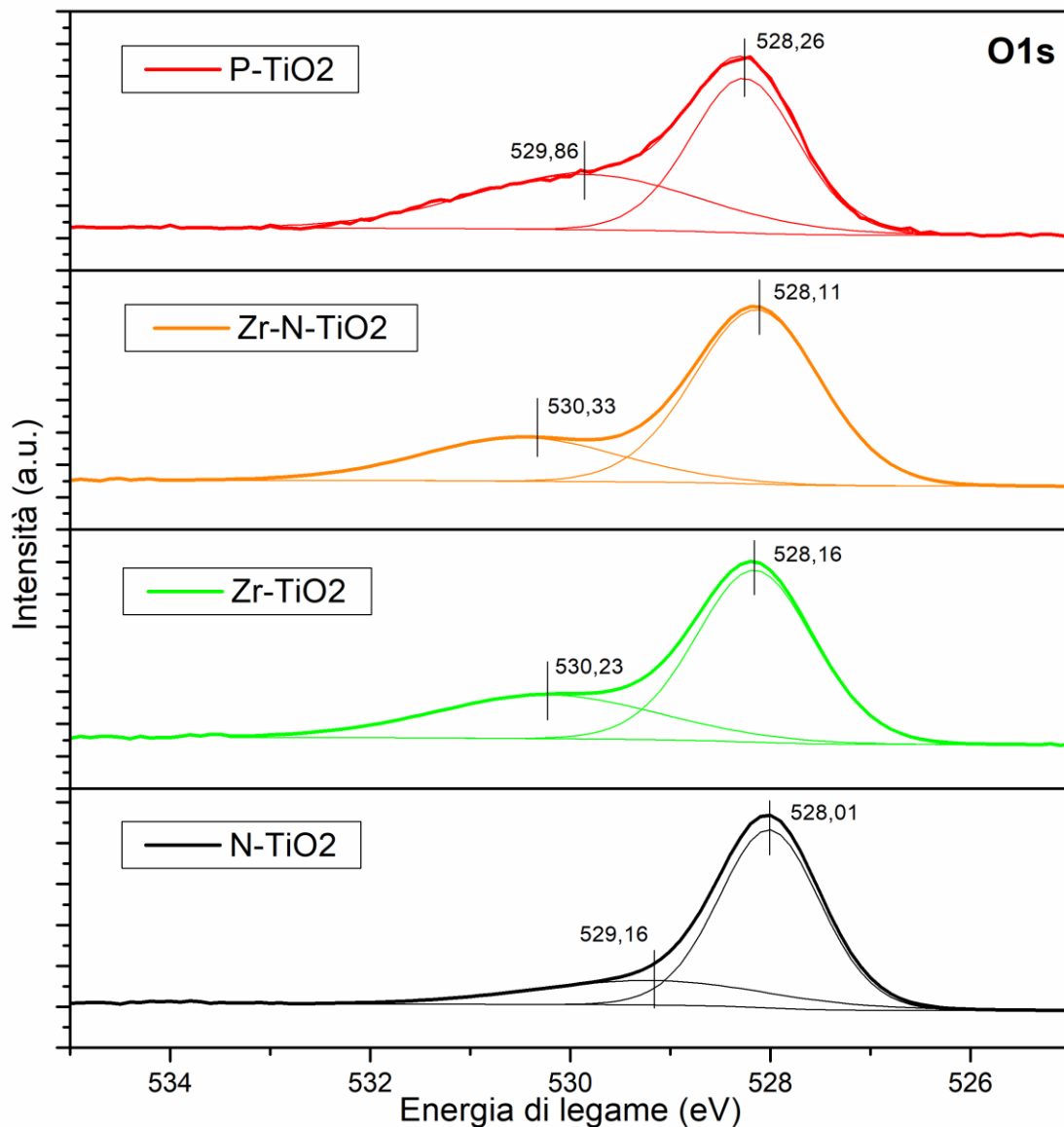
Fittando le curve degli spettri XPS è possibile andare a valutare la percentuale atomica delle due specie presenti. La Tabella 3.8 raccoglie la percentuale delle specie O1s presenti sulla superficie del campione e la percentuale atomica delle due varianti individuabili, ovvero la specie Ti-O e la specie idrossile.

**Tabella 3.8:** concentrazioni atomiche superficiali delle specie O1s per i campioni dopati.

	O1s (%)	Ti-O (%)	Ti-OH (%)
P-TiO <sub>2</sub>	75,5	56,80	43,20
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	76,8	64,26	35,74
Zr-TiO <sub>2</sub>	78,7	67,46	32,54
N-TiO <sub>2</sub>	72,0	76,97	23,03

Come si può notare dalla tabella, le specie ossigeno sulla superficie variano dal 72% al circa 79%. Questi valori sono leggermente superiori al rapporto atomico presente nel biossido di titanio (67%) e ciò indica la maggiore presenza di specie ossigenate sulla superficie.

Le specie OH sono importanti per l'attività catalitica dato che portano alla formazione dei radicali ossidrilici che fungono da ossidanti per i composti organici e, quindi, per gli inquinanti. Si nota come queste tipologie siano presenti in maniera differente tra i campioni, in particolare il catalizzatore dopato con fosforo mostra la percentuale maggiore.



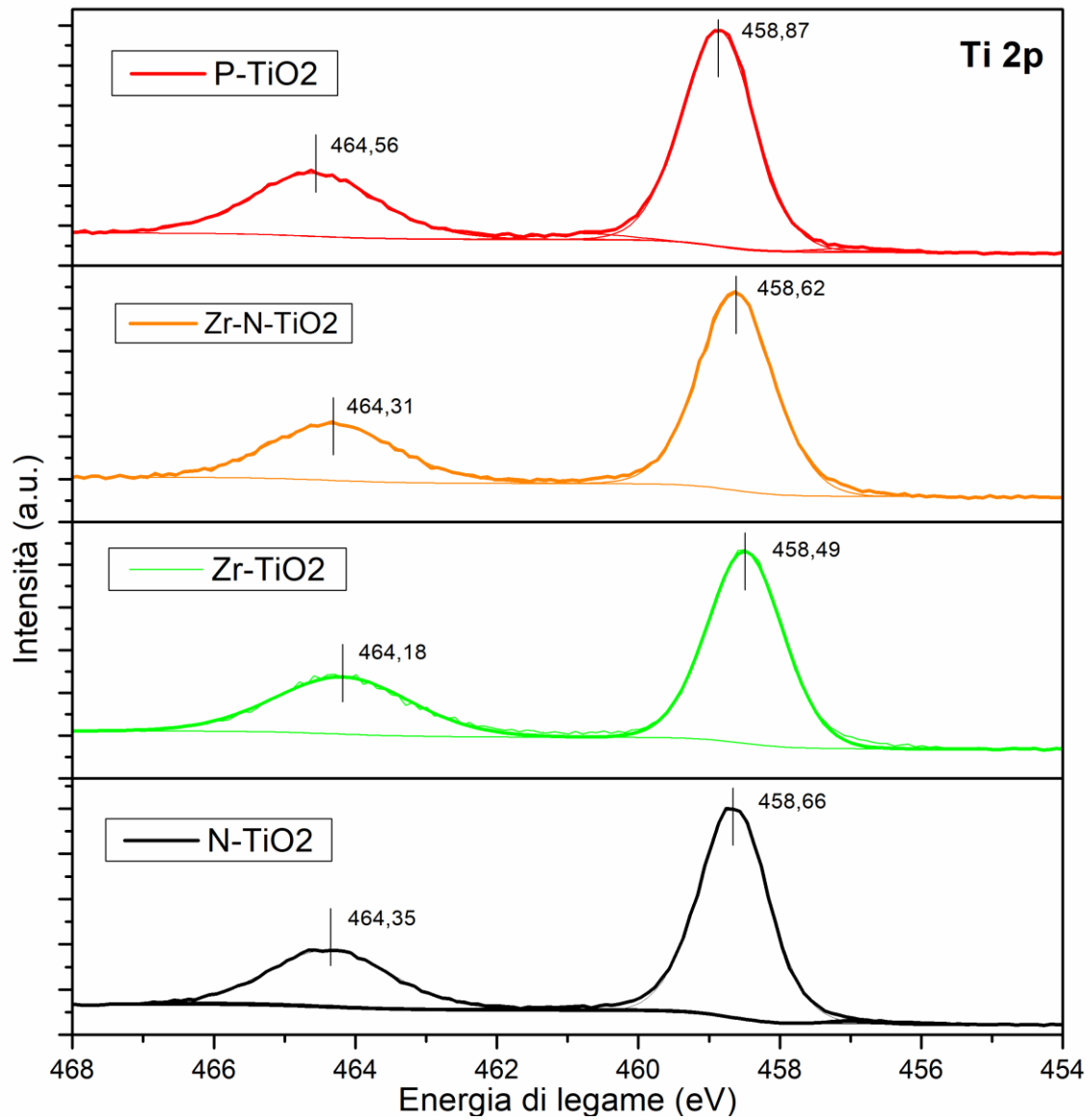
**Figura 3.19:** spettri XPS per la specie O1s per i campioni di titania dopata.

La Figura 3.20 riporta gli spettri XPS per le specie Ti 2p per i campioni di titania dopata.

Esistono principalmente due picchi ben distinguibili, per la titania commerciale P25 questi sono posizionati a 458,5 eV ed a 464,2 eV e rappresentano le specie  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ <sup>12</sup>, associate al  $Ti^{4+}$ .

Possono essere presenti due ulteriori picchi più o meno visibili posizionati a circa 457 eV ed a circa 460 eV. Il primo indica la specie  $Ti^{3+}$  che è responsabile del fotoadsorbimento dell'ossigeno ed è essenziale per l'attività fotocatalitica<sup>11</sup>, mentre il secondo rappresenta la specie  $Ti^{4+}$  coordinato in maniera tetraedrica (il picco a 458,5 rappresenta la stessa specie coordinata in maniera ottaedrica)<sup>13</sup>.

La specie  $Ti^{4+}$  tetraedrica potrebbe essere associata alla deformazione della struttura ottaedrica iniziale Ti-O causata dal doping e alla formazione di difetti<sup>13</sup>. In aggiunta, gli shift registrati rispetto ai valori della titania commerciale possono essere associati all'incorporazione del materiale dopante a causa del parziale trasferimento di elettroni dal titanio alle specie aggiunte che riduce la densità elettronica sul  $Ti^{7,13}$ .



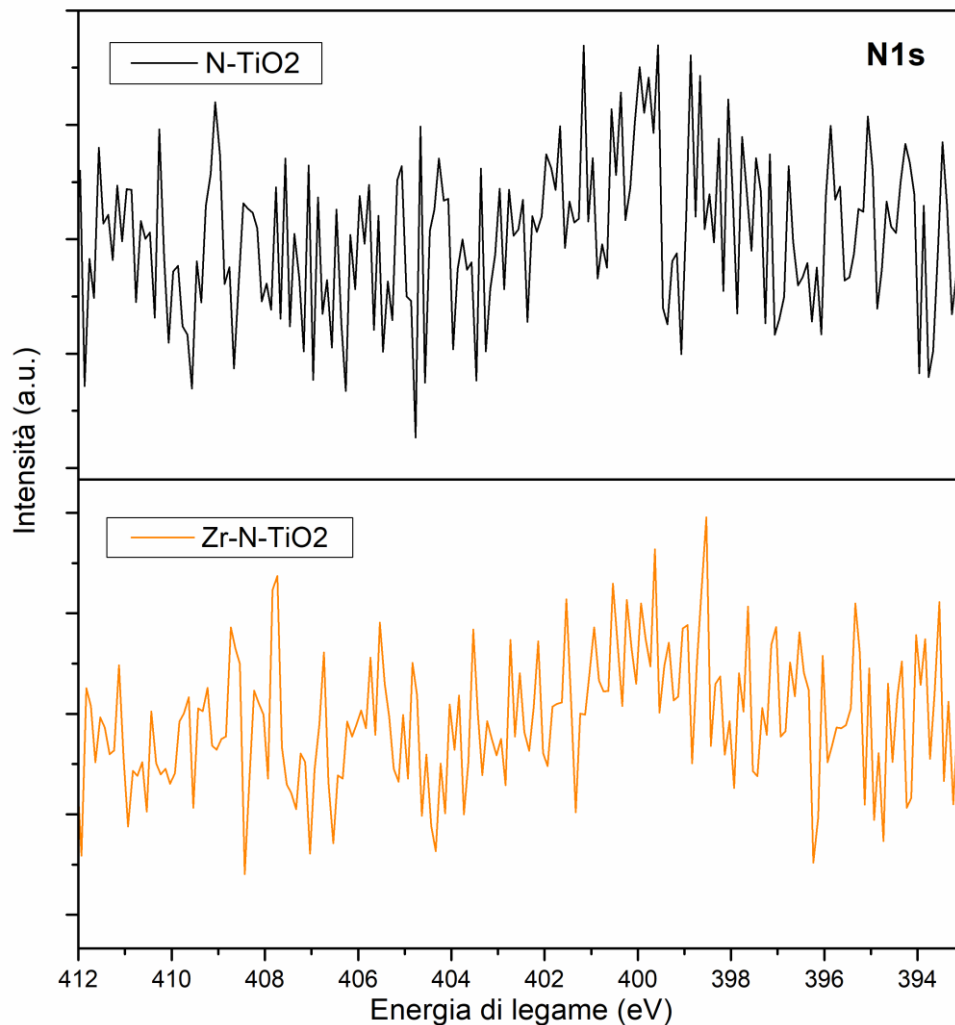
**Figura 3.20:** spettri XPS per le specie Ti 2p per i campioni di titania dopata.

Dalla deconvoluzione delle curve degli spettri XPS per le specie Ti 2p si è potuto stimare la quantità atomica delle varie forme presenti, Tabella 3.9.

**Tabella 3.9:** concentrazioni atomiche superficiali delle specie Ti 2p per i campioni dopati.

	Ti-3/2 (%)	Ti-1/2 (%)	Ti <sup>3+</sup> (%)	Ti <sup>4+</sup> -ottaedrico
P-TiO <sub>2</sub>	63,60	32,50	1,72	2,18
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	64,67	31,28	2,35	1,70
Zr-TiO <sub>2</sub>	62,78	33,66	2,16	1,41
N-TiO <sub>2</sub>	66,73	31,13	0,76	1,38

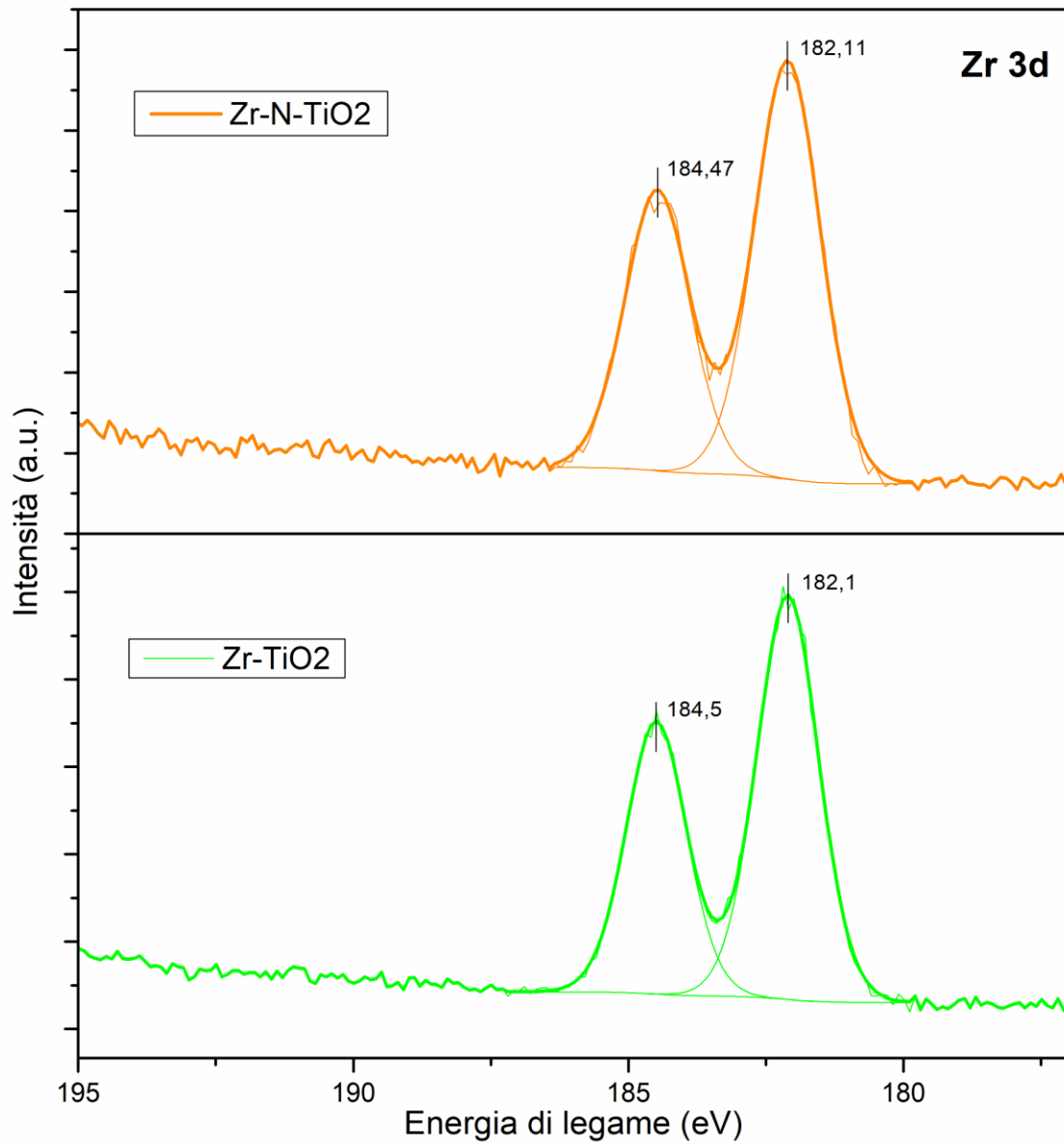
Si è poi valutata la tipologia di specie azoto presenti nei campioni N-TiO<sub>2</sub> e Zr-N-TiO<sub>2</sub>, Figura 3.21.



**Figura 3.21:** spettri XPS per le specie N1s per i campioni di titania contenenti azoto.

La presenza di un picco centrato a circa 400 eV in entrambi i campioni indica che l'azoto interagisce fortemente con gli atomi di ossigeno<sup>7</sup>. Questo porta ad associare i picchi rilevati alle specie NO<sub>x</sub> ed a suggerire la presenza di legami Ti-N-O sulla superficie dei campioni<sup>7</sup>.

In Figura 3.22 vengono riportati i risultati per le specie Zr 3d per i campioni contenenti zirconio, ovvero la polvere Zr-TiO<sub>2</sub> e Zr-N-TiO<sub>2</sub>.

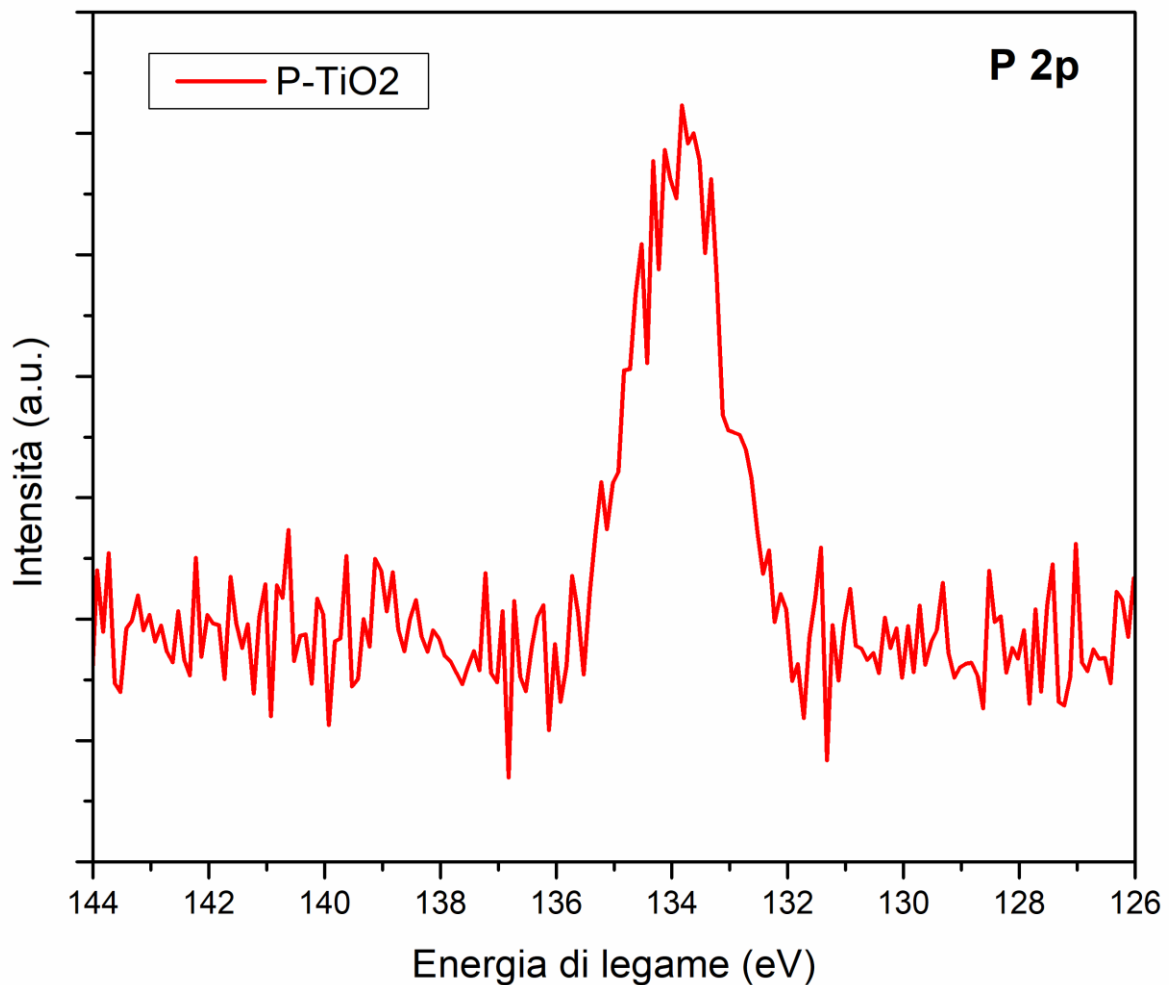


**Figura 3.22:** spettri XPS per le specie Zr 3d per i campioni di titania contenenti zirconio.

Si evidenziano principalmente due picchi, uno centrato a circa 182,1 eV ed uno a circa 184,5 eV. Il primo rappresenta la specie Zr 3d<sub>5/2</sub> che può essere associato alla specie ZrO<sub>2</sub> mentre il secondo rappresenta la specie Zr 3d<sub>3/2</sub> ed anch'esso indica ZrO<sub>2</sub><sup>7</sup>. Non è esclusa la presenza di altre specie come ad esempio ZrTiO<sub>4</sub> la quale ha un picco centrato a circa 184.4 ed è quindi difficile valutarlo con precisione con questa analisi.

Infine, viene riportato lo spettro per il fosforo, Figura 3.23.

Si nota un singolo picco centrato a circa 133.5 eV e suggerisce che il fosforo sia presente nella forma P<sup>5+</sup>, ovvero nel suo stato di ossidazione pentavalente<sup>13</sup>.



**Figura 3.23:** spettro XPS per la specie P 2p per il campione di titania contenente fosforo.



## Bibliografia:

1. Piumetti, M. & Russo, N. *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. (Clut, 2017).
2. Nina Hwang, Andrew R. Barron,. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles - OpenStax CNX. (2011).
3. Emmett, P. H. & Brunauer, S. The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1553–1564 (1937).
4. Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J. & Chu, H. A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences* **11**, 2336–2361 (2010).
5. Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. (Wiley, 2009).
6. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* **46**, 855–874 (2011).
7. Zhang, P. *et al.* Structure of Nitrogen and Zirconium Co-Doped Titania with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 4622–4629 (2014).
8. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). in *Scanning Microscopy for Nanotechnology* 1–40 (Springer, New York, NY, 2006). doi:10.1007/978-0-387-39620-0\_1
9. Owen, T. *Fundamentals of UV-visible Spectroscopy: A Primer*. (Hewlett Packard, 1996).
10. Watts, J. F. & Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. (Wiley, 2003).

11. Hussain, M., Russo, N. & Saracco, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **166**, 138–149 (2011).
12. Lin, Y.-T., Weng, C.-H., Lin, Y.-H., Shiesh, C.-C. & Chen, F.-Y. Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst. *Separation and Purification Technology* **116**, 114–123 (2013).
13. Guo, S. *et al.* Synthesis of phosphorus-doped titania with mesoporous structure and excellent photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* **48**, 3032–3036 (2013).

## 4. Test catalitici con lampada UV

### 4.1 Configurazione dell'impianto

I campioni sintetizzati in laboratorio, dopo essere stati caratterizzati morfologicamente e strutturalmente, sono stati testati come fotocatalizzatori nell'abbattimento di una molecola appartenente alla famiglia dei COV ovvero del propilene.

Per fare ciò si è fatto uso di un impianto costituito da una bombola di propilene in azoto con concentrazione 997 ppmv, due mass flow controllers (MFC, Bronkhorst high tech) per mantenere costanti la portata di inquinante e di aria di rete, usata per favorire la formazione del radicale superossido a partire dalla molecola di ossigeno, un reattore in Pyrex (trasparente alla luce UV) dove veniva depositata uniformemente la polvere di titania formando un letto circolare del diametro di 10 centimetri e una lampada UV (Osram ULTRA-VITALUX 300 W), con un mix di luce UVA da 320 a 400 nm e UVB da 290 a 320 nm, montata all'interno di una struttura chiusa e ad una certa distanza dal catalitico, Figura 4.1.

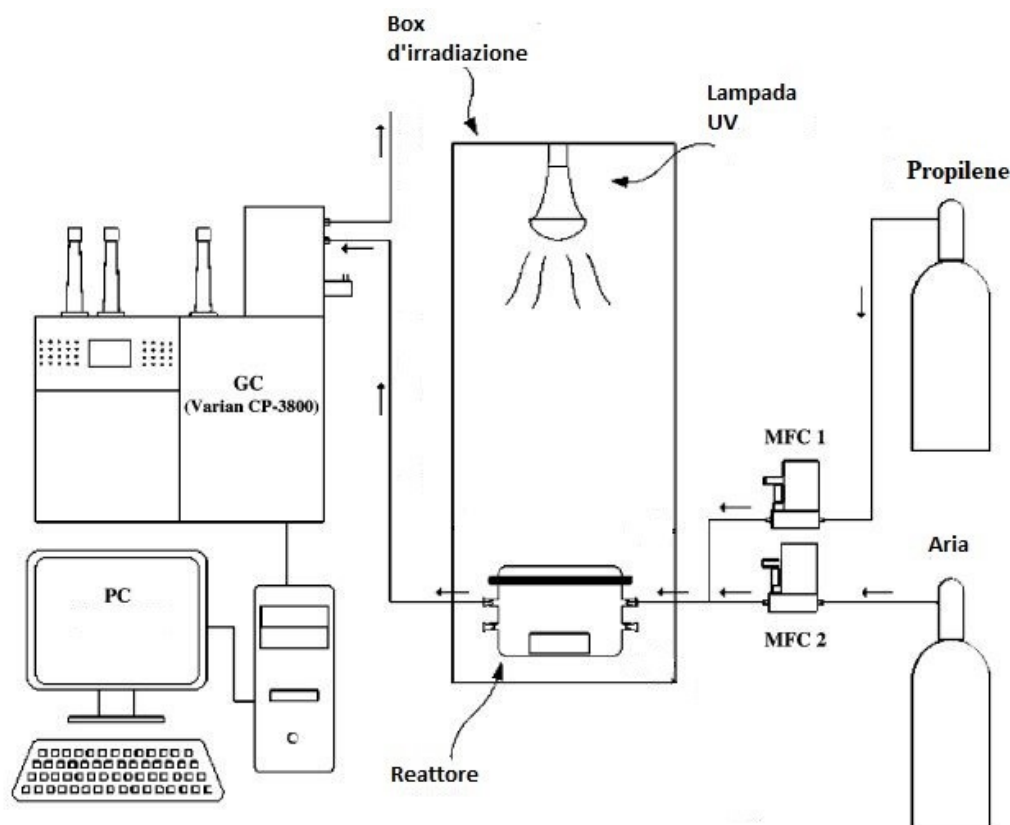


Figura 4.1: schema dell'impianto<sup>1</sup>, con modifiche.

Per quanto riguarda la raccolta e il campionamento dei gas si è fatto uso di un gascromatografo (Varian CP-3800) equipaggiato con una colonna capillare (CP7381), un detector a fiamma ionizzatore (FID) ed un metanizzatore in grado di fornire dati relativi alla concentrazione di propilene e un analizzatore Hartmann & Braun per la misura della CO<sub>2</sub> e della CO, Figura 4.2.



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

I test hanno previsto due fasi distinte: la fase in “nero”, caratterizzata dal fatto che la lampada UV era spenta e un secondo step caratterizzato dall'accensione della luce UV e, quindi, dall'inizio della degradazione catalitica del propilene.

La prima fase in “nero” è stata effettuata a causa del fatto che i catalizzatori a base di titania sono mesoporosi e, quindi, danno fenomeni di adsorbimento sulla superficie. Per questo motivo è stato previsto questo passo per garantire la saturazione del campione e non avere variazioni di concentrazione durante la fase catalitica vera e propria.

Questo step, dunque, consisteva nel far passare sul il letto catalitico il mix di aria e propilene per un tempo di circa tre ore ad una portata superiore a quella della seconda fase, in modo tale da essere sicuri che la fase di adsorbimento fosse giunta ad un punto di equilibrio. Il tutto era monitorato attraverso i valori di propilene e anidride carbonica forniti dal gascromatografo e dall'analizzatore Hartmann & Braun.

Una volta conclusa lo step “in nero” si è passato all'accensione della lampada UV che dava il via alla seconda fase e alla prova di abbattimento del propilene. Anch'essa aveva la durata di circa tre ore nelle quali la temperatura era mantenuta costante e si valutavano la conversione dell'inquinamento a CO<sub>2</sub> e CO e la relativa selettività.

## 4.2 Condizioni operative

La concentrazione di propilene è stata impostata a circa 500 ppmv utilizzando una portata totale di 50 ml/min (condizioni di test con lampada accesa) costituita da 25 ml/min di propilene in azoto con concentrazione 997 ppmv e 25 ml/min di aria proveniente dalla rete e presa direttamente dall'esterno. La distanza tra il letto catalitico e la lampada UV è stata fissata a 22 cm mentre la temperatura è stata tenuta costante al valore di 60 °C. La massa di catalizzatore usata è stata di 0,5 grammi.

L'analizzatore Hartmann & Braun ha fornito risultati in continuo mentre il gascromatografo ha provveduto ad un valore di concentrazione di propilene ogni 25 minuti.

### 4.2.1 Risultati ottenuti

Dal momento in cui la lampada UV è stata accesa, la prova è stata condotta per 175 minuti in modo da raggiungere uno stato stazionario nella conversione del propilene.

La Figura 4.3 riporta i valori di conversione ottenuti per i campioni testati con lampada UV.

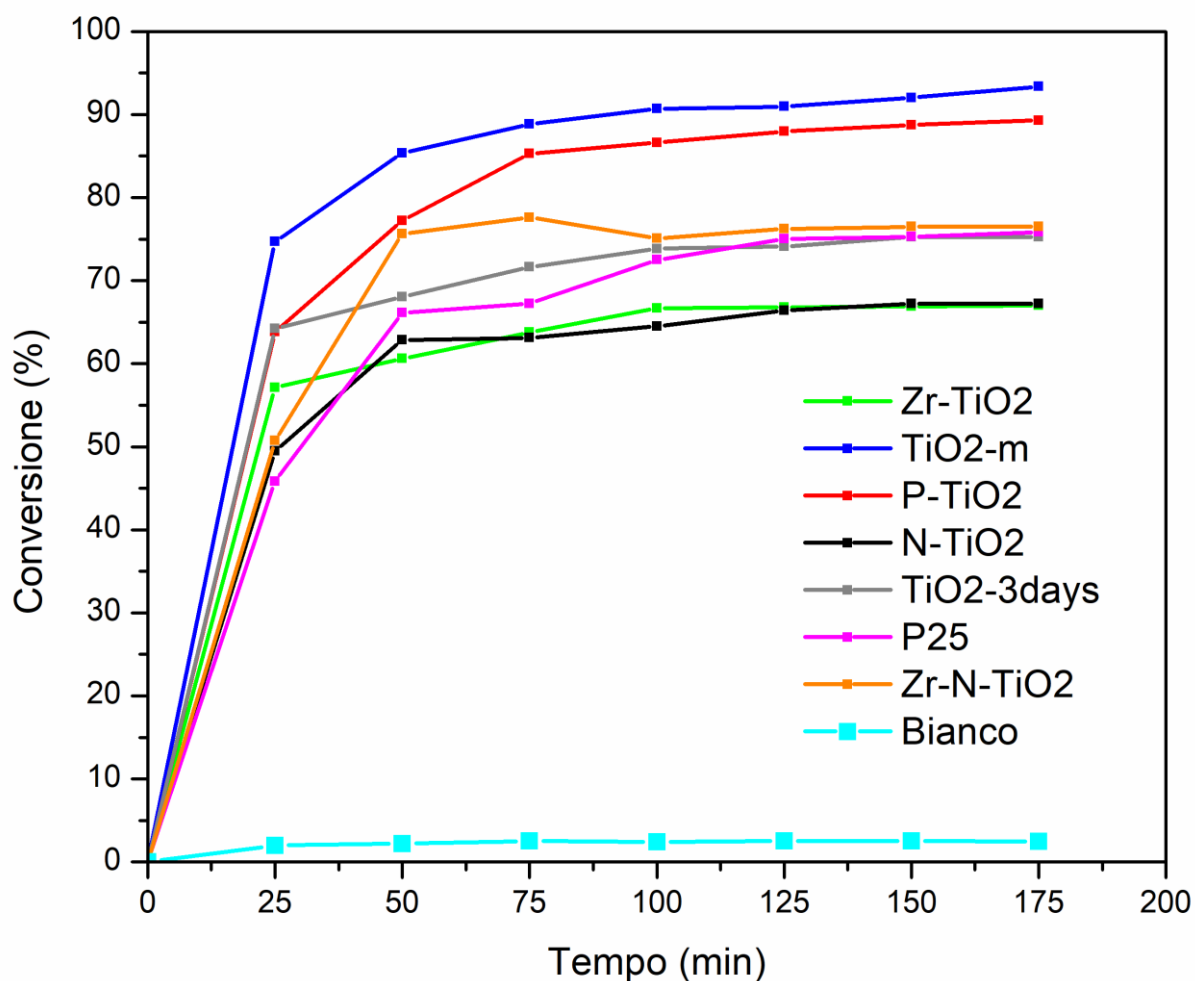


Figura 4.3: curve di conversione per i test con lampada UV.

Si può notare come il campione con il valore di conversione più alta sia quello denominato TiO<sub>2</sub>-m ovvero il campione di titania mesoporosa.

Si osserva anche come i valori di conversione non siano direttamente proporzionali all'area superficiale: ad esempio, la titania commerciale (campione P25) presenta un'area superficiale di 50 m<sup>2</sup>/g come anche il campione N-TiO<sub>2</sub> ma i loro valori di conversione allo stazionario variano di circa dieci punti percentuali. Un discorso simile può essere fatto confrontando, ad esempio, il campione TiO<sub>2</sub>-m con quello denominato TiO<sub>2</sub>-3days: sono entrambe titania mesoporosa senza aggiunta di dopanti, hanno aree superficiali diverse, precisamente il primo campione citato presenta un valore di 120 m<sup>2</sup>/g mentre il secondo 50 m<sup>2</sup>/g, ma la conversione del campione con area maggiore non è il triplo dell'altro. Questo si spiega pensando che, a differenza della catalisi convenzionale dove tutta l'area del campione è lambita dall'inquinante, in fotocatalisi e nella configurazione adottata per la reazione, la parte del solido attiva è quella raggiunta dalla radiazione luminosa e quindi non è tutta quella disponibile.

In Tabella 4.1 è possibile confrontare i valori di conversione del propilene dopo 175 minuti.

**Tabella 4.1:** valori di conversione del propilene dopo 175 minuti di test.

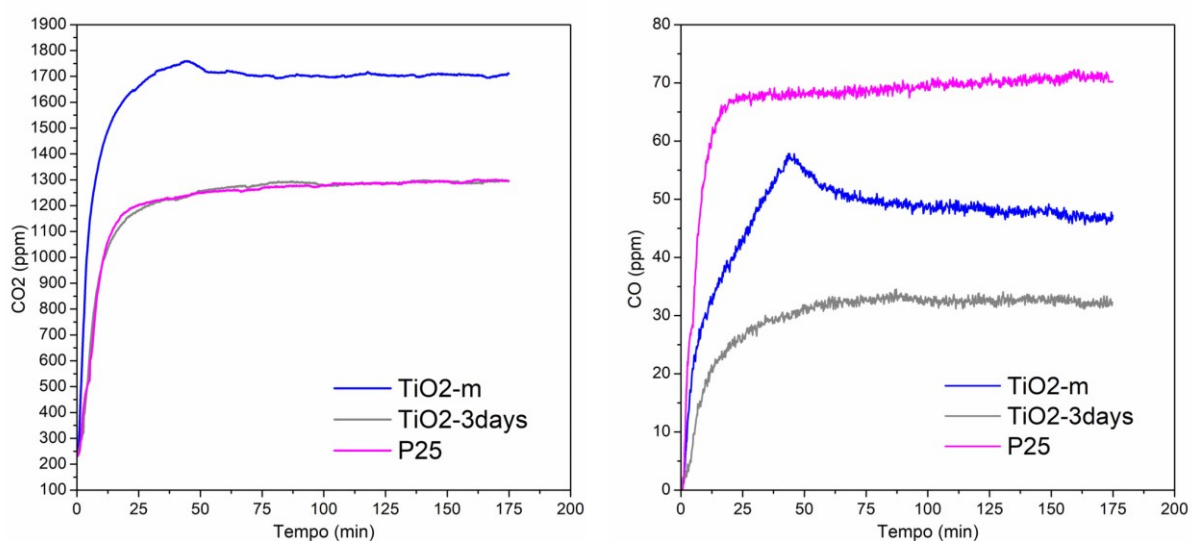
	Conversione propilene (%)
TiO <sub>2</sub> -m	93
TiO <sub>2</sub> -3days	76
P-TiO <sub>2</sub>	90
N-TiO <sub>2</sub>	67
Zr-TiO <sub>2</sub>	67
P-25	76
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	76

Andando a confrontare i tre campioni di titania a disposizione si possono notare alcune cose. La titania commerciale (Degussa P25) e il campione chiamato TiO<sub>2</sub>-3days presentano valori di conversione uguali ma le loro caratteristiche morfologiche e strutturali risultano diverse. Il P25 è formato da un mix di 70% anatasio e 30% rutilo, l'anatasio risulta migliore del rutilo per la reazione fotocatalitica grazie alla sua buona affinità all'adsorbimento sulla sua superficie e alla sua bassa probabilità di ricombinazione tra elettrone e buca di potenziale, mentre il rutilo ha una superficie sulla quale la dissociazione delle molecole organiche adsorbite avviene con più facilità rispetto all'anatasio<sup>1</sup>.

Per quanto riguarda la TiO<sub>2</sub>-3days, essa è costituita completamente da anatasio, presenta una porosità leggermente inferiore rispetto al P25 ma, d'altra parte, presenta una dimensione dei cristalliti più piccola e un'area superficiale uguale. Considerando che l'attività fotocatalitica è influenzata dalla dimensione dei cristalliti, dalla porosità e dalla fase cristallina<sup>2</sup>, è ragionevole aspettarsi un comportamento simile da questi due campioni.

Nel caso del campione TiO<sub>2</sub>-m si nota una conversione decisamente superiore data dalla combinazione di area superficiale maggiore, dimensione dei cristalliti inferiore e porosità tre volte superiore rispetto agli altri due campioni di titania.

Valutando i profili di anidride carbonica e di monossido di carbonio, Figura 4.4, è possibile intuire come il prodotto preponderante sia la CO<sub>2</sub> e che quindi la selettività verso tale composto è prossima al 100%. Più la conversione è elevata più CO<sub>2</sub> viene prodotta mentre ci sono delle differenze nel monossido di carbonio creatosi: il P25 ne produce di più rispetto al campione TiO<sub>2</sub>-m nonostante la conversione sia minore. Si evidenzia quindi come la selettività non sia legata alla conversione dei catalizzatori usati. Si tratta comunque di un massimo di 70 ppmv contro i minimo 1200 ppmv di anidride carbonica formata e, quindi, sono valori che non vanno a modificare molto il risultato di una quasi completa conversione a CO<sub>2</sub>. La Tabella 4.2 riporta i valori di selettività verso la CO<sub>2</sub> valutata come rapporto tra i ppmv di anidride carbonica sviluppata e la somma tra questo prodotto e i ppmv di CO.



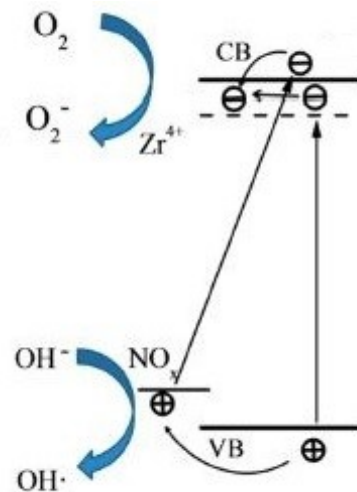
**Figura 4.4:** andamenti di anidride carbonica (a sinistra) e della CO (a destra) per i campioni di titania.

**Tabella 4.2:** valori di selettività verso la CO<sub>2</sub> per i campioni testati.

	Selettività (%)
TiO <sub>2</sub> -m	97
TiO <sub>2</sub> -3days	97
P-TiO <sub>2</sub>	96
N-TiO <sub>2</sub>	97
Zr-TiO <sub>2</sub>	97
P-25	94
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	97

Per i campioni dopati è possibile fare dei ragionamenti per correlare le loro attività con le caratteristiche strutturali e morfologiche.

Uno degli obiettivi dello studio è stato valutare gli effetti del doping con azoto, zirconio e la loro combinazione. Il loro meccanismo fotocatalitico, Figura 4.5, comprende l'utilizzo di ulteriori bande a livelli energetici diversi rispetto alla titania dati dallo zirconio incorporato e dalle specie azotate presenti in superficie<sup>3</sup>.

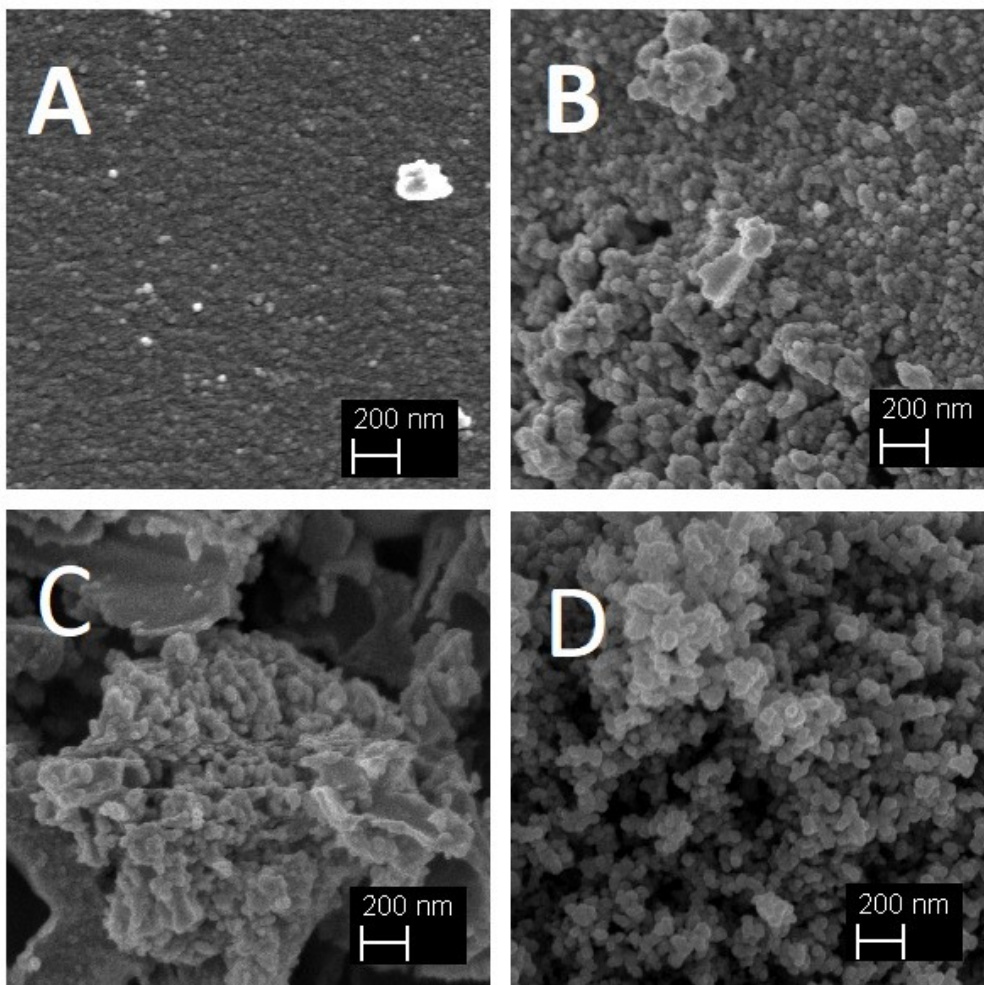


**Figura 4.5:** struttura a bande per il meccanismo fotocatalitico in presenza di azoto e zirconio<sup>3</sup>, con modifiche.

Gli elettroni possono essere direttamente eccitati dalla banda di valenza della  $TiO_2$  al livello energetico dello zirconio oppure dal livello energetico superficiale delle specie azotate alla banda di conduzione della titania. Durante la reazione, le molecole adsorbite sulla superficie possono essere direttamente ossidate dalle buche nei livelli energetici delle specie a base di azoto mentre gli elettroni generati nel livello energetico dello zirconio possono reagire con l'ossigeno adsorbito e formare le specie che andranno ad ossidare gli inquinanti<sup>3</sup>.

In realtà i risultati ottenuti per la conversione del propilene non evidenziano un miglioramento delle prestazioni dei catalizzatori. Questo potrebbe essere dovuto alla loro morfologia evidenziata dall'analisi FE-SEM. In Figura 4.6 vengono confrontate le immagini al microscopio dei campioni dopati con zirconio, azoto e co-dopato con entrambi gli elementi con il P25.





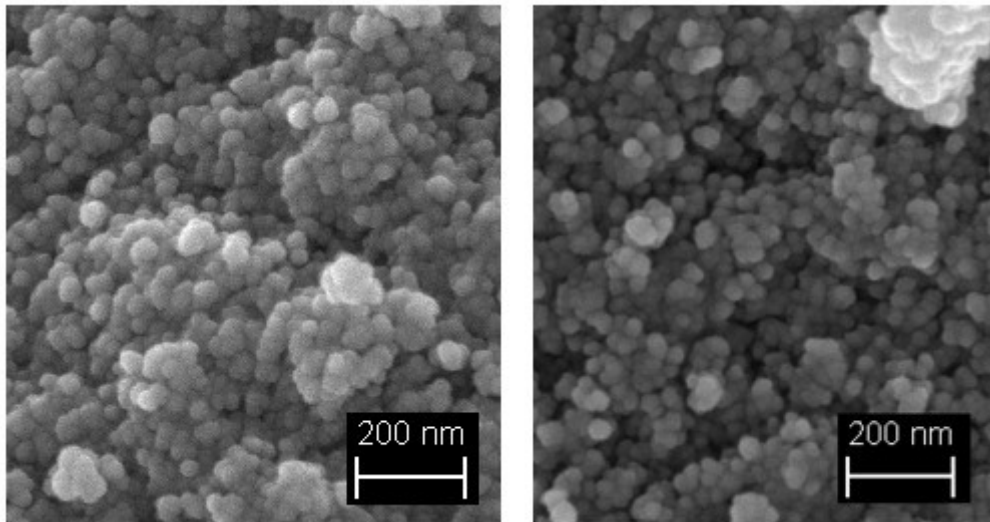
**Figura 4.6:** immagini FE-SEM per: A = Zr-TiO<sub>2</sub>, B = N-TiO<sub>2</sub>, C = Zr-N-TiO<sub>2</sub>, D = P25.

Si nota come il campione Zr-TiO<sub>2</sub> presenti una superficie porosa ma molto compatta e quindi, nonostante la sua ampia area superficiale (130 m<sup>2</sup>/g) e la dimensione ridotta dei cristalliti, risulta avere una zona catalitica attiva (ovvero quella colpita dal fascio di luce) ridotta che porta ai più bassi valori di conversione raggiunti.

Per quanto riguarda il campione N-TiO<sub>2</sub> si evidenziano due morfologie differenti: una molto simile al campione precedentemente trattato ed una molto più porosa. Quest'ultima favorisce l'attività catalitica in quanto rende più accessibili alla luce i siti attivi. In contrasto, il campione presenta un'area superficiale più bassa (50 m<sup>2</sup>/g) e una dimensione dei grani cristallini più elevata, il tutto potrebbe portare ad avere un comportamento paragonabile al campione a base di zirconio.

Il co-dopaggio con zirconio ed azoto porta alla formazione di una struttura diversa rispetto ai singoli dopanti caratterizzata da una maggiore porosità e da una buona area superficiale (120 m<sup>2</sup>/g) che porta ad avere un risultato migliore nell'abbattimento del propilene paragonabile alla titania commerciale e alle strutture cristallografiche simili ad essa.

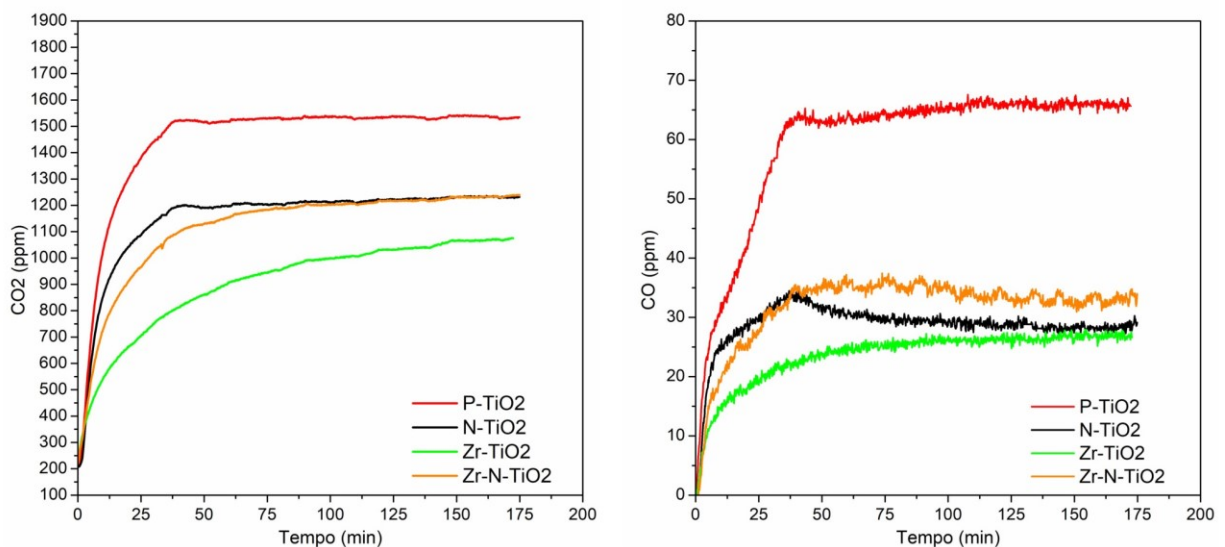
L'ultimo dopante testato è stato il fosforo che ha portato all'ottenimento di un campione ad elevata area superficiale (140 m<sup>2</sup>/g) con elevato grado di conversione del propilene. In Figura 4.7 si può osservare il confronto morfologico con il campione di titania sintetizzato con la stessa modalità.



**Figura 4.7:** immagini FE-SEM di  $\text{TiO}_2\text{-m}$  (sinistra) e  $\text{P-TiO}_2$  (destra).

Si nota subito dalle figure come i due solidi siano molto simili tra di loro: la porosità, l'area superficiale e la dimensione dei cristalliti sono molto correlabili tra i due campioni ed infatti l'attività catalitica è praticamente la stessa.

Anche nel caso dei catalizzatori dopati la conversione del propilene ha portato alla formazione di due prodotti principali, ovvero l'anidride carbonica e il monossido di carbonio, Figura 4.8. La selettività è stata rilevata essere quasi il 100% a favore della  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.8:** profili di  $\text{CO}_2$  (sinistra) e  $\text{CO}$  (destra) per i campioni di titania dopata.

Alla luce dei risultati ottenuti si evidenzia come le caratteristiche morfologiche e strutturali siano molto importanti al fine dell'attività fotocatalitica. Ciò dipende dalla tipologia di sintesi adottata e dalla presenza di specie dopanti presenti come fase interstiziale o come specie superficiale e dalla loro quantità.

Gli effetti positivi degli elementi dopanti non si evidenziano direttamente nei valori di conversione dell'inquinante proprio a causa di difetti strutturali che possono essere la causa di fenomeni di ricombinazione delle coppie elettrone-buca di potenziale.

Quello che invece sembra essere favorito dall'inserimento di questi elementi è l'abbassamento del valore di band gap dei fotocatalizzatori che potrebbe portare ad un'attività fotocatalitica nel campo della luce visibile.

## **Bibliografia:**

1. Hussain, M., Russo, N. & Saracco, G. Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **166**, 138–149 (2011).
2. Hussain, M. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **157**, 45–51 (2010).
3. Zhang, P. *et al.* Structure of Nitrogen and Zirconium Co-Doped Titania with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4622–4629 (2014).

## 5. Test catalitici con lampada UV-Visibile

### 5.1 Configurazione dell'impianto

Per effettuare i test catalitici con luce UV-Visibile è stato utilizzato lo stesso impianto adottato per i test con luce UV con qualche modifica.

La lampada utilizzata è stata sostituita con una Newport in grado di sviluppare  $100 \text{ W/m}^2$  nel range di lunghezze d'onda che va da 400 a 1050 nm. Questa, date le dimensioni, non è stata introdotta nella camera chiusa dove precedentemente era montata la lampada UV, ma si è adottata una configurazione particolare per illuminare il reattore, Figura 5.1. Il resto dell'impianto, ovvero la bombola di propilene, l'aria di rete, i due mass flow controllers, il gascromatografo e l'analizzatore Hartmann & Braun, è rimasto invariato.

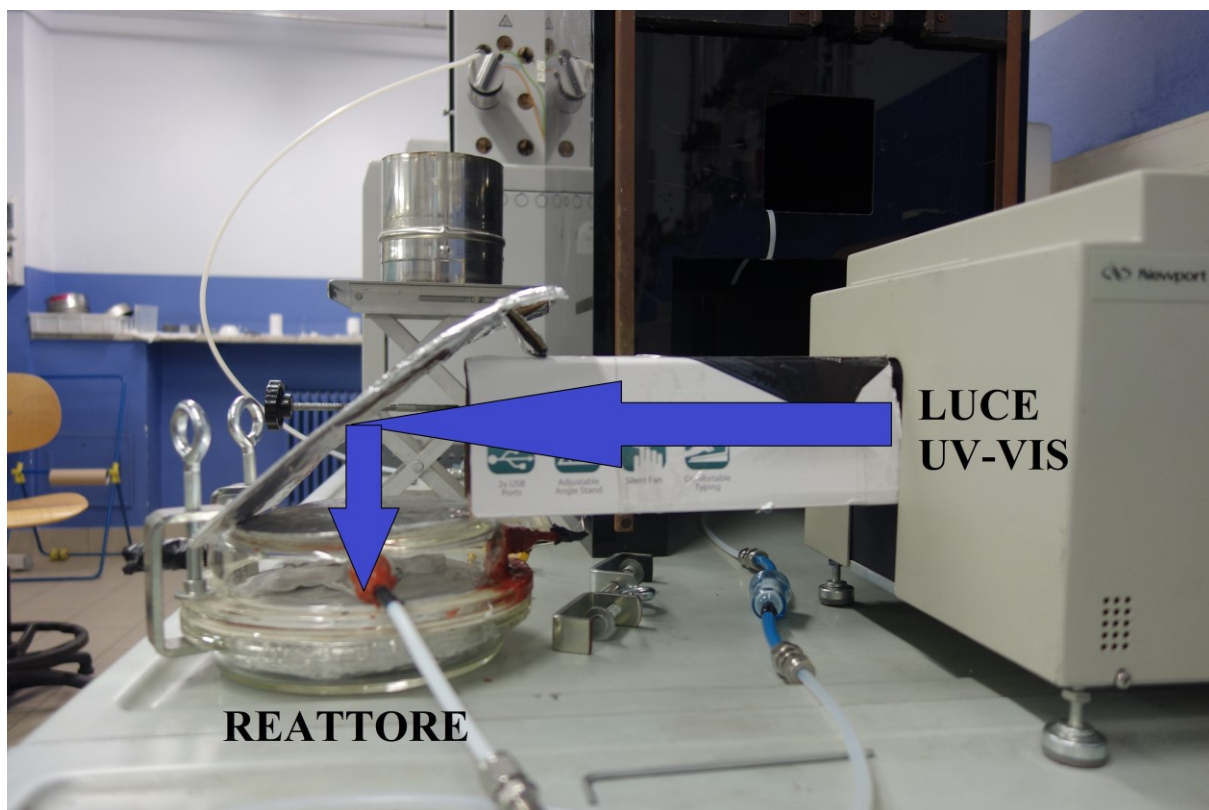


Figura 5.1: configurazione adottata per i test UV-Vis.

Le prove hanno mantenuto anche la stessa metodologia dei precedenti. Si inizia con una fase "in nero", della durata di circa tre ore, per permettere al catalizzatore di saturarsi con l'inquinante e si procede con l'accensione della lampada UV-Visibile, con durata anch'essa di circa tre ore, per valutare l'abbattimento del propilene, la sua conversione e la selettività a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ .

Le conversioni attese sono più basse rispetto al caso di test con lampada UV in quanto la radiazione è meno energetica ma anche perché il fascio di luce in queste ultime prove era molto più ristretto (a differenza dei test UV nei quali il fascio era largo ed investiva tutto il reattore) e, quindi, non tutta la polvere era colpita direttamente da essa.

## 5.2 Condizioni operative

La concentrazione di propilene è stata impostata a circa 500 ppmv utilizzando una portata totale di 50 ml/min (condizioni di test con lampada accesa) costituita da 25 ml/min di propilene in azoto con concentrazione 997 ppmv e 25 ml/min di aria proveniente dalla rete e presa direttamente dall'esterno. La distanza tra il letto catalitico e la lampada UV è stata fissata a 10 cm mentre la temperatura è stata tenuta costante al valore di 25 °C. La massa di catalizzatore usata è stata di 0,5 grammi.

### 5.2.1 Risultati ottenuti

La Figura 5.2 evidenzia i valori di conversione ottenuti per i test eseguiti.

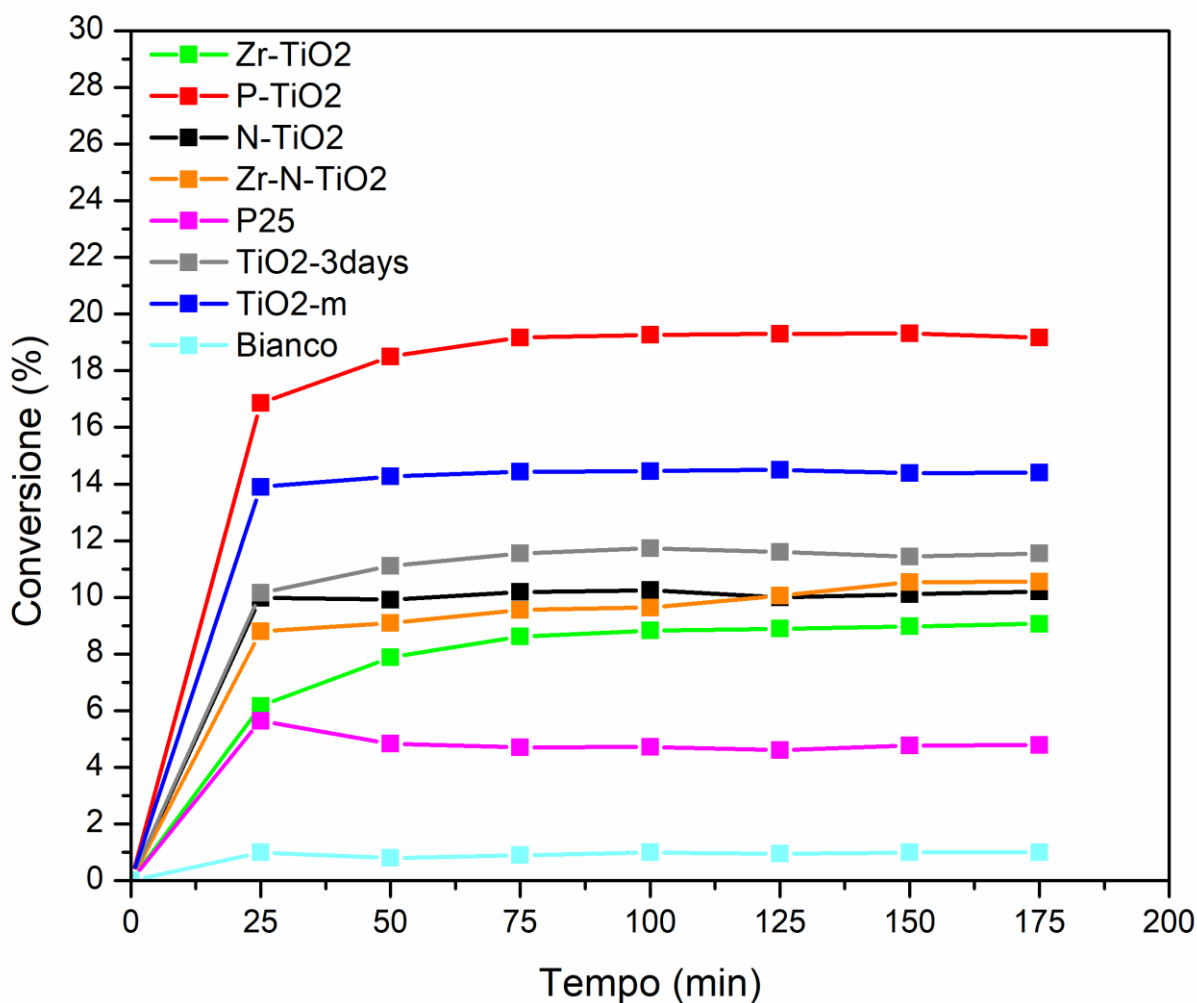


Figura 5.2: risultati di conversione per i test con luce UV-Vis.

Si osserva subito come il campione di titania, Degussa P25, presenti il valore di conversione più basso (circa 5%) rispetto a tutti i campioni. Confrontando questo risultato con quelli ottenuti dai catalizzatori a base di titania, Figura 5.3, si evidenzia nuovamente l'effetto dell'area superficiale, della morfologia, delle fasi presenti e della porosità. In aggiunta, entra in gioco un ulteriore parametro, la band gap, che contribuisce all'attività fotocatalitica.

Infatti, il campione commerciale presenta entrambe le fasi cristalline (anatasio e rutilo) mentre il campione  $\text{TiO}_2\text{-m}$  solo l'anatasio, i valori di band gap sono uguali ma le aree superficiali e la porosità variano tra le due polveri dando come risultato due attività fotocatalitiche diverse.

Un discorso analogo può essere fatto con il campione  $\text{TiO}_2\text{-3days}$  in quanto ha un'area superficiale uguale al P25, ma una band gap inferiore e una sola fase cristallina presente (anatasio). I valori di conversione sono però più bassi rispetto al sample  $\text{TiO}_2\text{-m}$  probabilmente a causa di morfologie leggermente diverse e delle condizioni di illuminazioni difficili da mantenere costanti per ogni test.

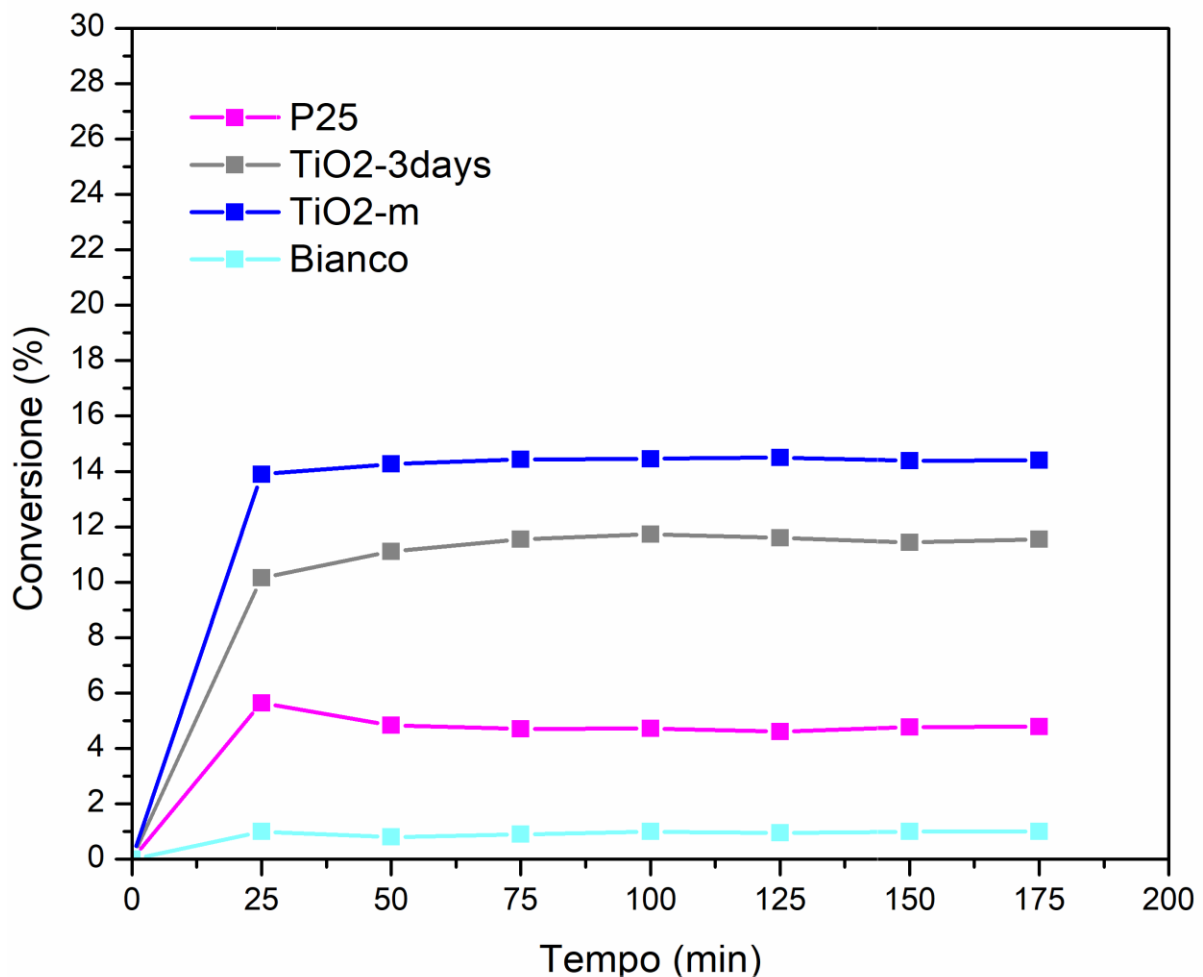


Figura 5.3: confronto dei campioni di titania per test con lampada UV-Vis.

Per quanto riguarda i campioni dopati si può notare come quelli contenenti azoto e zirconio si posizionano nella fascia di conversione attorno al 10%, mentre quello contenente il fosforo offre una conversione del 19%. Le polveri utilizzate presentano una band gap che va da 2.85 a 3.1 eV, il campione con il fosforo (circa 3 eV) si posiziona a metà di quest'intervallo. Considerando anche l'alta area superficiale e la struttura morfologica molto regolare, in aggiunta alla buona porosità si può pensare che la superiore attività nell'abbattimento del propilene sia data proprio da queste caratteristiche che risultano meno marcate rispetto alle polveri dopate con azoto e zirconio.

La Tabella 5.1 riporta i valori di selettività verso la CO<sub>2</sub> valutata come rapporto tra i ppmv di anidride carbonica sviluppata e la somma tra questo prodotto e i ppmv di CO.

**Tabella 5.1:** valori di selettività verso la CO per i campioni testati.

	Selettività (%)
TiO <sub>2</sub> -m	99
TiO <sub>2</sub> -3days	99
P-TiO <sub>2</sub>	99
N-TiO <sub>2</sub>	97
Zr-TiO <sub>2</sub>	99
P-25	95
Zr-N-TiO <sub>2</sub>	98



## 6. Conclusioni

Sono stati sintetizzati sei catalizzatori a base di biossido di titanio di cui quattro dopati con metalli o non metalli utilizzando due metodologie di sintesi differenti.

Si è evidenziato come il metodo di sintesi, appunto, abbia avuto un'influenza sulle caratteristiche del catalizzatore ottenuto. La procedura usata per i campioni TiO<sub>2</sub>-m e P-TiO<sub>2</sub> ha portato all'ottenimento di catalizzatori con elevata area superficiale e con caratteristiche morfologiche, evidenziate dall'analisi FE-SEM, molto regolari e molto sviluppate in tutte e tre le dimensioni, cosa importante nella fotocatalisi in quanto permette di avere una zona irradiata superiore rispetto alle strutture piane.

La procedura per la sintesi dei restanti quattro catalizzatori ha richiesto meno giorni per essere attuata ma i risultati strutturali sono stati meno regolari e ciò può anche essere dovuto alla presenza dei dopanti i cui precursori, durante la preparazione dei campioni, possono aver giocato un ruolo chiave nella definizione della struttura.

Tutte le polveri sintetizzate hanno evidenziato, tramite analisi XRD, la presenza di una sola fase cristallina, ovvero l'anatasio, a differenza del campione commerciale usato come confronto (Degussa P25) che è risultato essere formato da anatasio e rutilo.

La stessa analisi XRD ha mostrato come gli elementi dopanti si sono sistemati nella struttura dei catalizzatori. Il fosforo e lo zirconio hanno mostrato uno shift dei picchi degli spettri XRD rispetto alla titania, cosa che porta alla conclusione che tali elementi siano presenti nella struttura dei campioni in maniera sostituzionale rispetto al titanio. L'azoto, invece, non mostra questi shift facendo pensare che sia presente sotto forma di specie superficiale.

Tutto ciò è parzialmente confermato dall'analisi XPS la quale ha messo in evidenza come le specie presenti e le tipologie di legami rilevati indichino l'esistenza di situazioni in cui gli elementi dopanti si trovano nella matrice del catalizzatore o sulla superficie.

L'effetto dei materiali dopanti si è principalmente visto nella variazione dei valori di band gap rilevati tramite spettroscopia UV-Vis. Lo zirconio, l'azoto, la loro combinazione ed il fosforo hanno effettivamente abbassato la band gap a valori anche inferiori a 3 eV (la band gap della titania è 3.2 eV) rendendo i catalizzatori dopati con tali elementi interessanti nello studio dell'attività con luce visibile.

Le polveri sono state successivamente testate per l'abbattimento di un COV di riferimento, il propilene, utilizzando una lampada UV. I campioni con maggiore attività sono risultati essere la titania sintetizzata con il primo metodo di sintesi ed il campione con il fosforo, sintetizzato con il medesimo metodo. Si è quindi evidenziato come la morfologia, la porosità e l'area accessibile al fascio luminoso influenzano molto quello che è il comportamento catalitico delle polveri.

Non si è evidenziato un vero e proprio aumento delle capacità catalitiche dovuto al doping con azoto, zirconio e la loro combinazione. Probabilmente ciò è dovuto nuovamente alle condizioni di sintesi che hanno portato all'ottenimento di superfici disomogenee e, come nel caso dello zirconio, molto compatta che non permette al fascio di luce incidente di colpire la maggior area possibile. La disomogeneità aumenta anche i fenomeni di ricombinazione elettronica che inibiscono la formazione di specie ossidanti usate poi per la catalisi vera e propria.

I successivi test sono stati svolti con una lampada in grado di fornire una luce con un range di lunghezze d'onda che copre l'intervallo UV-Visibile. In questo caso il campione migliore è risultato essere quello dopato con fosforo, mentre il peggiore in termini di conversione è stata la titania commerciale, degussa P25. I campioni sintetizzati con il secondo metodo di sintesi, ovvero il campione  $\text{TiO}_2$ -3days e quelli dopati con zirconio, azoto e la loro combinazione si sono piazzati a valori intermedi.

Si è quindi notata la combinazione dei fattori presentati prima (morfologia, area superficiale...) con i valori di band gap. Infatti questo parametro in più ha determinato i diversi andamenti rispetto ai test con luce UV. Ad esempio, è possibile che l'effetto di una struttura morfologica non ottimale sia stato smussato da un valore basso di band gap o, ancora, un valore basso di band gap abbia accentuato l'effetto di una struttura favorevole alla raccolta della luce portando come risultato un'attività superiore nel campo UV-Vis.

## Ringraziamenti

Ed eccoci qui: la fine.

Sono stati sei anni duri, ma molto istruttivi. Ho imparato ad ascoltare, ad apprendere con maggiore precisione, a cercare qualcosa di nuovo in tutto ciò che faccio e, nel caso non veda nulla, a cambiare punto di vista perché la mente non deve mai fermarsi, bisogna allenarla in continuazione, perché una mente aperta è il segreto per stare bene con sé stessi e con il Mondo.

*“Possiamo lamentarci perché i roseti hanno le spine o rallegrarci perché i cespugli spinosi hanno le rose.”*

(Abraham Lincoln)

In prima battuta ringrazio i miei genitori: mio padre che si è sempre “fatto il mazzo” anche per permettermi di studiare e, anche se non lo dice mai, se non ha l’idea piena di quello che ho studiato (a volte non lo so nemmeno io!), sono sicuro al 100% che è felice per i traguardi raggiunti e per questo ultimo passo. Mia madre, anche lei si è sempre preoccupata per me a modo suo, dalle spese per i libri all’abbonamento dei mezzi, dai baci sulla guancia quando passavo un esame all’arrabbiatura quando facevo e faccio tutt’ora le cose all’ultimo minuto disponibile. GRAZIE. Ringrazio, ovviamente, anche mio fratello per tutte quelle volte che, dopo una giornata di studio, andavo a rompergli le scatole nel suo letto mentre si faceva i fatti suoi per poi puntualmente addormentarmi, chissà se nei prossimi anni la situazione si capovolgerà! Anzi gli chiedo scusa per non aver passato tantissimo tempo con lui, ma credo che sia in grado di capire il perché passavo le giornate chiuso in camera.

Ringrazio i miei compagni di università in generale, ma vorrei spendere qualche parola per qualcuno in particolare.

Un grazie a Mariano, con cui ho passato la maggior parte del tempo tra caffè, libri, appunti e parolacce durante i corsi e nella preparazione degli esami. Gli ho sempre rotto le scatole ma mi ha sempre aiutato.

Grazie a Francesco, con cui ho trascorso credo più tempo a vederlo mangiare che a lezione. È una persona veramente tranquilla e che non rinuncia mai al suo pranzo, pur dovendo saltare lezione! Anche con lui, tra parolacce, relazioni ed esultanze mi sono divertito alla grande.

Un gigantesco grazie al gruppo delle “cocoa husks”: Andrea, Jacopo, Roberta ed Esther. Con loro ho praticamente convissuto per sei mesi, lavorando come matti, disperandoci per far tornare quei bilanci in massa, ma divertendomi come non mai anche quando siamo stati costretti a fare after per consegnare il progetto al buon Cavaglià. Stare a contatto con loro mi ha dato tanto e spero con tutto il cuore di poterci lavorare di nuovo assieme.

Un ringraziamento ai miei compagni di laboratorio durante la tesi: Miriam, Giuseppe, Alejandra, Veronica, Mariano e, per un breve periodo, Ferenc. In loro compagnia le giornate sono state più leggere, più sopportabili e, alla fine piacevoli. Tra Miriam che arrivava (quasi) sempre tardi e Giuseppe che prima delle 10 non si faceva vedere, tra i vari racconti e le magie per far tornare i bilanci atomici, devo dire che è stato bello condividere questi mesi con loro.

Guardando ora fuori dall’ambito universitario, vorrei ringraziare principalmente due persone: Luca e Chiara.

Luca è una grande persona, lo sto vedendo meglio in questi mesi di pallavolo assieme, sempre calmo e con la mente lucida su quello che deve fare e sempre pronto a tirarti su quando si sbaglia qualcosa. Ogni volta che ci siamo visti, mi ha sempre chiesto aggiornamenti sulla mia

carriera universitaria e, di nuovo con la sua calma, ha sempre detto “dai, dai che manca poco”, mitico.

Chiara, invece, la ringrazio perché è stata felice per me quando le ho detto che mi sarei laureato e la ringrazio per le numerose serate/nottate passate a parlare di tutto: sono stati e saranno sempre momenti piacevoli dove, anche se per poco, riesco a distrarmi vuoi dall’università, vuoi da tutto il resto che mi circonda e, nonostante sia spesso sempre lei a parlare, non penserò mai sia tempo sprecato, anzi.

Per concludere, ringrazio tutti quelli che sono passati nella mia vita in questi anni, a chi ha lasciato un segno ed a chi ha lasciato qualcosa di più, a chi mi ha franteso e a chi non ha voluto conoscermi e capirmi.

*“Colui che segue la folla non andrà mai più lontano della folla. Colui che va da solo sarà più probabile che si troverà in luoghi dove nessuno è mai arrivato.”*

(Albert Einstein)