

**Università degli Studi di Padova**

Dipartimento di AGRONOMIA ANIMALI ALIMENTI RISORSE  
NATURALI e AMBIENTE

Dipartimento di SCIENZE CHIMICHE

Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie per l' Ambiente e  
il Territorio

***Studio dell'effetto della combinazione del plasma non termico  
con  $\text{LaMnO}_3$  nella degradazione di composti organici volatili***

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Correlatore: Prof.ssa Antonella Glisenti

Laureando: Marco Carocci

Matricola: 1212679

Anno Accademico: 2021/2022



# Indice

RIASSUNTO.....	4
1. INTROUZIONE.....	6
1.1 VOC Composti organici volatili.....	6
1.1.1 Impatto ambientale e tossicità dei VOC.....	8
1.1.2 Tecniche di rimozione dei VOC.....	9
1.2 Plasma non termico.....	12
1.2.1 Chimica del plasma non termico.....	13
1.2.2 Scarica a barriera di dielettrico (DBD, Dielectric barrier discharge)..	15
1.3 Combinazione plasma-catalisi.....	17
1.3.1 Perovskiti LaMnO <sub>3</sub> per la degradazione di VOC.....	18
1.4 Scopo della tesi.....	20
2. METODI E ANALISI.....	22
2.1 Materiali utilizzati.....	22
2.2 Strumenti e analisi.....	22
2.2.1 Reattore e alimentazione elettrica.....	22
2.2.2 Linea di introduzione del campione.....	24
2.2.3 Sistema di riscaldamento elettrico .....	26
2.2.4 Analisi gascromatografica.....	27
2.3 Procedure sperimentali.....	29
2.3.1 Calibrazioni .....	29
2.3.2 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di degradazione dei VOC con reattore al plasma DBD.....	32
2.3.2 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di degradazione catalitica dei VOC.....	33
2.3.3 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente .....	34

3. RISULTATI E DISCUSSIONE .....	35
3.1 Degradazione di etilacetato.....	35
3.1.1 Degradazione con plasma DBD.....	35
3.1.2 Degradazione con plasma DBD accoppiato con LaMnO <sub>3</sub> .....	36
3.2 Esperimenti preliminari per la degradazione di toluene.....	38
3.2.1 Esperimenti di degradazione con plasma DBD.....	38
3.2.2 Esperimenti di degradazione con reattore cilindrico.....	41
3.2.3 Esperimenti di degradazione con catalizzatore TiO <sub>2</sub> .....	43
3.2.4 Esperimenti di degradazione con LaMnO <sub>3</sub> disperso in lana di quarzo.....	44
3.3 Degradazione di toluene .....	45
3.3.1 Degradazione di toluene con plasma a doppio DBD.....	45
3.3.2 Identificazione dei sottoprodotti di degradazione del toluene.....	49
3.3.3 Degradazione catalitica del toluene.....	51
3.3.4 Esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente.....	56
4. CONCLUSIONI.....	64
BIBLIOGRAFIA.....	66

# Riassunto

Il plasma non termico in aria può essere efficacemente impiegato per il trattamento di inquinanti organici volatili (VOC), tuttavia sono necessari ulteriori sviluppi per accelerare l'ossidazione completa degli inquinanti e migliorare l'efficienza energetica del processo. Questo studio mira a contribuire al raggiungimento di questi obiettivi tramite l'utilizzo combinato del plasma non termico con un catalizzatore, e in particolar modo con la perovskite  $\text{LaMnO}_3$ . Nella Tesi è stato studiato il processo di degradazione di due VOC, l'etilacetato e il toluene, che sono ancora oggi largamente utilizzati come solventi, inoltre il toluene viene addizionato nella benzina con funzione di antidetonante ed è la materia prima per la sintesi di numerosi composti. Il reattore al plasma principalmente utilizzato nello studio è un reattore tubolare a doppia barriera di dielettrico (double Dielectric Barrier Discharge, double DBD), in cui la scarica elettrica è generata tra due elettrodi separati da due strati di un materiale dielettrico isolante, nel caso specifico di vetro. In primo luogo è stata studiata la degradazione dei due composti indotta unicamente da plasma non termico generando il plasma tramite l'applicazione di scariche elettriche a diverse potenze (nell'intervallo tra 8-12 W). La percentuale di degradazione dell'inquinante è stata calcolata tramite il rapporto tra le sue concentrazioni finali e iniziali, determinate mediante analisi gascromatografica. Successivamente l'esperimento è stato ripetuto in presenza del catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  e l'efficienza di degradazione è stata determinata disponendo il catalizzatore in diversi assetti all'interno del reattore. A temperatura ambiente non è stato però rivelato un effetto sinergico tra plasma e catalizzatore. È stata dunque studiata la capacità del catalizzatore di attivare il processo di degradazione del toluene termicamente, attraverso l'uso di un sistema di riscaldamento elettrico nell'intervallo tra 150 e 325°C. Il riscaldamento è stato quindi applicato anche nella combinazione del plasma col catalizzatore. Poiché la configurazione in cui il catalizzatore è posto nella zona in cui è prodotto il plasma (IPC, In-Plasma Catalysis) non ha dato risultati positivi, lo studio è proseguito considerando una configurazione PPC (Post-Plasma Catalysis), in cui il trattamento al plasma è seguito da quello catalitico. Gli esperimenti sono stati effettuati sia mantenendo costante una determinata temperatura del catalizzatore e variando la potenza del plasma, sia fissando una determinata potenza per la produzione del plasma e variando la temperatura del sistema catalitico. È stato dunque verificato che in

presenza del plasma il catalizzatore si attiva ad una temperatura inferiore rispetto a quella necessaria in sua assenza e che la combinazione del plasma col catalizzatore accelera l'ossidazione completa del toluene aumentando dunque la selettività del processo nella formazione di CO<sub>2</sub> rispetto ai risultati ottenuti con la sola applicazione del plasma non termico o della catalisi eterogenea.

# 1. Introduzione

## 1.1 I VOC composti organici volatili

I VOC sono una classe di composti organici volatili che comprende specie con comportamenti fisici e chimici e gruppi funzionali diversi fra loro, ma che vengono accumulati dal fatto che presentano un'elevata tensione di vapore e perciò sono volatili. Il comma 11 dell'art.268 del DLgs152/2006 definisce il VOC come qualsiasi composto organico che abbia a 20°C una pressione di vapore di 1 atm o superiore, mentre sono stati definiti dall'agenzia statunitense EPA come composti organici a 15 o meno atomi di carbonio che presentano una pressione di vapore maggiore di 10 Pa a 25 °C e un punto di ebollizione fino a 260 °C a pressione atmosferica. Da questa definizione vanno esclusi il carbonio elementare, il monossido e il biossido di carbonio. Quindi in questa classe rientrano diversi composti tra cui gli idrocarburi alifatici e aromatici come benzene e toluene, gli idrocarburi che presentano eteroatomi come azoto e zolfo, composti ossigenati come alcoli, aldeidi, chetoni, acidi ed eteri e composti alogenati come i clorofluorocarburi, per un totale di più di 300 composti [1].

I composti organici volatili hanno fonti di emissione sia di origine naturale che antropica. In natura questi composti possono essere emessi come parte del ciclo di vita di molti organismi, come avviene ad esempio per il metano nella digestione dei ruminanti. I terpeni sono la categoria di VOC maggiormente emessa naturalmente, infatti vengono biosintetizzati a partire dall'Acetil-CoA da alcuni insetti e soprattutto da molte piante con lo scopo di inviare segnali all'interno dell'ecosistema (alcune piante li usano per scacciare gli erbivori), nelle conifere sono i componenti principali delle resine e degli oli essenziali, a cui conferiscono un caratteristico odore o aroma. Per quanto riguarda il contributo antropico, le fonti di emissione sono molteplici e riguardano anche diversi aspetti della nostra quotidianità, dal tagliare il prato al guidare l'auto, al ridipingere una parete. Le bombolette spray, le colle e i prodotti di pulizia (come detersivi e solventi) costituiscono delle fonti permanenti d'emissione di VOC e il loro utilizzo ne comporta un'emissione istantanea nell'atmosfera. Tuttavia il maggiore contributo è dato dal processo di combustione incompleta dei combustibili fossili come petrolio carbone e gas, che porta prevalentemente alla produzione di idrocarburi alifatici anche ciclici e composti aromatici. Si stima che le emissioni da fonti industriali siano di circa 100 TgC/anno su un totale di 150 TgC/anno delle emissioni di origine antropica [1].

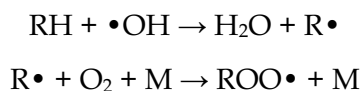
**Table 1.1** Overview of important sources and global annual emission rates of selected groups of VOC per year

	Emission rate	Uncertainty range
Fossil fuel use		
Alkanes	28	15–60
Alkenes	12	5–25
Aromatic compounds	20	10–30
Biomass burning		
Alkanes	15	7–30
Alkenes	20	10–30
Aromatic compounds	5	2–10
Terrestrial plants		
Isoprene	460	200–1 800
Sum of monoterpenes	140	50–400
Sum of other VOC	580	150–2 400
Oceans		
Alkanes	1	0–2
Alkenes	6	3–12
Sum of anthropogenic and oceanic emissions		
Alkanes	44	
Alkenes	38	
Aromatic compounds	25	
Terrestrial plants	1 180	
Total	1 287	

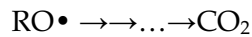
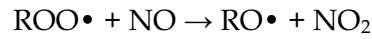
*Figura 1.1* Principali fonti di VOC e relativi tassi di emissione. Koppmann R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. (2007).

Il destino dei VOC nell'ambiente è quello di andare incontro a diversi processi chimico-fisici, come la frammentazione per fotolisi, che restituisce molecole più piccole di quelle iniziali attraverso l'assorbimento di energia da fotoni, e la deposizione secca su superfici come rocce o vegetazione ad opera del vento, o della pioggia nella deposizione umida. Tuttavia il principale processo di eliminazione è l'ossidazione tramite radicale OH e in misura minore O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> e alogeni radicali [1].

Il radicale OH è tra le più importanti specie ossidanti degli strati bassi dell'atmosfera e presenta elevata reattività nei confronti dei composti organici. Lo stadio iniziale della reazione tra •OH e un idrocarburo saturo consiste nell'estrazione di un atomo di idrogeno con conseguente formazione di un radicale alchilico R• che somma poi O formando un radicale perossidico. Questo radicale viene poi convertito in un radicale alcossidico per reazione con NO e ossidato fino a CO<sub>2</sub> attraverso ulteriori stadi di reazione [2]:







Dalla reattività di ciascun VOC con  $\cdot\text{OH}$ , se ne ricava il tempo di permanenza in atmosfera che è compreso da pochi minuti fino a parecchi anni. I prodotti dell'ossidazione con  $\cdot\text{OH}$  dovrebbero essere  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ma tutt'altro che raramente si formano dei sottoprodotti di reazione che possono essere più pericolosi o più difficili da rimuovere, rispetto alle sostanze di partenza [1,2].

### 1.1.1 Impatto ambientale e tossicità dei VOC

L'impatto ambientale di questi composti è principalmente legato al fatto che in natura sono soggetti ad una serie di trasformazioni chimico-fisiche, il cui effetto in aree urbane e nella troposfera globale è quello di aumentare la deposizione acida attraverso la formazione di acidi organici, influenzare il bilancio globale del carbonio, causare la formazione fotochimica di ossidanti e produrre un aumento di ozono troposferico, tramite l'ossidazione in presenza di  $\text{NO}_x$  e luce solare. Al contempo in stratosfera alcune specie organo-alogenate, come il cloro-metano e gli idrocarburi peralogenati, molto stabili in natura, favoriscono l'eliminazione di ozono e contribuiscono al fenomeno del buco dell'ozono. Inoltre sebbene la reazione con il radicale ossidrile comporti inizialmente la rimozione di questi inquinanti, con successive ossidazioni e in presenza di elevate concentrazioni di  $\text{NO}_x$  (ambiente cittadino) i VOC possono fungere da sorgente per le specie  $\cdot\text{O}_2\text{R}$  e  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  [1]. Molte specie inoltre sono gas serra e quindi partecipano attivamente al fenomeno del riscaldamento globale, infine questi composti sono associati anche al particolato atmosferico [3].

I VOC comprendono idrocarburi aromatici, alifatici, aldeidi, chetoni, eteri, acidi e alcoli, composti organici contenenti alogeni, ossigeno, zolfo, azoto o fosforo, sono esclusi ossidi di carbonio e carbonati; la maggior parte sono composti lipofili piuttosto inerti in grado di passare attraverso membrane biologiche, con una tossicità che dipende sostanzialmente dalla loro biotrasformazione all'interno dell'organismo [3]. Per esempio alcuni di essi risultano non essere tossici soprattutto se presenti a basse concentrazioni come i clorofluorocarburi (che comportano però un grave danno ambientale). Altri composti sono invece nocivi sia per l'uomo e che per gli animali, soprattutto in ambienti chiusi, dove c'è un maggior rischio di accumulo, e possono causare diversi effetti sia

acuti che cronici che vanno dal disagio sensoriale (come irritazioni, mal di testa e nausea, es: toluene, metano) a seri danni a carico di numerosi organi o apparati (effetti epatotossici es: metanolo, cloroformio e nefrotossici es: cloroformio), in particolare del sistema nervoso centrale (es: xylene, cloroformio) [4,5]. Inoltre alcuni VOC sono stati riconosciuti come cancerogeni dall'IARC (International Agency for Research on Cancer) come benzene e butadiene.

### 1.1.2 Tecniche di rimozione dei VOC

Data la tossicità di questi composti e il loro notevole impatto ambientale i VOC sono considerati inquinanti e per tanto soggetti a monitoraggi e limiti normativi, inoltre il loro vasto uso industriale ha reso necessario lo sviluppo di tecniche di rimozione.

I principali metodi di rimozione dei composti organici volatili si basano su tecniche di cattura e distruzione. I metodi che si basano sulla cattura sono: assorbimento, adsorbimento, condensazione e filtrazione su membrana.

Per quanto riguarda l'adsorbimento e l'assorbimento il procedimento è simile, l'inquinante allo stato gassoso viene rimosso dalla corrente gassosa per trasferimento dello stesso sulla superficie di un materiale solido con proprietà adsorbenti e/o assorbenti. Generalmente vengono utilizzati i carboni attivi, ma possono essere impiegati anche gel di silice, setacci molecolari, polimeri e alluminio attivato. L'efficienza di abbattimento è elevata: un sistema a carboni attivi è in grado di raggiungere efficienze del 95-98%. L'adsorbimento può essere chimico o fisico. L'adsorbimento chimico è poco usato, causa la difficile rigenerazione del materiale adsorbente, mentre nell'adsorbimento fisico l'interazione tra VOC e matrice avviene tramite forze elettrostatiche secondarie, rimanendovi debolmente intrappolate e per questo la rigenerazione del materiale è facile [8]. Questi processi sono convenienti se la concentrazione di inquinante è molto bassa poiché i materiali adsorbenti/assorbenti sono costosi e la necessità di operare frequenti rigenerazioni può diventare un fattore limitante [6].

Nella tecnica di condensazione gli inquinanti vengono condensati attraverso l'aumento della pressione del sistema a una data temperatura o con l'abbassando della temperatura a una data pressione. Con questa tecnica in genere si possono raggiungere efficienze superiori al 90% [8], tuttavia questo metodo ha una forte criticità che consiste nello

smaltimento dei refrigeranti esauriti, in quanto è un processo molto dispendioso dal punto di vista energetico [6].

Nella filtrazione su membrana i contaminanti vengono fatti passare attraverso una membrana (le più usate sono le membrane in gomma siliconica [6]) in un altro fluido mediante separazione per affinità. La problematica legata a questa tecnica è che l'efficienza di cattura diminuisce proporzionalmente alla saturazione della membrana, inoltre se i VOC separati non vengono riutilizzati il processo deve essere completato con una fase di distruzione [7].

Le tecniche che si basano sul principio di distruzione sono: biofiltrazione, incenerimento, ozonizzazione, fotolisi e fotocatalisi e trattamento con plasma non termico.

Nella biofiltrazione l'aria inquinata da VOC passa attraverso un biofiltro (matrice di natura biologica in cui vivono colonie di batteri e funghi) in cui i contaminanti sono trattenuti e vengono usati come cibo dalla popolazione microbica, che li converte in CO<sub>2</sub>, acqua e biomassa. Si distinguono biofiltri convenzionali e biofiltri ingegnerizzati, questi ultimi dotati di un'area superficiale di gran lunga maggiore [8]. La principale criticità del metodo è di natura economica data dai costi delle membrane e di mantenimento del processo di biofiltrazione [6].

L'incenerimento consiste nel bruciare i composti organici volatili ossidandoli ad anidride carbonica e acqua. Questa tecnica permette di raggiungere efficienze di abbattimento superiori al 95% e si divide in due tipologie: incenerimento termico e incenerimento catalitico. Nell'incenerimento termico generalmente le condizioni operative prevedono concentrazioni di inquinante inferiori al 50% del LEL (*Lower Explosive Level*), temperature tra 870°C e 1200°C tempi di residenza compresi tra 0,75s e 2s. Nell'incenerimento catalitico si ha la presenza di un catalizzatore. In questo caso le condizioni operative sono: concentrazioni di inquinante inferiori al 25% del LEL, temperature tra 315°C e 650°C, le temperature inferiori risultano in un minore uso di carburante, perciò i costi sono minori e vi è una minore produzione di sottoprodotti nocivi. In genere come catalizzatori vengono usati ossidi di metalli nobili quali platino e palladio, ma anche ossidi di metalli alcalini quali vanadio, titanio o manganese. Le criticità di questo metodo sono il dover usare basse concentrazioni di inquinante, onde evitare esplosioni e la possibile formazione di pericolosi sottoprodotti come diossine e monossido di carbonio, a seguito di una combustione incompleta dei contaminati [6,8].

La fotolisi è un processo che utilizza radiazioni ultraviolette ad alta energia per ossidare i composti organici volatili e uccidere eventuali patogeni, ma può produrre pericolosi sottoprodotti e la generazione di luce ultravioletta è energeticamente dispendiosa. Nella fotocatalisi il processo di fotolisi è utilizzato in combinazione con un catalizzatore per generare radicali idrossilici altamente reattivi che possono ossidare la maggior parte degli inquinanti organici e uccidere eventuali patogeni. Al momento il  $\text{TiO}_2$  è il catalizzatore più importante e maggiormente impiegato, ma sono utilizzati anche  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ . Questo metodo sta acquistando grande popolarità perché adatto ad un'ampia gamma di inquinanti organici, ma presenta le stesse problematiche legate ai processi fotolitici, alle quali si devono aggiungere i costi dei catalizzatori [7,8].

L'ozonizzazione fa parte delle tecniche che applicano processi avanzati di ossidazione per il trattamento dell'aria negli ambienti chiusi come uffici, luoghi di lavoro in generale ed abitazioni. Questo metodo prevede la produzione di ozono ( $\bullet\text{OH}$  e ossigeno atomico sono altri forti ossidanti che tipicamente si formano oltre all'ozono) per la degradazione dei VOC. Le problematiche legate a questa tecnica e alle altre che utilizzano forti ossidanti, sono i costi elevati dovuti soprattutto al fatto che esse sono ancora solo raramente applicate su ampia scala, inoltre l'ozono è dannoso per la salute e possono formarsi sottoprodotti, a volte più pericolosi del precursore. I purificatori a base di ozono non sono raccomandati dall'American Lung Association [2,7].

Nel plasma non termico (NTP), prodotto tramite scariche elettriche in aria a pressione atmosferica, gli elettroni ad alta energia inducono la ionizzazione, eccitazione e dissociazione delle molecole nell'aria (principalmente  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ ), creando delle specie reattive (ioniche, neutrali ed elettroni secondari), che attaccano le molecole di VOC e danno inizio a una serie di reazioni che porteranno alla loro completa o parziale ossidazione. Nella realtà dei fatti anche in questo caso è difficile ottenere la completa mineralizzazione dei composti e quindi tipicamente si ha la formazione di sgraditi sottoprodotti, nonché la formazione di  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$ , inoltre questo processo non ha un'ottimale efficienza energetica.

Per superare queste criticità è stato introdotto l'utilizzo di un catalizzatore accoppiato al NTP che se posizionato all'interno o nelle immediate vicinanze del plasma, può aumentare il tempo di residenza degli inquinanti attraverso l'adsorbimento favorendo la loro completa ossidazione a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [11,12]

## 1.2 Plasma non termico

Il plasma è uno stato ionizzato della materia costituito da ioni, elettroni, radicali e specie neutre, la presenza di specie cariche lo rendono conduttivo e molto suscettibile ai campi magnetici sebbene sia nella sua totalità elettricamente neutro. Il plasma è considerato il quarto stato della materia in quanto la materia, al crescere della temperatura, passa attraverso gli stati solido, liquido, aeriforme e infine al plasma e deve il suo nome alla somiglianza con il plasma sanguigno, dal momento che sono entrambi fluidi in cui sono presenti un insieme eterogeneo di specie [10].

Il plasma viene generalmente distinto in due diverse categorie, ovvero in plasma termico e plasma non termico. Nel plasma l'energia passa dai campi elettrici agli elettroni che successivamente la trasferiranno alle particelle pesanti per mezzo di collisioni per effetto Joule, quindi inizialmente c'è una differenza di temperature tra gli elettroni e le particelle pesanti che verrà colmata dalle successive collisioni formando un plasma in quasi-equilibrio noto come plasma termico in cui le temperature variano tra i 10000 K a 250000 K (1-20 eV). Un esempio di plasma termico in natura è rappresentato dal plasma solare.

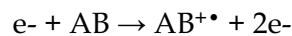
Tuttavia esistono casi in cui l'equilibrio non è raggiunto, per mancanza di tempo o per un apporto di energia non sufficiente, e in questi casi si parla di plasma non termico in cui si hanno elettroni ad alte temperature ( $\approx 10^4$ - $10^5$  K, 1 eV) mentre le particelle restanti sono a temperature vicine alla temperatura ambiente (300-1000 K). Questo plasma a bassa temperatura contiene stati ionizzati ed eccitati di atomi, molecole e radicali non normalmente presenti all'equilibrio termico a temperatura ambiente, il che determina grandi proprietà di reattività che si vedono solo nei sistemi di combustione e scariche termiche a temperatura più alta ( $>1000$  K). Un esempio di plasma non termico in natura sono le aurore boreali [10,17]. Il principale vantaggio del NTP è che può essere generato a pressione atmosferica e con basse potenze, inoltre pur non avendo lo stesso potere ionizzante del plasma termico presenta un'elevata reattività. Le tecnologie al plasma possono raggiungere alte efficienze energetiche, produttività specifiche e selettività per un'ampia gamma di processi chimici, perciò oggi le applicazioni sono numerose e coinvolgono molti settori: dalla microelettronica alla metallurgia, alla produzione di ozono, o all'accensione e stabilizzazione di fiamma, al trattamento di tessuti sintetici e altri materiali polimerici, al plasma dei televisori fino alla sterilizzazione dei flussi di acqua e aria e al trattamento diretto di ustioni, ulcere e altre malattie della pelle. Tra tutti questi settori sta prendendo sempre più piede l'utilizzo di tecnologie al plasma per il

trattamento degli inquinanti, in cui l'utilizzo di plasma non termico risulta vantaggioso in quanto l'energia viene spesa prevalentemente per la produzione di specie reattive, che possono attivare vari tipi di reazione a pressione atmosferica e a temperature ambiente, piuttosto che per il riscaldamento del gas, come invece avviene nel plasma termico [9,10].

### 1.2.1 Chimica del plasma non termico

I processi chimici che avvengono nel plasma sono dovuti a contributi sinergici di numerose e diverse reazioni elementari che avvengono simultaneamente in un sistema complesso ed eterogeneo, per cui risulta difficile poterne dare una descrizione completa e dettagliata, tuttavia si conoscono i principali processi innescati dagli elettroni ad alta energia, che vengono descritti di seguito [10,13,14].

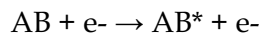
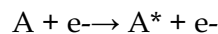
- Ionizzazione di specie atomiche (A) o molecolari (AB) con formazione di radicali ed elettroni secondari. Nel caso di molecole, quando l'energia degli elettroni non supera di molto il potenziale di ionizzazione si ha ionizzazione non dissociativa:



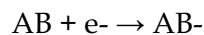
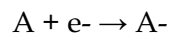
Mentre quando l'energia degli elettroni è molto alta e supera ampiamente il potenziale di ionizzazione si ha ionizzazione dissociativa:



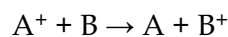
- Eccitazione di specie atomiche o molecolari



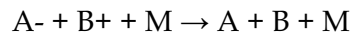
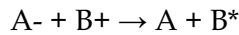
- Cattura di elettroni termalizzati da parte di specie atomiche o molecolari



- Trasferimento di carica



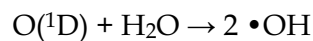
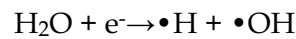
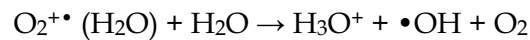
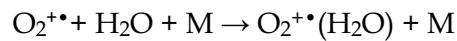
- Ricombinazione tra ioni positivi e negativi tramite collisioni binarie o a tre corpi



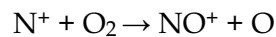
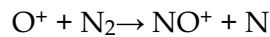
dove M rappresenta un mediatore, ovvero una specie gassosa (ad esempio N<sub>2</sub>), in grado di dissipare l'energia della reazione.

Le principali specie prodotte dalla scarica corona in aria sono le molecole eccitate N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, gli ioni N<sub>2</sub><sup>+•</sup>, O<sub>2</sub><sup>+•</sup>, NO<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, O<sub>3</sub><sup>-•</sup>, gli atomi O e N, il radicale •OH, le specie neutre O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>.

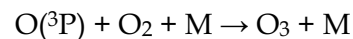
In particolare le specie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e •OH si formano in presenza di acqua attraverso le seguenti reazioni:



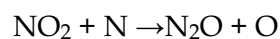
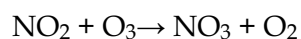
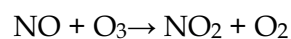
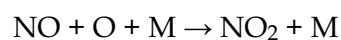
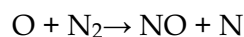
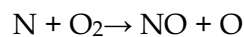
Lo ione NO<sup>+</sup> deriva dalle reazioni



L'ozono si forma per reazione dell'atomo di ossigeno nello stato fondamentale con ossigeno molecolare

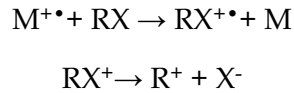


Infine potrebbe verificarsi la formazione di ossidi di azoto dovuta alle reazioni elencate di seguito

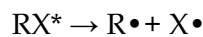


Le molecole di VOC (RX) possono reagire con queste specie attraverso vari meccanismi di decomposizione tra cui:

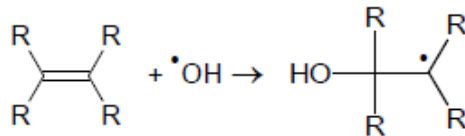
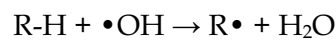
- Decomposizione indotta da cationi



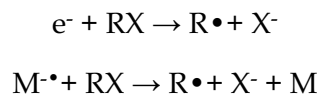
- Decomposizione indotta dalla formazione di uno stato elettronicamente eccitato



- Decomposizione indotta da radicali, in particolare il radicale ossidrilico, che può dare reazioni di addizione al doppio legame nel caso di composti insaturi, oppure estrazione di idrogeno nel caso di composti saturi



- Decomposizione indotta da attacco elettronico o scambio di carica con anioni, particolarmente rilevante nel caso di composti clorurati



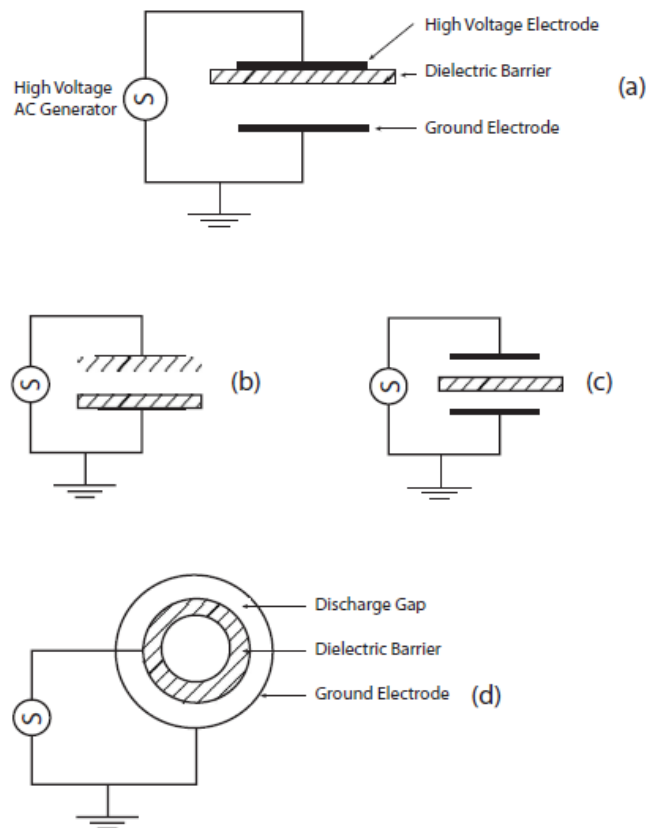
### 1.2.2 Scarica a barriera di dielettrico (DBD, Dielectric Barrier Discharge)

Questo approccio alla tecnologia del plasma evita la formazione della scintilla elettrica e per questa caratteristica era conosciuto come “silent discharge plasma”, tuttavia oggi lo si indica come “dielectric barrier discharge” poiché si forza la corrente elettrica a passare attraverso uno o più strati di materiale dielettrico immessi tra gli elettrodi (nella Figura 2 è presentato uno schema della configurazione di base). Tipicamente i materiali dielettrici utilizzati sono vetro, quarzo, ceramica o anche diversi polimeri [19]. La presenza del dielettrico preclude l’utilizzo di corrente continua per la generazione del plasma DBD



viene infatti utilizzata corrente alternata ad alti voltaggi. Il plasma di tipo DBD non è un plasma uniforme, è infatti costituito da numerose microscariche che spesso interagiscono tra loro, queste microscariche assumono in genere la forma di filamenti paralleli tra loro e con un breve tempo di vita. La scarica è più stabile se si utilizza elio o una miscela che lo contiene, ma possono essere usati anche altri gas inclusa l'aria [10,15,19].

Le applicazioni per questa tecnologia sono vaste: è largamente impiegato per la generazione di ozono, nelle sorgenti UV e nelle lampade a eccimeri, nel trattamento di polimeri (per promuoverne la bagnabilità o l'adesione), nei display al plasma (TV), in campo medico e biologico, nei laser a CO<sub>2</sub> e infine per il trattamento di inquinanti come CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e composti organici [10].



**Figura 1.2** Configurazioni comuni per scariche a barriera di dielttterico (DBD): planare (a,b,c), cilindrica (d). Alexander Fridman. *Plasma Chemistry* (2008).

### 1.3 Combinazione plasma - catalisi

Lo sviluppo di tecniche che sfruttano la combinazione di plasma e catalisi è nato perché si volevano ottenere risultati migliori, sia dal punto di vista dell'efficienza energetica che dei prodotti di processo, mettendo quindi assieme i pregi di entrambe le tecniche e allo stesso tempo cercando di arginarne le criticità, come la produzione di sottoprodotti indesiderati nel plasma non termico. In particolar modo affinché la catalisi funzioni è necessario che il catalizzatore venga attivato: ciò avviene in genere portandolo a temperature piuttosto elevate, mentre tramite l'associazione con plasma non termico, è possibile impiegare temperature inferiori. Inoltre questa associazione ha l'effetto di cambiare alcune proprietà del plasma, come le densità locali di elettroni e radicali [17,18]. Come detto in precedenza, il NTP contiene stati ionizzati ed eccitati di atomi e molecole e radicali normalmente non presenti all'equilibrio termico a temperatura ambiente, quindi i processi chimici nel plasma non termico possono verificarsi a temperature più basse di quelle che sarebbero normalmente possibili in un dato sistema. L'introduzione di un catalizzatore accelera ulteriormente le reazioni chimiche fornendo una via di reazione alternativa che richiede un dispendio energetico inferiore e conferisce selettività al processo. La natura del materiale catalitico in termini di proprietà fisiche, strutturali e chimiche ne determina la sua efficacia per il particolare processo in cui lo si vuole utilizzare [17].

La sinergia è l'aspetto chiave per valutare l'effettiva efficacia del sistema plasma-catalisi. Per ottenere un effetto sinergico bisogna che l'effetto combinato (plasma-catalisi) sia maggiore della somma degli effetti presi singolarmente (plasma + catalisi):

$$\text{Synergy Factor} = \frac{[\eta]_{\text{Pla-Cat}}}{[\eta]_{\text{Plasma}} + [\eta]_{\text{Catalyst}}}$$

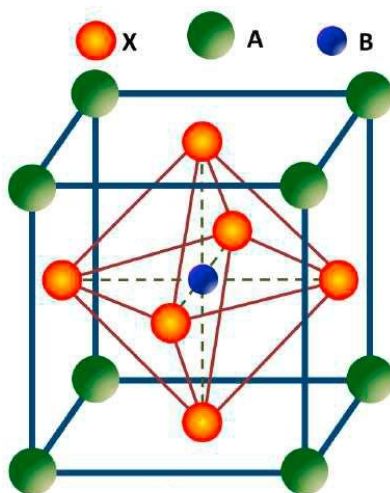
dove con  $\eta$  si indica il grado di avanzamento della reazione in esame [18].

In queste tecniche esistono principalmente due configurazioni per il posizionamento del catalizzatore: IPC (in plasma catalisi) e PPC (post plasma catalisi). Nel primo caso il catalizzatore è posto nella zona di scarica ed è in diretto contatto con il plasma, quindi l'azione del plasma e l'attività catalitica avvengono nello stesso momento. Mentre nella configurazione PPC il catalizzatore viene posizionato dopo la zona di formazione del plasma, per questo motivo viene anche chiamata catalisi a due step. Questa configurazione si basa sul principio secondo cui le specie reattive generate dal plasma,

con tempo di vita più lungo, interagiscano con il catalizzatore posto dopo la scarica e si decompongano in nuove specie reattive in grado di degradare ulteriormente i VOC.

### 1.3.1 Perovskiti $\text{LaMnO}_3$ per la degradazione di VOC

Sebbene ad oggi sia stata testata un'ampia gamma di catalizzatori negli studi sul processo di plasma-catalisi, non è ancora possibile raccomandare a priori la migliore scelta di catalizzatore da utilizzare in una particolare configurazione, in condizioni definite, per produrre un risultato specifico. Molti catalizzatori utilizzati finora negli esperimenti di plasma-catalisi sono materiali impiegati precedentemente nei corrispondenti processi di catalisi termica. Le perovskiti sono composti con formula generale di tipo  $\text{ABX}_3$ , dove A sta per un catione più grande, B per un catione più piccolo e X per un anione, in base al quale le perovskiti possono essere ossidi, solfuri, idrossidi o alogenuri. Le perovskiti hanno una struttura cubica, che può essere descritta posizionando nel punto centrale di ogni faccia della cella elementare cubica l'anione 'X' ovvero l'ossigeno nel caso degli ossidi, al centro del cubo lo ione piccolo 'B' ed ai vertici del cubo lo ione grande 'A', come mostrato in Figura 1.3. Lo ione piccolo B risulta in coordinazione ottaedrica con sei ioni ossigeno e lo ione 'A' in coordinazione 12.



*Figura 1.3* Struttura della cella elementare di perovskite del tipo  $\text{ABX}_3$ .

Gli ossidi perovskitici sono tra i composti più studiati nel campo della catalisi eterogenea per la loro composizione flessibile, le buone proprietà redox, il prezzo relativamente basso e l'ottima stabilità termica che li rende idonei all'utilizzo nelle reazioni in fase gassosa o solida condotte ad alte temperature, o nelle reazioni in fase liquida condotte a basse temperature [20,21]. Strutturalmente questi catalizzatori sono composti da metalli

alcalino terrosi o delle terre rare nella posizione A con lo scopo di stabilizzare la struttura della perovskite, mentre nella posizione B sono presenti metalli di transizione che vanno a formare i siti attivi del catalizzatore. Inoltre i siti A e B possono essere parzialmente sostituiti da altri cationi dando così la possibilità di regolare le proprietà redox e di superficie della perovskite potendole adattare meglio allo scopo desiderato [20,21].

Le perovskiti a base di  $\text{LaMnO}_3$  sono state oggetto di diversi studi, in sostituzione dei catalizzatori a base di metalli preziosi, per l'ossidazione catalitica di svariati idrocarburi grazie alla loro buona resa nell'attività catalitica e la loro adeguata stabilità termica [22]. Per esempio nello studio proposto da Spinicci et al. [23], gli autori investigano l'attività catalitica delle perovskiti  $\text{LaMnO}_3$  nella degradazione di acetone, isopropanolo e benzene, dimostrandone l'alta efficienza catalitica e l'ottimo potenziale di adsorbimento dei VOC. Nell'articolo pubblicato da Álvarez-Galván et al. [24] invece è stata studiata la combustione del metilchetone catalizzata da perovskiti del tipo "La-metallo di transizione (Cr, Co, Ni, Mn)" e  $\text{LaMnO}_3$  ha mostrato delle prestazioni catalitiche ottimali con una conversione completa del metilchetone raggiunta a 297 °C.

Le perovskiti a base di  $\text{LaMnO}_3$  sono state testate anche in associazione al plasma non termico per la degradazione degli inquinanti organici. Ad esempio nello studio di NguyenDinh et al. [25] è stata testata la degradazione ossidativa del tricloroetilene attraverso plasma non termico, da solo e accoppiato a  $\text{LaMnO}_3$  in assetto PPC (post plasma catalisi), dimostrando che l'aggiunta del catalizzatore ottimizza il processo sia in termini di efficienza di rimozione del tricloroetilene che di mineralizzazione dell'inquinante (valutata attraverso selettività della  $\text{CO}_2$ ), inoltre  $\text{LaMnO}_3$  contribuisce alla dissociazione dell'ozono e alla conseguente formazione di specie di ossigeno reattivo che partecipano all'ossidazione del tricloroetilene e dei suoi sottoprodotti policlorurati. Nello studio di Xuan et al [26]  $\text{LaMnO}_3$  è stato accoppiato a un reattore al plasma DBD per la degradazione ossidativa di  $\text{H}_2\text{S}$ , migliorando sensibilmente l'efficienza del processo e arrivando a una rimozione percentuale del 96,4%.

## 1.4 Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi nasce dalla collaborazione di due gruppi del Dipartimento di Scienze Chimiche, specializzati l'uno nella progettazione di sistemi per la generazione di plasma non termico e nello studio di processi da esso attivati, l'altro nella sintesi di catalizzatori e nello studio di processi catalitici. In passato il 'gruppo dei plasmisti' si è largamente occupato dell'applicazione del plasma non-termico per la degradazione di composti organici volatili, con particolare attenzione allo studio delle specie reattive responsabili dell'attacco delle molecole di inquinanti e della relazione tra la tipologia di tensione applicata per la produzione del plasma e la concentrazione di specie reattive. Altro aspetto chiave della ricerca è stata la caratterizzazione degli intermedi e dei prodotti che si formano durante e alla fine del trattamento, utile per individuare le reazioni coinvolte nel processo e per valutare l'applicabilità dello stesso. Il plasma non-termico è un mezzo formidabile per l'attivazione di processi in condizioni di pressione atmosferica e temperatura ambiente, tuttavia, è stato riscontrato, sia nel gruppo di ricerca che in letteratura, che per ottenere la completa mineralizzazione degli inquinanti sono necessari tempi di trattamento piuttosto lunghi con il rischio, nel caso di mineralizzazione incompleta, di rilascio di sottoprodotti dannosi per la salute e per l'ambiente. Da qui la necessità di accelerare il processo di degradazione dei VOC e aumentarne la selettività, obiettivo che può essere raggiunto attraverso la combinazione del plasma non termico con un catalizzatore. In virtù di tempi di reazione ridotti, questo approccio dovrebbe inoltre aumentare l'efficienza energetica del processo.

Questa tesi costituisce dunque il primo passo nell'avvio di questo progetto e si è posta come obiettivo la messa a punto del sistema e delle condizioni sperimentali per realizzare il processo. È stato dunque progettato e costruito un nuovo reattore al plasma, di dimensioni ridotte rispetto a quelli impiegati in passato, per poter usare quantità limitate di catalizzatore, e caratterizzato da una tipologia di scarica, a barriera di dielettrico, compatibile con l'introduzione di un materiale in polvere al suo interno. Inizialmente è stata dunque considerata una configurazione in cui il catalizzatore è stato introdotto nella zona in cui viene prodotto il plasma (IPC) e sono stati testati due diversi VOC, etilacetato e toluene, entrambi tra i più diffusi nell'ambiente e tra i più studiati in letteratura, per cui utili anche per il confronto dei risultati ottenuti. La scelta del catalizzatore è stata effettuata considerando l'esperienza sintetica del gruppo di catalisi e gli studi già presenti in letteratura e dunque considerando la perovskite  $\text{LaMnO}_3$ , già

caratterizzata nel gruppo di ricerca di catalisi, e nota per essere attiva nella degradazione di VOC, anche in combinazione col plasma non termico. Non avendo però raggiunto risultati positivi con nessuno dei due inquinanti, la sperimentazione è proseguita utilizzando toluene e una configurazione PPC, in cui il trattamento al plasma e quello catalitico sono stati realizzati separatamente uno di seguito all'altro. La valutazione dell'efficienza del processo è stata dunque effettuata confrontando la percentuale di degradazione e di mineralizzazione del toluene ottenuta nei trattamenti con solo plasma, solo catalisi e con la combinazione plasma-catalisi.

## 2. Metodi e analisi

### 2.1 Materiali utilizzati

- Aria sintetica (80% azoto e 20% ossigeno) con impurezze di acqua (< 3 ppm) e  $C_nH_m$  (< 0.5 ppm) certificate, Air Liquide.
- Acetato di Etile  $C_4H_8O_2$ : PM= 88,11 g/mol; d= 0,90 g/mL; purezza  $\geq 99,7\%$ .
- Toluene  $C_7H_8$ : PM= 92,14 g/mol; d= 0,8850 g/mL; purezza  $\geq 99,7\%$ .
- $TiO_2$ : PM= 79.87 g/mol; d= 4,26 g/mL; purezza  $\geq 99,5\%$ .
- $LaMnO_3$  sintetizzato e caratterizzato dal gruppo della prof.ssa Glisenti [30].

### 2.2 Strumenti e analisi

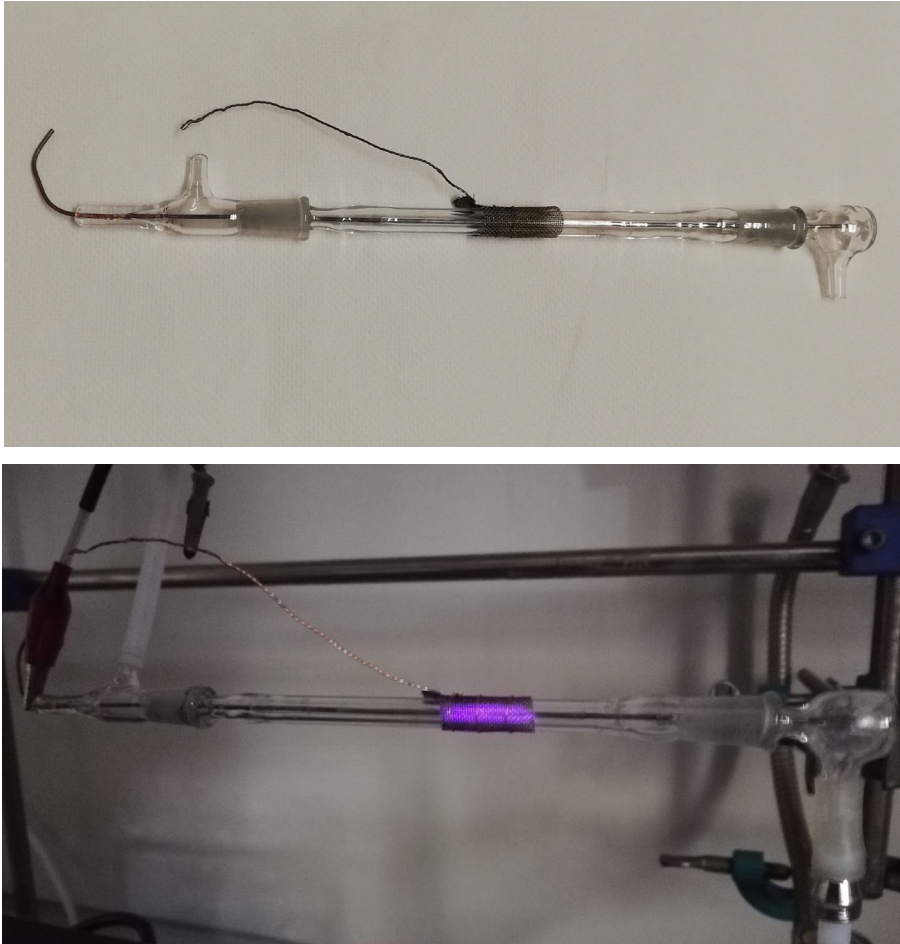
#### 2.2.1 Reattore e alimentazione elettrica

##### **Reattore tubulare**

Il reattore utilizzato per la quasi totalità di questo lavoro di tesi, consiste in un cilindro di vetro lungo 21 cm, con un diametro interno di 0,4 cm nel cui interno è fissato un filo di acciaio inossidabile dal diametro di 1 mm che costituisce l'elettrodo ad alto voltaggio, al quale viene applicata una tensione alternata. Il controlettrodo, collegato a terra, è invece formato da una rete, anch'essa in acciaio inossidabile e lunga 2cm, ed è posto all'esterno del reattore, ben aderente alla superficie di vetro, in modo da garantire l'omogeneità del plasma, vi è inoltre stato saldato un filamento in rame per meglio consentire la presa della messa a terra. Questo tipo di configurazione genera una scarica a barriera di dielettrico (DBD, Dielectric Barrier Discharge), in quanto tra l'elettrodo ad alto voltaggio e il controlettrodo c'è il vetro di cui è costituito il reattore, che è un materiale dielettrico. Questo assetto è particolarmente conveniente perché previene l'usura degli elettrodi, dal momento che non sono in contatto tra loro. Durante il lavoro di tesi il reattore è stato

modificato modellando un altro strato di vetro attorno all'elettrodo centrale, ottenendo così una configurazione a doppia barriera dielettrica (double DBD).

La tensione alternata è fornita al reattore per mezzo di un generatore AC ad alto voltaggio con intervallo di frequenza tra 10 e 30 kHz e voltaggio tra 0 e 15 kV, (modello Nadir Stylus Plasma, Nadir S.r.l.).



*Figura 2.1* Reattore tubulare posizionato e con il plasma attivato.

### **Reattore cilindrico**

Questo reattore è stato utilizzato per una singola serie di esperimenti e consiste in un cilindro di vetro con un diametro interno di 3 cm e un'altezza di 2cm, a cui sono stati fatti dei fori in posizione laterale per consentire il passaggio di un flusso gassoso. L'elettrodo attivo consiste in un cerchio di metallo dello stesso diametro della base del reattore, posizionato internamente alla base superiore del cilindro (che può essere rimossa dal reattore con la stessa funzione di un tappo ermetico), mentre il controlettrodo, sempre costituito da un cerchio di metallo dello stesso diametro della



base del reattore, è posizionato esternamente alla base inferiore del cilindro. Questo tipo di configurazione genera un plasma di tipo DBD. L'elettrodo attivo e il controlettrodo erano inizialmente stati modellati a partire da un foglio di rame, sono stati poi sostituiti da omologhi in acciaio inossidabile con spessore di 2 mm, e una superficie più liscia che ha migliorato l'efficienza e l'omogeneità del plasma generato. La tensione alternata è fornita al reattore sempre per mezzo del un generatore elettrico Nadir Stylus Plasma.

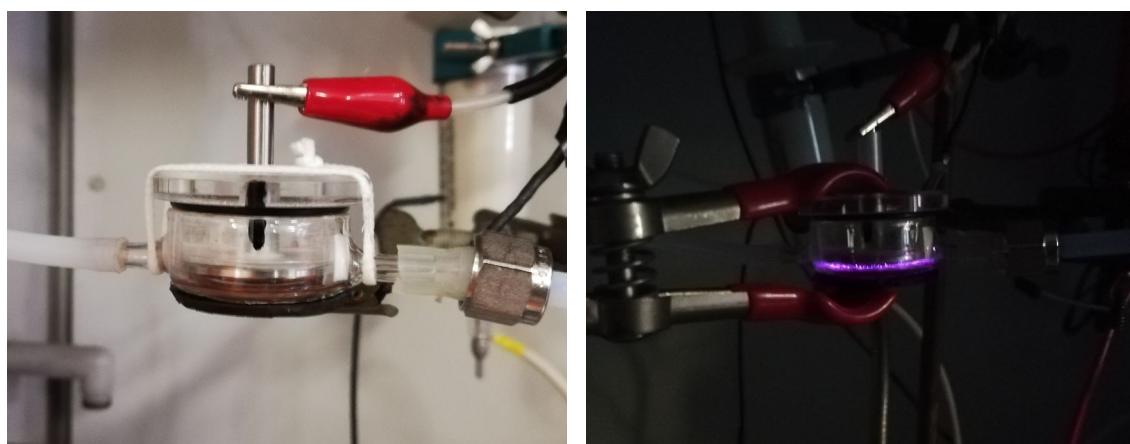


Figura 2.2 Reattore cilindrico posizionato e con il plasma attivato.

## 2.2.2 Linea di introduzione del campione

Il sistema di introduzione del gas, schematizzato in Figura 2.3, permette di produrre e introdurre nel reattore, miscele costituite da un VOC e aria a una concentrazione regolabile.

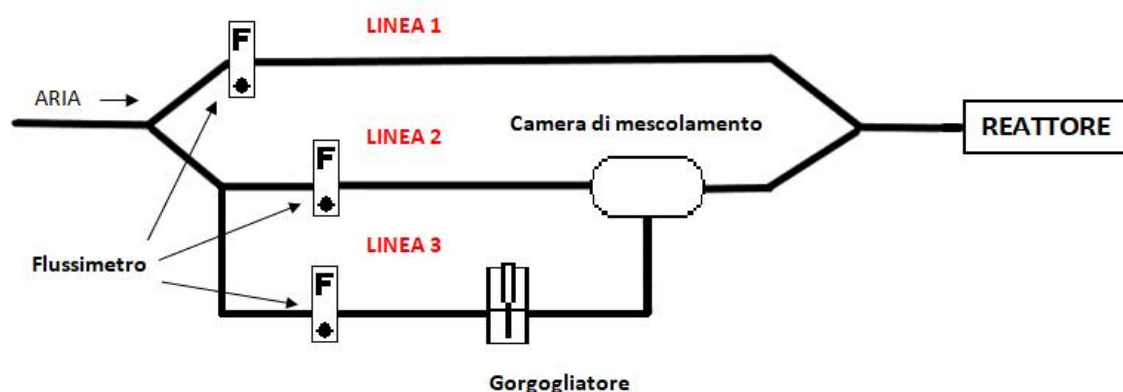


Figura 2.3 Schema linea di introduzione degli analiti gassosi.

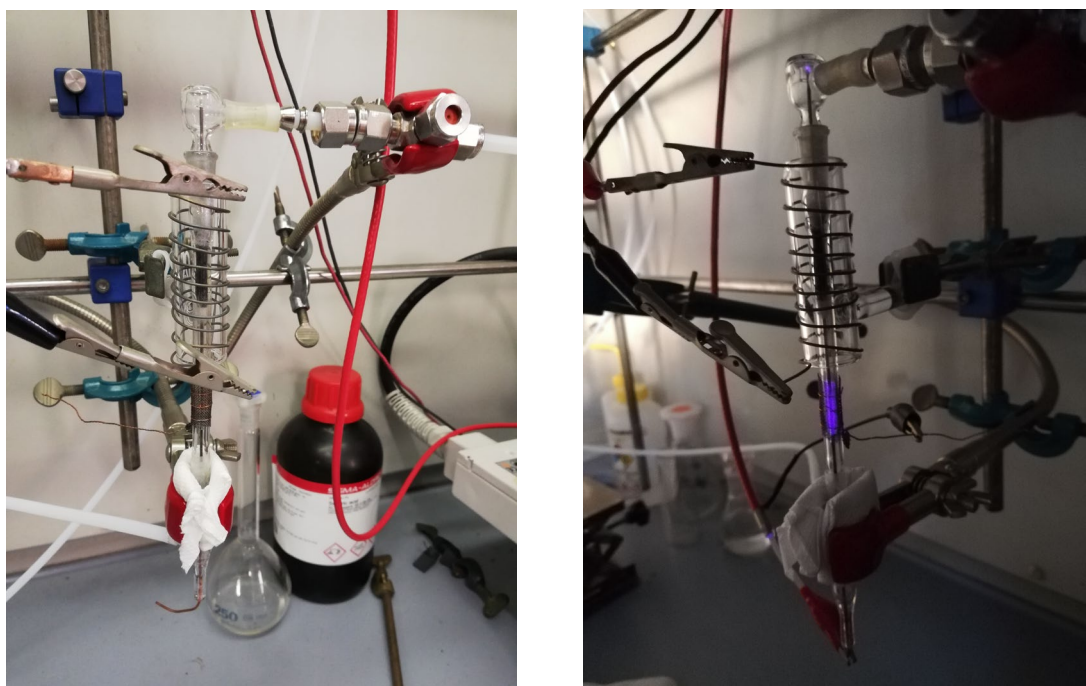
L'apparato è stato suddiviso in 3 linee indipendenti:

- Linea 1: viene utilizzata per ripulire il sistema semplicemente flussando aria al suo interno, ed è connessa direttamente al reattore. Su questa linea è installato un flussimetro con portata di 800 mL/min;
- Linea 2: utilizzata principalmente per diluire il flusso proveniente dalla linea 3 contenente l'inquinante in modo da ottenere la concentrazione desiderata. È utilizzata anche per pulire la camera di mescolamento, facendo flussare aria, quando si procede nel cambiare inquinante. Anche questa linea monta un flussimetro con portata di 800 mL/min;
- Linea 3: è la linea che porta l'inquinante: il flusso d'aria, controllato da un flussimetro con portata di 50 mL/min, viene fatto passare all'interno di un gorgogliatore in cui è presente l'inquinante liquido. Essendo questi composti per definizione volatili, la fase gassosa sovrastante il liquido sarà ricca di inquinante che verrà trasportato dal flusso d'aria fino al reattore. Il gorgogliatore è incamiciato per poter scaldare o raffreddare l'inquinante liquido e regolarne dunque l'evaporazione.

Attraverso questo sistema è possibile regolare la concentrazione dell'inquinante tramite due modalità. La prima consiste nel regolare i flussi di VOC e di aria per mezzo degli appositi flussimetri (COLE PARMER) presenti nelle linee 2 e 3, operando così una diluizione del flusso proveniente dal gorgogliatore. La seconda modalità prevede invece di regolare la temperatura dell'inquinante dalla quale dipende la tensione di vapore di una sostanza pura e quindi il suo equilibrio tra la fase liquida e quella gassosa. Nel caso degli inquinanti impiegati in questa tesi il gorgogliatore incamiciato è stato collegato ad un criostato (HAAKE GH FISIONS).

### 2.2.3 Sistema di riscaldamento elettrico

Il sistema di riscaldamento realizzato dal nostro gruppo di ricerca per l'attivazione del catalizzatore all'interno del reattore è costituito da un filo di una lega di Nichel e Cromo, in rapporto 70% Ni e 30% Cr, lungo 90 cm e dal diametro di 1 mm, attorcigliato a spirale ad un cilindro di vetro pyrex lungo 6,5cm e con un diametro interno di 1,5 cm. Questa lega è ampiamente utilizzata per la produzione di calore in fornaci o come parte di componenti che lavorano ad alte temperature, lo si può utilizzare fino a temperature di 1250 °C. La produzione di calore avviene per effetto Joule quando viene applicata una corrente elettrica al filo in nichel-cromo. Il sistema era originariamente collegato ad un trasformatore variabile (VARIAC) collegato a sua volta a un trasformatore più piccolo da 40 VA, per limitare l'energia in entrata fornita dal variac, sfortunatamente questo sistema si è rivelato non adatto a gestire le potenze in gioco (100-120 VA), ed è andato incontro a un cortocircuito durante le prime prove sperimentali. Il sistema di alimentazione a corrente alternata è stato così sostituito da un generatore di corrente continua (TDK LAMBDA) in grado di generare fino a 8 A di intensità di corrente. Gli esperimenti venivano effettuati con il reattore in posizione verticale e sistemato internamente all'apparato di riscaldamento, facendo particolare attenzione che i due non venissero a contatto, per evitare interferenze elettriche (Figura 2.4).



*Figura 2.4 Sistema di riscaldamento elettrico installato per gli esperimenti di catalisi e plasma-catalisi.*

## 2.2.4 Analisi gascromatografica

L'analisi quantitativa del campione gassoso è stata svolta tramite corsa gascromatografia. Il gascromatografo utilizzato è della serie Agilent Technologies 7890A, dotato di due colonne in serie: la prima colonna è una PLOT Q con diametro pari a 0.53 mm e lunghezza pari a 30 m, adatta alla separazione di idrocarburi e quindi dei VOC, mentre la seconda è una colonna PLOT Molsieve con diametro pari a 0.53 mm e lunghezza pari a 15 m, adatta per le analisi di gas poco ritenuti come CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>. Il gascromatografo è dotato di due rivelatori in serie: un rivelatore a termoconducibilità (TCD), non distruttivo, in posizione "back" e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), distruttivo, in posizione "front", in modo che gli analiti passino prima per il TCD e poi arrivino al FID. Il FID è un rivelatore sensibile alla presenza di carbonio e quindi adatto a rivelare idrocarburi e composti organici in genere, mentre il TCD risulta utile a rivelare la CO<sub>2</sub> prodotta e il picco dell'aria che viene utilizzato come parametro per valutare la bontà dell'iniezione. Lo strumento è inoltre dotato di due valvole a sei vie ad aria compressa. La valvola 1 permette di far passare il campione all'interno della seconda colonna (Molsieve), quando è in posizione "On" il gas di trasporto (He) non fluisce all'interno della Molsieve, mentre in posizione "Off", il flusso la attraversa. La valvola 2 invece viene utilizzata per fare auto campionamenti, in questa valvola è presente un loop che viene riempito con il campione. Quando la valvola è in posizione "On" il loop sta campionando mentre quando torna in posizione "Off" avviene l'iniezione. Nelle Tabelle da 2.1 a 2.4 sono riportate le impostazioni del metodo di analisi.

<b>Temperatura iniettore (°C)</b>	<b>Pressione di testa (psi)</b>	<b>Flusso totale (mL/min)</b>	<b>Rapporto di splittaggio</b>
220	14,174	24,256	0,5 : 1

*Tabella 2.1 Parametri relativi all'introduzione del campione nel gascromatografo.*

<b>TCD</b>	<b>FID</b>
Temperatura: 250 °C	Temperatura: 280 °C
Flusso di riferimento: 20 mL/min	Flusso (He)= 45 mL/min
Flusso di make up: 5 mL/min	Flusso (aria)= 400 mL/min

*Tabella 2.2 Parametri dei rilevatori del gascromatografo.*

<b>Rampa (°C/min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Durata (min)</b>
	35	4,5	4,5
33	150	0	8
20	240	2,5	10,5

*Tabella 2.3 Programma temperatura del metodo di analisi.*

<b>Tempo (min)</b>	<b>Valvola</b>	<b>Settaggio</b>
0 - 1,3	1	Off
1,3 - 2	1	On
2 - 4,5	1	Off
4,5 - 10,5	1	On

*Tabella 2.4 Impostazioni delle valvole del gascromatografo nel tempo di analisi.*

## 2.3 Procedure sperimentali

### 2.3.1 Calibrazioni

#### **Calibrazioni VOC e CO<sub>2</sub>**

Per poter correlare il segnale ottenuto dallo strumento, in termini di area, con la concentrazione del composto, sono state eseguite delle calibrazioni per ogni composto di interesse utilizzando delle beute a volume noto dotate di setto auto saldante sul tappo di apertura/chiusura. L'analita in forma liquida è stato iniettato nelle beute in modo da ottenere la concentrazione desiderata all'interno di esse. Il volume di liquido da iniettare viene calcolato attraverso la seguente formula:

$$V(\mu L) = \frac{C \text{ (ppm)} * PM \left( \frac{g}{mol} \right) * V_{beuta} \text{ (L)}}{d \left( \frac{g}{ml} \right) * 24450 \left( \frac{mL}{mol} \right)}$$

Dove:

- C è la concentrazione di inquinante che si vuole ottenere in ppm
- PM è il peso molecolare dell'analita di interesse
- V<sub>beuta</sub> è il volume della beuta che si sta usando in litri
- d è la densità dell'analita
- 24450 è la costante che definisce il volume occupato da una mole di gas ideale in condizioni standard

Per svolgere le calibrazioni sono state utilizzate due beute con rispettivi volumi di 1,179 L e 1,090 L. Il procedimento consiste nelle seguenti operazioni:

- Su agitatore magnetico si pone la beuta con una ancoretta magnetica al suo interno e si flussa azoto per circa 20 minuti sotto agitazione;
- Si chiude con apposito tappo e setto di gomma la beuta e tramite siringa per liquidi si preleva la quantità di analita calcolata, la si inietta nella beuta e si attendono 15 minuti perché l'analita evapori e la concentrazione si omogenizzi.

- Si preleva con la siringa gas-tight 1 mL di campione (sempre mantenendo chiuso il tappo) iniettandone poi nello strumento 0,5 mL.
- Si apre il tappo e si flussa azoto nella beuta per 20 minuti sempre sotto agitazione per pulirla.

Le misure per le calibrazioni sono state ripetute almeno tre volte per punto.

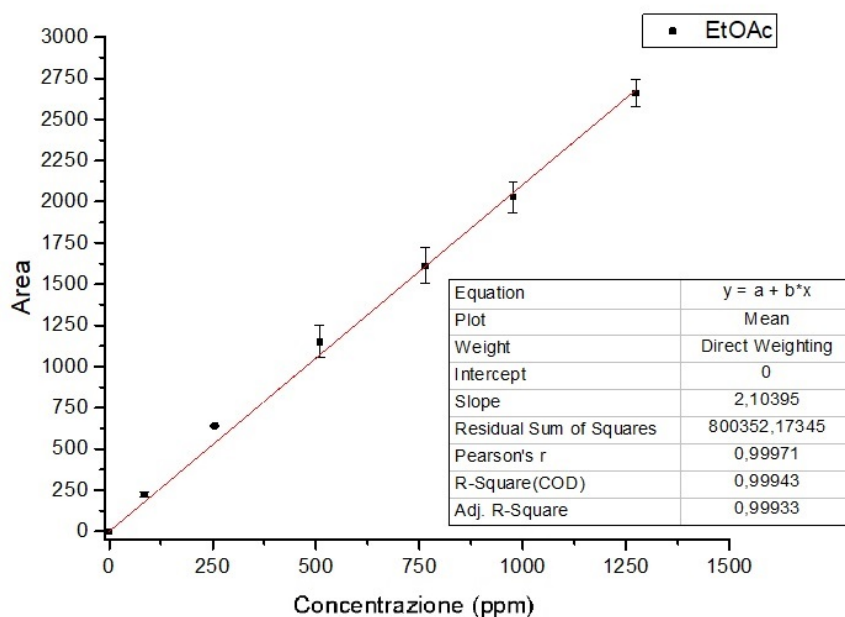


Figura 2.5 Retta di calibrazione di etilacetato.

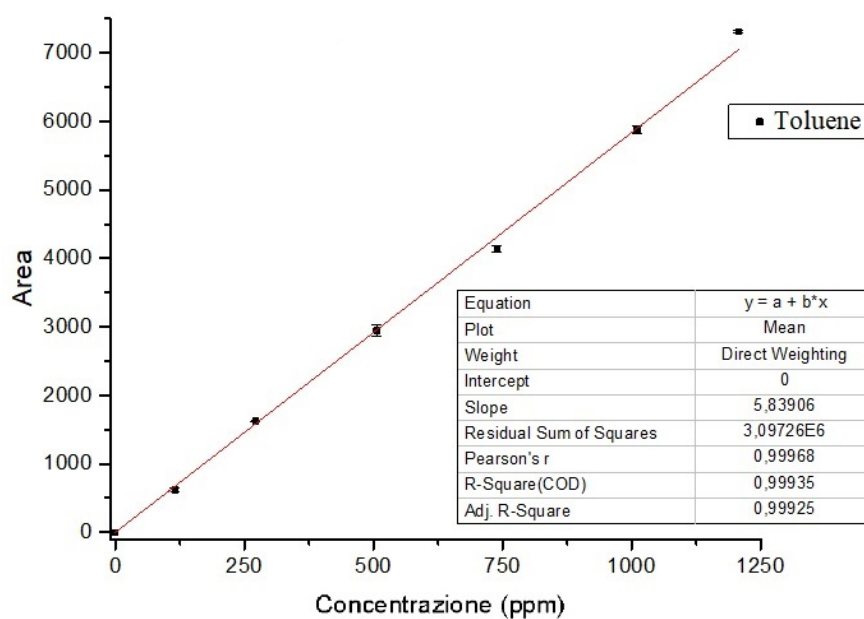


Figura 2.6 Retta di calibrazione di toluene.

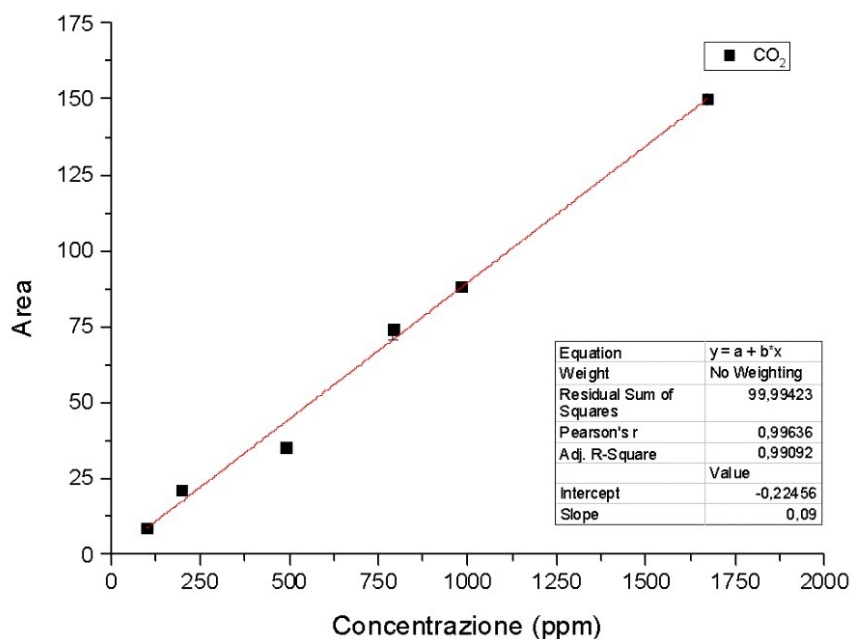


Figura 2.7 Retta di calibrazione di CO<sub>2</sub>.

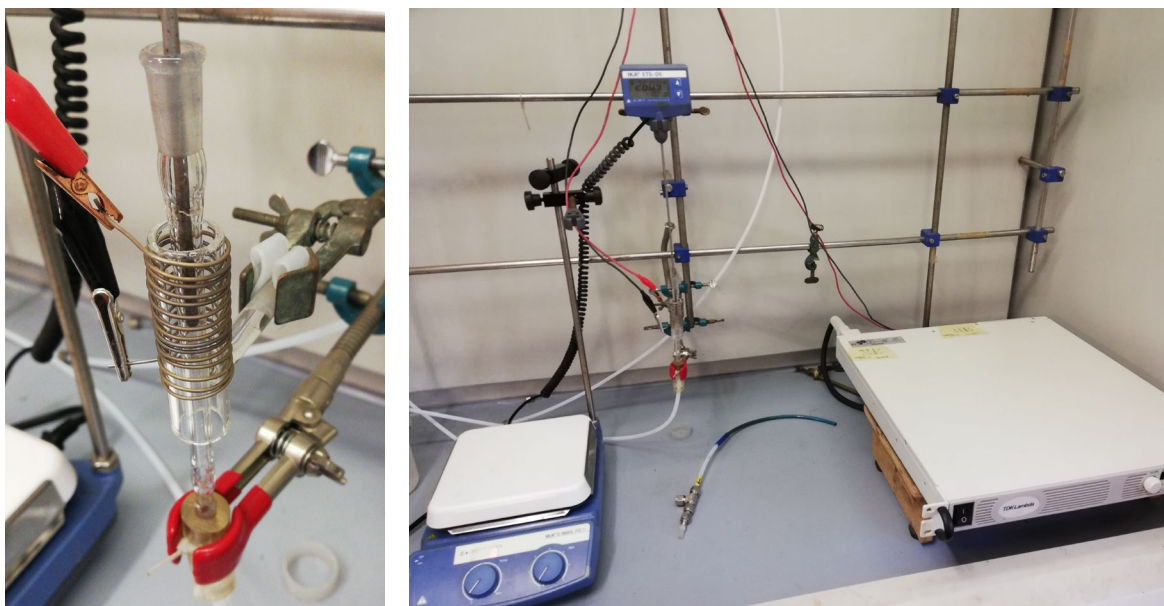
### Calibrazione del sistema di riscaldamento elettrico del reattore

La calibrazione del sistema di riscaldamento elettrico descritto nel paragrafo 2.2.3 è stata effettuata sistemando il reattore in posizione verticale internamente ad esso e posizionando una termocoppia all'interno del reattore in corrispondenza del centro del sistema di riscaldamento, ovvero dove sarebbe stato poi inserito il catalizzatore durante gli esperimenti. Successivamente si sono fatti fluire 100 mL di aria contenente l'inquinante, si è acceso il sistema regolando il voltaggio e l'intensità di corrente, fino al raggiungimento della temperatura desiderata, e, dopo circa 15 min di attesa per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, si è preso nota del voltaggio e dell'intensità di corrente associate alla temperatura desiderata. La temperatura successiva è stata impostata di seguito. Sono state effettuate delle prove qualitative lasciando raffreddare il sistema prima di raggiungere il successivo punto di calibrazione ed anche effettuando la calibrazione con il catalizzatore posizionato nel reattore, ma non sono state riscontrate differenze. Tuttavia, era necessario ripetere la calibrazione prima di ogni nuovo esperimento, in quanto sono state osservate variazioni nelle diverse giornate di lavoro, imputabili probabilmente alle variazioni della temperatura dell'ambiente. Nella Tabella 2.5 è riportata l'ultima calibrazione eseguita.



Voltaggio (V)	Intensità di corrente (A)	Temperatura (°C)
7,9	6,996	250,2
8,4	7,415	275,0
9,0	7,953	301,2
9,5	8,400	325,5

*Tabella 2.5 Dati relativi all'ultima calibrazione eseguita del sistema di riscaldamento elettrico.*



*Figura 2.7 Calibrazione sistema di riscaldamento in filo di nichelcromo.*

### 2.3.2 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di degradazione dei VOC nel reattore al plasma DBD

Per gli esperimenti di degradazione dei composti organici volatili si è utilizzato il reattore in posizione orizzontale, adoperando un flusso di aria contenente l'inquinante di 100 mL/min. In primo luogo, dopo aver installato il reattore, si procedeva con la pulizia del sistema aprendo la linea 1 e facendo flussare aria a 800 mL/min lungo la linea principale fino al reattore per 10 min, poi si chiudeva la linea 1 e tramite la regolazione dei flussi delle linee 2 e 3 si faceva flussare l'inquinante nella concentrazione desiderata, condizionando il sistema per altri 10 min. Una volta raggiunte le condizioni di equilibrio si poteva procedere con il trattamento: il plasma veniva generato alla potenza desiderata e veniva mantenuto per 10 minuti, finché non si stabilivano le nuove condizioni di

equilibrio Una volta raggiunte, si prelevava un campione di 0,5 mL, tramite l'uso di una siringa da gas da 1 mL, che veniva successivamente iniettato nel gascromatografo per l'analisi. Una volta prelevato il campione, il plasma veniva spento in modo tale da evitare surriscaldamenti del sistema e del generatore associato, tuttavia il flusso di inquinante rimaneva sempre in funzione e questo garantiva il ritorno alle condizioni di equilibrio iniziali mentre si aspettava che l'analisi finisse.

Negli esperimenti in cui si è fatto uso del catalizzatore, si sono utilizzati tre diversi metodi di introduzione dello stesso nel reattore. Il primo metodo consisteva nel riempire con il catalizzatore l'intero volume interno del reattore in corrispondenza della zona in cui è presente il controlettrodo (nella maggior parte dei casi 2 cm), fissandolo alle estremità con della lana di quarzo. Nel secondo metodo il catalizzatore veniva disteso all'interno del reattore facendo in modo che occupasse circa un terzo del volume interno della zona in cui è presente il controlettrodo, sempre fissandolo alle estremità con della lana di quarzo: questo permetteva la formazione di un maggiore volume di plasma. Infine, l'ultimo metodo prevedeva di mescolare il catalizzatore in polvere a della lana di quarzo, posizionandolo sempre internamente per la lunghezza del controlettrodo e fissandolo alle estremità con della lana di quarzo, questo permetteva la formazione di un maggiore volume di plasma, rispetto al primo metodo, e inoltre mirava ad incrementare la superficie del catalizzatore a contatto con il plasma. Il catalizzatore utilizzato per ogni serie di esperimenti veniva alla fine rimosso dal reattore e conservato per possibili future analisi.

### 2.3.2 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di degradazione catalitica dei VOC

Negli esperimenti di degradazione catalitica dei VOC si è utilizzato il reattore tubulare in posizione verticale, introducendo il catalizzatore seguendo il primo dei metodi precedentemente illustrati, posizionando poi il reattore all'interno del sistema di riscaldamento elettrico, in modo tale che la parte di reattore in cui era posizionato il catalizzatore fosse al centro del sistema e facendo particolare attenzione che il reattore non toccasse il sistema di riscaldamento, in modo tale da evitare interferenze elettriche. Dopo aver eseguito la pulizia della linea principale, tramite flusso di aria a 800 mL/min, e in seguito all'introduzione del catalizzatore nel reattore, si faceva fluire l'aria

contenente l'inquinante con un flusso di 100 mL/min, nella concentrazione desiderata (regolata tramite flussi delle linee 2 e 3) condizionando il sistema per 10 min. Una volta raggiunte le condizioni di equilibrio, si procedeva con il trattamento: il sistema di riscaldamento elettrico veniva acceso e impostato alla temperatura desiderata, che veniva mantenuta per 10 minuti, finché non si stabilivano le nuove condizioni di equilibrio; una volta raggiunte si prelevava un campione di 0,5 mL, tramite l'uso di una siringa da gas da 1 mL, che veniva successivamente iniettato nel gascromatografo per l'analisi. Una volta prelevato il campione, si settava il sistema di riscaldamento per la temperatura seguente, in modo tale da raggiungere le condizioni di equilibrio mentre il gascromatografo eseguiva l'analisi, ottimizzando così i tempi dell'esperimento.

### 2.3.3 Procedura per l'esecuzione degli esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente

Negli esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente, si è utilizzato il reattore tubulare in posizione verticale, introducendo il catalizzatore seguendo il primo dei metodi precedentemente illustrati, posizionando poi il reattore all'interno del sistema di riscaldamento elettrico, nello stesso modo descritto nel precedente paragrafo. Dopo aver eseguito la pulizia della linea principale, tramite flusso di aria a 800 mL/min, e in seguito all'introduzione del catalizzatore nel reattore, si faceva fluire l'inquinante con un flusso di 100 mL/min, nella concentrazione desiderata (regolata tramite flussi delle linee 2 e 3) condizionando il sistema per 10 min. Una volta raggiunte le condizioni di equilibrio, si procedeva con il trattamento: il sistema di riscaldamento elettrico veniva acceso e settato alla temperatura desiderata, che veniva mantenuta per 10 minuti, finché non si stabilivano le nuove condizioni di equilibrio, a questo punto veniva attivato il plasma, generato posizionando il controlettrodo nella parte iniziale del reattore e fuori dal sistema di riscaldamento, operando così in configurazione PPC. Il plasma rimaneva attivo per 10 min, passati i quali si procedeva con il prelievo di un campione di 0,5 mL, tramite l'uso di una siringa da gas da 1 mL, che era poi iniettato nel gascromatografo per l'analisi. Una volta prelevato il campione, si settava il sistema di riscaldamento per la temperatura seguente, in modo tale da raggiungere le condizioni di equilibrio intanto che il gascromatografo eseguiva l'analisi, mentre il plasma veniva spento in modo tale da evitare surriscaldamenti del sistema e del generatore associato.

## 3. Risultati e discussione

### 3.1 Degradazione di etilacetato

Nella prima parte del lavoro di tesi si è indagato il processo di degradazione di etilacetato tramite l'utilizzo del plasma non termico prodotto mediante DBD e tramite l'associazione di plasma e catalisi, utilizzando nello specifico come catalizzatore la perovskite  $\text{LaMnO}_3$ .

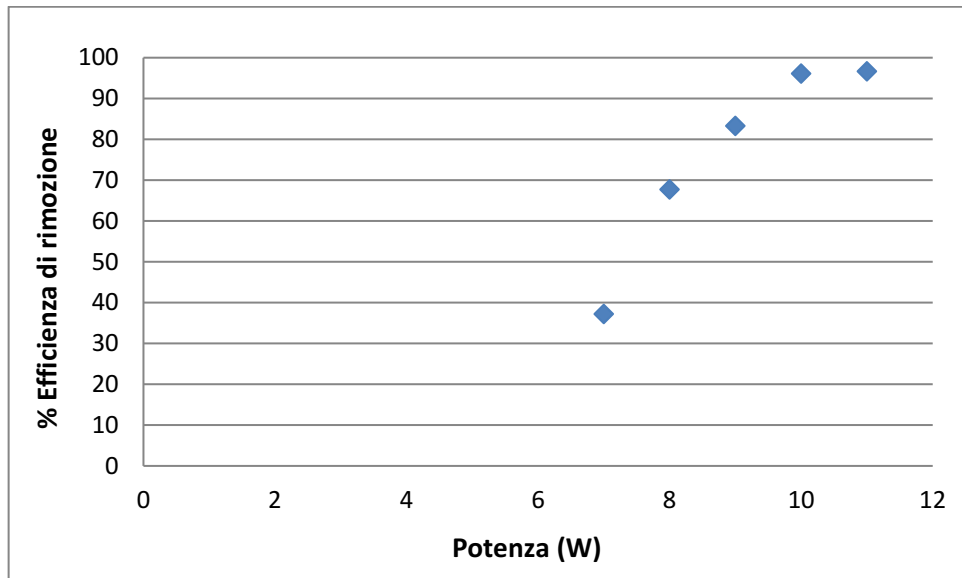
#### 3.1.1 Degradazione con plasma DBD

L'esperimento di degradazione è stato eseguito tramite l'utilizzo del reattore tubulare in modalità DBD con il controlettrodo di lunghezza pari a 2 cm. L'etilacetato è stato utilizzato in concentrazione di 649 ppm in aria, introdotto nel reattore con un flusso di 100 mL/min. Trattandosi di un test preliminare, ogni esperimento è stato eseguito singolarmente.

Nella Tabella e nella Figura 3.1 sono riportati i risultati della degradazione dell'etilacetato, dove  $t_0$  sta per il tempo zero in cui è presente la concentrazione di etilacetato iniziale,  $P$ ,  $\Delta V$ ,  $I$  e  $f$  sono rispettivamente la potenza, la differenza di potenziale, l'intensità di corrente e la frequenza impiegate, Area(FID) è l'area del picco di etilacetato rilevato nell'analisi con il FID, e %RE è la percentuale di rimozione.

	<b>P (W)</b>	<b><math>\Delta V</math> (kV)</b>	<b>I (A)</b>	<b>f (kHz)</b>	<b>Area(FID)</b>	<b>%RE</b>
<b><math>t_0</math></b>					1365,06	
<b>1</b>	7	9,9	2,10	15,65	857,28	37,2
<b>2</b>	8	10,4	2,26	15,58	440,58	67,7
<b>3</b>	9	10,7	2,30	15,58	228,14	83,3
<b>4</b>	10	11,0	2,36	15,50	53,05	96,1
<b>5</b>	11	11,5	2,42	15,58	45,52	96,7

**Tabella 3.1** Dati relativi all'esperimento di degradazione di etilacetato nel reattore DBD tubulare.



*Figura 3.1* Degradazione di etilacetato (649 ppm) nel reattore DBD tubulare.

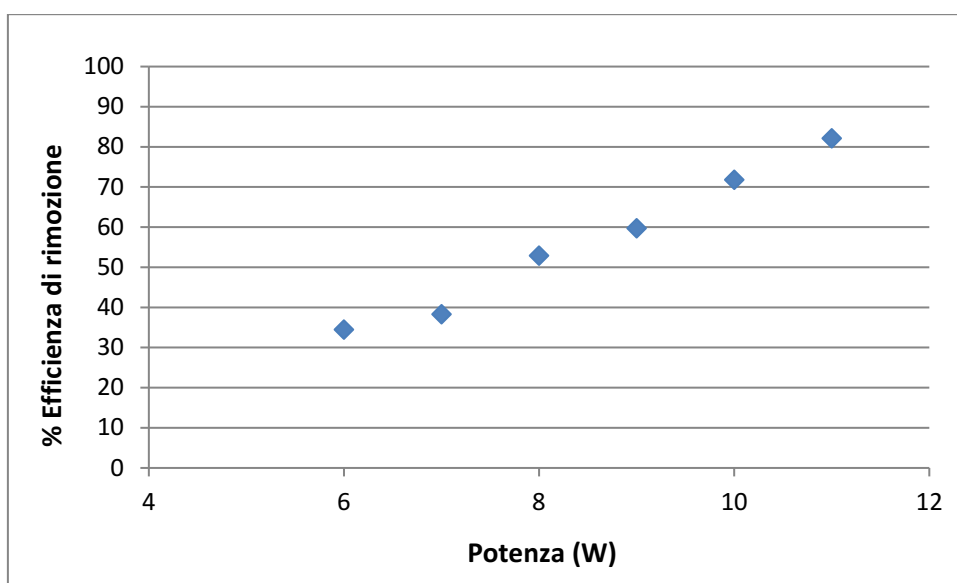
In questo primo esperimento si è riscontrato che l'efficienza di degradazione aumenta all'aumentare della potenza, e dunque dell'energia, applicata. E' stata ottenuta un'ottima efficienza di rimozione arrivando fino a una percentuale di degradazione dell'inquinante del 96,7%. Inoltre sembra che si sia raggiunto una sorta di plateau nella rimozione dell'inquinante tra le potenze di 10 e 11 W, che potrebbe indicare il raggiungimento di un massimo nell'efficienza del reattore nelle condizioni impiegate.

### 3.1.2 Degradazione con plasma DBD accoppiato con LaMnO<sub>3</sub>

In questo test la degradazione dell'etilacetato è stata realizzata utilizzando una concentrazione iniziale di 531ppm in aria, introdotta nel reattore con un flusso di 100 mL/min, il reattore tubulare in modalità DBD e aggiungendo il catalizzatore LaMnO<sub>3</sub>. Il catalizzatore (circa 11,6 mg) occupava circa un terzo del volume del reattore, in corrispondenza della zona in cui era presente il controlettrodo e la sua fuoriuscita era stata impedita tramite della lana di quarzo posta alle estremità. Anche questo è stato un test preliminare e quindi ogni esperimento è stato eseguito singolarmente. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella e nella Figura 3.2.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE
t0					1117,41	
1	6	8,8	1,90	15,55	732,268	34,5
2	7	9,4	2,04	15,51	689,374	38,3
3	8	9,9	2,16	15,53	526,323	52,9
4	9	10,4	2,26	15,58	450,214	59,7
5	10	11,0	2,39	15,49	315,281	71,8
6	11	11,4	2,46	15,46	199,922	82,1

**Tabella 3.2** Dati relativi all'esperimento di degradazione di etilacetato nel reattore DBD tubulare con  $LaMnO_3$ .



**Figura 3.2** Degradazione di etilacetato (531 ppm) nel reattore DBD tubulare con  $LaMnO_3$ .

Questi esperimenti mostrano che l'aumento dell'efficienza di rimozione dell'inquinante è proporzionale all'aumento della potenza impiegata, come era stato osservato trattando l'etilacetato con solo plasma. Tuttavia questa volta non viene raggiunta una zona di plateau, inoltre se si confrontano gli esperimenti effettuati alla stessa potenza, si osserva un calo nell'efficienza di rimozione di circa il 10%, quindi sembrerebbe che l'aggiunta del catalizzatore in questa configurazione non ottimizzi il processo ma ne riduca l'efficienza.

## 3.2 Esperimenti preliminari per la degradazione di toluene

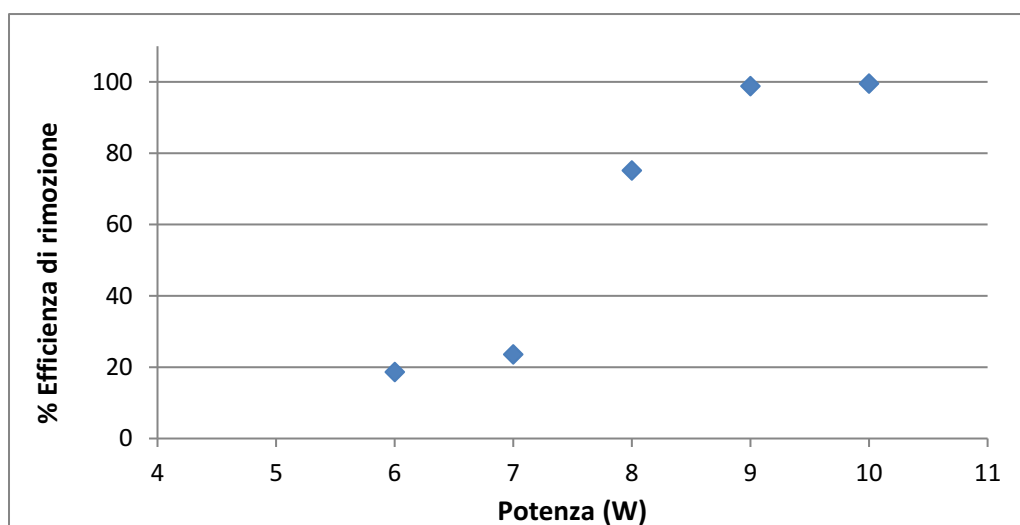
A seguito degli esperimenti di degradazione con l'etilacetato si è deciso di testare la sinergia del plasma con il catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  su un diverso composto organico volatile, il toluene, per indagare se l'effetto della plasma-catalisi fosse lo stesso o se fosse invece possibile ottenere risultati migliori. Questo ha portato a una serie di esperimenti finalizzati all'ottimizzazione delle condizioni di lavoro, in cui si sono testate diverse geometrie per i reattori, diversi catalizzatori e un loro differente posizionamento nella configurazione del reattore. Gli esperimenti sono stati realizzati con una concentrazione di toluene di 120-150 ppm, a parte l'ultimo in cui è stata aumentata a circa 300 ppm, come discusso nel paragrafo 3.2.4.

### 3.2.1 Esperimenti di Degradazione con plasma DBD

Il primo test effettuato è stato eseguito tramite l'utilizzo del reattore tubulare in modalità DBD con il controlettrodo della lunghezza di 2 cm. Il toluene, in concentrazione iniziale di 152 ppm in aria, è stato introdotto nel reattore con un flusso di 100 mL/min. Nella Tabella 3.3e nella Figura 3.3 sono riportati i risultati della degradazione del toluene tramite plasma DBD senza l'uso del catalizzatore.

	<b>P (W)</b>	<b><math>\Delta V</math> (kV)</b>	<b>I (A)</b>	<b>f (kHz)</b>	<b>Area(FID)</b>	<b>%RE</b>
<b>t<sub>0</sub></b>					889,127	
<b>1</b>	6	9,3	1,96	15,63	723,107	18,7
<b>2</b>	7	10,0	2,13	15,67	679,408	23,6
<b>3</b>	8	10,4	2,21	15,63	220,707	75,2
<b>4</b>	9	10,9	2,30	15,69	10,631	98,8
<b>5</b>	10	10,9	2,32	15,65	4,187	99,5

**Tabella 3.3** Dati relativi all'esperimento di degradazione di toluene nel reattore DBD tubulare.



**Figura 3.3** Degradazione di toluene (152 ppm) nel reattore DBD tubolare.

In questo test si è riscontrato che l'efficienza di degradazione aumenta all'aumentare della potenza, e dunque dell'energia, applicata. È stata ottenuta un'ottima efficienza di degradazione arrivando fino a una percentuale di rimozione dell'inquinante di 99,5%, inoltre gli esperimenti 1 e 2 sono stati effettuati in condizioni di "dark discharge", ovvero è stata applicata al reattore una tensione che non ha generato una scarica elettrica visibile, ma comunque sufficiente a degradare circa il 20% di toluene. Trattandosi di un test preliminare, ogni esperimento è stato eseguito singolarmente.

L'esperimento successivo è stato realizzato nelle stesse condizioni (concentrazione iniziale di toluene di 123 ppm), ma con l'aggiunta del catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  disposto all'interno del reattore per circa un terzo del volume del reattore nella zona in cui è presente il controlettrodo, impedendone la fuoriuscita tramite della lana di quarzo posta alle estremità, utilizzandone così circa 11,6 mg. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 3.4 e nella Figura 3.4.

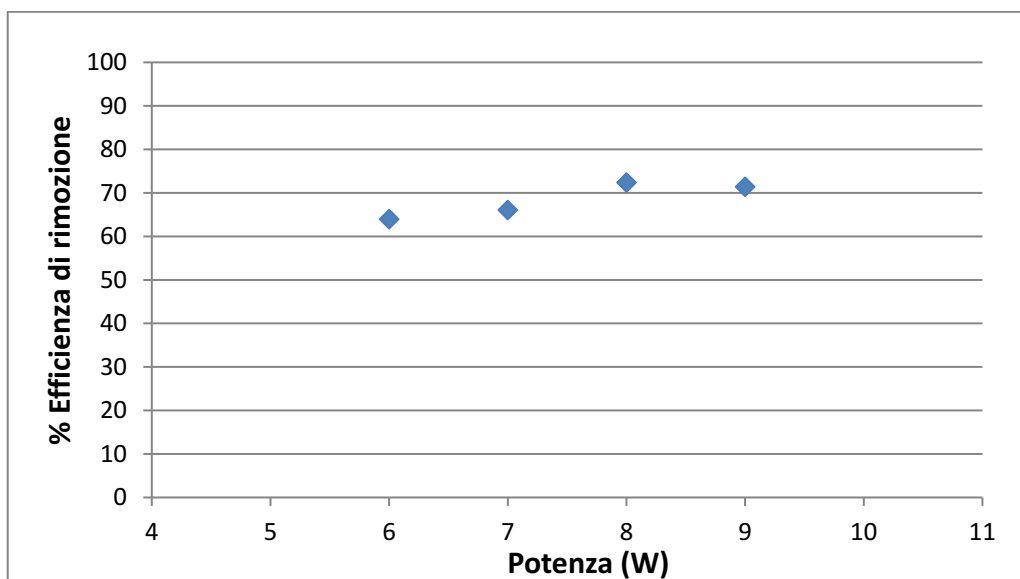
	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE
$t_0$					716,749	
<b>1</b>	6	8,6	1,92	15,35	258,525	63,9
<b>2</b>	7	9,3	2,06	15,30	243,357	66,1
<b>3</b>	8	9,8	2,18	15,30	197,988	72,4
<b>4</b>	9	10,4	2,30	15,30	205,253	71,4

**Tabella 3.4 a** Dati dell'esperimento di degradazione di toluene nel reattore DBD tubolare con  $\text{LaMnO}_3$ .



	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE
$t_0$					716,749	
5	7	9,1	1,96	15,30	140,294	80,4
6	7	8,6	1,99	15,30	220,511	69,2

**Tabella 3.4 b** Dati dell'esperimento di degradazione di toluene con contro elettrodo di 5 cm.



**Figura 3.4** Degradazione di toluene (123 ppm) nel reattore DBD tubulare con  $LaMnO_3$ .

Negli esperimenti eseguiti a 6 e 7 W, a parità di potenza,rispetto agli esperimenti senza catalizzatore,si è riscontrato un aumento significativo dell'efficienza di rimozione del toluene, che si potrebbe imputare all'attività catalitica della perovskite, o al fatto che in questo caso si aveva la presenza di una scarica ben visibile e quindi più efficiente della "dark discharge" ottenuta nell'esperimento precedente. Al contrario nell'esperimento a 9 W in presenza del catalizzatore si evidenzia un netto calo nell'efficienza di rimozione rispetto al precedente esperimento, forse dovuto al fatto che operando in configurazione IPC, ovvero plasma catalisi interna, il volume di plasma è minore in quanto parte dello spazio disponibile è occupato dal catalizzatore.

Infine è stato effettuato un test qualitativo aumentando la lunghezza del contro elettrodo da 2 a 5 cm (Tabella 3.4 b), dove nell'esperimento 5 il toluene è stato trattato solo con il plasma, mentre nel 6 il toluene è stato trattato con plasma accoppiato al catalizzatore  $LaMnO_3$ . In queste prove si nota una maggiore efficienza di rimozione, rispetto alle corrispettive realizzate con il contro elettrodo di 2cm, per quanto riguarda la degradazione tramite plasma, mentre i risultati della degradazione tramite plasma

accoppiato al catalizzatore sono comparabili, quindi a fronte di un considerevole aumento di massa del catalizzatore utilizzato si è deciso di continuare ad utilizzare il controlettrodo di 2cm.

### 3.2.2 Esperimenti di degradazione con reattore cilindrico

In questo test si è voluta sperimentare una diversa geometria per il reattore al plasma, che avrebbe dovuto offrire diversi vantaggi, quali rendere più facile l'introduzione del catalizzatore in polvere nel reattore, aumentarne la superficie a contatto con il plasma, nonché la quantità massima in termini di massa che poteva essere introdotta. Il nuovo reattore consisteva in un cilindro di vetro, posizionato verticalmente, che si poteva chiudere dalla parte superiore per mezzo di un tappo di vetro sul quale era fissato l'elettrodo a base circolare, mentre il controlettrodo, sempre a base circolare, era posizionato esternamente sulla superficie di vetro alla base del reattore (DBD). L'elettrodo e il controlettrodo erano prima costituiti da un foglio di rame e poi sono stati sostituiti da lamine in acciaio per avere una superficie più liscia, che permette una migliore distribuzione del campo elettrico.

Gli esperimenti sono stati realizzati con un flusso di 100 mL/min e una concentrazione di toluene di circa 130 ppm. Nella Tabella 3.5a sono riportati i dati ottenuti con gli elettrodi in acciaio, mentre nella Tabella 3.5b sono riportati i dati ottenuti con gli elettrodi in rame. Ogni esperimento è stato ripetuto due volte e nella casella “%RE media” è riportato il valor medio della percentuale di rimozione. L'errore ad essa associato è espresso come semidifferenza tra i due risultati ottenuti e permette di valutare la riproducibilità dell'intera procedura.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE	%RE media
$t_0$					763,291		
<b>1</b>	14	12,8	2,80	15,38	95,498	87,5	87,4 ± 0,1
<b>2</b>	14	12,8	2,80	15,38	97,103	87,3	
<b>3</b>	14	12,8	2,96	15,01	558,519	26,8	26,6 ± 0,2
<b>4</b>	14	12,8	2,96	15,01	561,971	26,4	

**Tabella 3.5 a** Degradazione di toluene nel reattore DBD cilindrico con  $LaMnO_3$ , elettrodi in acciaio.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE	%RE media
$t_0$					732,132		
1	11	12,2	2,58	15,59	435,180	40,6	45 $\pm$ 5
2	11	12,2	2,58	15,59	362,056	50,6	

**Tabella 3.5 b** Degradazione di toluene nel reattore DBD cilindrico, elettrodi in rame.

Le prove di degradazione del toluene con il plasma prodotto tra gli elettrodi in rame, si sono rivelate poco efficaci nella rimozione dell'inquinante arrivando al massimo a un'efficienza di degradazione poco più alta del 50% pur utilizzando potenze piuttosto elevate. Una così bassa efficienza di rimozione la si può imputare a problemi di natura tecnica nella formazione del plasma nel reattore, è stato infatti osservato che per ottenere una buona scarica lo spazio tra l'elettrodo e il materiale dielettrico doveva essere di pochi millimetri, inoltre alcune piccole imperfezioni nella superficie dell'elettrodo causavano una concentrazione delle microscariche in alcuni punti diminuendo così l'omogeneità del plasma.

Negli esperimenti realizzati con gli elettrodi in acciaio sono invece state raggiunte efficienze di rimozione poco al di sotto del 90%, ottenendo un plasma omogeneo lungo tutta la superficie. Tuttavia le potenze richieste continuavano ad essere elevate e si richiedeva ancora uno spazio ristretto tra l'elettrodo e il vetro per la formazione della scarica. Ciononostante, visti i buoni risultati, si è proceduto con la realizzazione di esperimenti con plasma associato al catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$ , disponendone un sottile strato sulla base del reattore. Queste prove hanno però fornito risultati scoraggianti con un efficienza di degradazione di appena 26,8%. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'aggiunta del catalizzatore nello spazio già ridotto che richiedeva il reattore per la formazione del plasma, ha ridotto notevolmente il volume di plasma prodotto intaccando così notevolmente l'efficienza del processo di degradazione, inoltre l'introduzione del catalizzatore in polvere disteso in una superficie ampia e sottoposto a flusso di gas costante, portava al trasporto di parte dei granuli di  $\text{LaMnO}_3$  nel tubo di uscita del reattore. I dati raccolti dagli esperimenti e le considerazioni fatte precedentemente, hanno pertanto portato alla decisione di rinunciare all'utilizzo di questo particolare reattore per la prosecuzione delle sperimentazioni.

### 3.2.3 Esperimenti di degradazione con il catalizzatore TiO<sub>2</sub>

In seguito ai risultati ottenuti con il precedente reattore, si è deciso di ritornare all'utilizzo del reattore tubulare. Inoltre dati gli scarsi risultati ottenuti nelle prove con il catalizzatore LaMnO<sub>3</sub>, in questa serie di esperimenti si è voluto indagare la sinergia tra plasma e catalizzatore utilizzando un diverso catalizzatore, ampiamente testato in letteratura, in studi con simili condizioni di lavoro, ovvero il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>). Gli esperimenti sono stati condotti con un flusso di 100 mL/min e una concentrazione di toluene di 139 ppm. Il catalizzatore è stato disposto all'interno del reattore per circa un terzo del volume del reattore nella zona in cui è presente il controlettrodo, impedendone la fuoriuscita tramite del cotone posto alle estremità, utilizzandone circa 13,5 mg. Per l'attivazione del plasma è stata selezionata una potenza idonea al confronto con i precedenti esperimenti di degradazione del toluene realizzati tramite plasma e plasma-catalisi con LaMnO<sub>3</sub>. Nella Tabella 3.6 sono riassunti i risultati degli esperimenti, ripetuti tre volte nelle stesse condizioni.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE	%RE media
t <sub>0</sub>					809,564		
1	10	10,7	2,34	15,65	12,570	98,5	96,9 ± 1,7
2	10	11,0	2,36	15,58	22,680	97,2	
3	10	11,0	2,36	15,58	40,400	95,0	

**Tabella 3.6** Degradazione di toluene nel reattore DBD tubulare con TiO<sub>2</sub>.

Le analisi si sono dimostrate più che soddisfacenti in termini di efficienza di rimozione arrivando a una percentuale di 96,9%, sebbene ci siano state delle difficoltà tecniche in quanto la polvere di TiO<sub>2</sub> si è dimostrata più leggera della polvere di LaMnO<sub>3</sub>, avendo così la tendenza a spostarsi verso il cotone posto all'estremità, sotto il flusso di gas di analisi. Questa breve prova qualitativa ci ha fornito indicazioni positive sulla sinergia tra plasma e catalizzatore. La misura dell'area finale relativa al picco del toluene è affetta da un'elevata variabilità (56%), tuttavia, trattandosi di aree piccole rispetto a quella iniziale, si traducono in percentuali di degradazione tra loro coerenti (96,9±1,7)%.

### 3.2.4 Esperimenti di degradazione con LaMnO<sub>3</sub> disperso in lana di quarzo

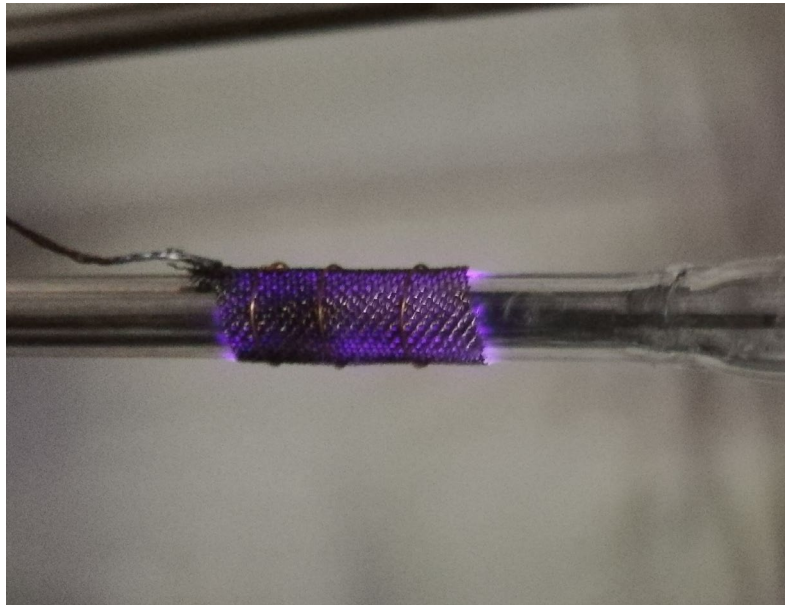
I seguenti esperimenti sono stati condotti per trovare un metodo migliore di introduzione del catalizzatore nel reattore tubulare, in quanto con i metodi utilizzati finora il plasma e il catalizzatore erano a contatto tra loro in modo non omogeneo, limitando così considerevolmente la superficie attiva del catalizzatore. Si è quindi deciso di usare la lana di quarzo, poiché presenta delle ottime caratteristiche per le specifiche condizioni di lavoro, in quanto non ostacola il flusso d'aria all'interno del reattore e quindi la formazione del plasma, inoltre possiede una eccezionale stabilità termica resistendo a temperature superiori a 1000 °C. Il nuovo metodo di introduzione consisteva quindi nel mescolare LaMnO<sub>3</sub> in polvere con la lana di quarzo, alla quale rimaneva attaccato grazie alle proprietà elettrostatiche della perovskite. Gli esperimenti sono stati condotti con un flusso di 100 mL/min e una concentrazione di toluene di 316 ppm. La concentrazione iniziale è stata aumentata perché la degradazione con solo plasma si è rivelata fin troppo efficace alle precedenti concentrazioni, il che rende più difficile provare a stimare l'impatto del catalizzatore nel processo di rimozione dell'inquinante. Nella Tabella 3.7 sono riassunti i risultati degli esperimenti, ripetuti due volte nelle stesse condizioni.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE	%RE media
$t_0$					1845,700		
1	10	10,7	2,38	15,39	1039,670	43,7	46,1 ± 2,5
2	10	10,8	2,39	15,39	948,498	48,6	
3	10	10,6	2,30	15,39	56,515	96,9	97,8 ± 0,9
4	10	10,8	2,34	15,39	23,800	98,7	

**Tabella 3.7** Degradazione di toluene nel reattore DBD tubulare con LaMnO<sub>3</sub> in lana di quarzo.

Gli esperimenti 1 e 2 sono stati svolti tramite l'utilizzo di plasma accoppiato al catalizzatore, mentre gli esperimenti 3 e 4 sono stati svolti tramite l'uso del solo plasma. Le prove hanno dato buoni risultati dal punto di vista sperimentale, in quanto si è riusciti a disporre il catalizzatore in modo uniforme all'interno del reattore e contestualmente a produrre un plasma ben visibile ed omogeneo (Figura 3.5). L'efficienza di degradazione è risultata del 97,8% tramite l'utilizzo di solo plasma e del 46.1% tramite l'uso di plasma accoppiato al catalizzatore. La dispersione della polvere di

LaMnO<sub>3</sub> in lana di quarzo non si è dunque rivelata vantaggiosa per l'attivazione del catalizzatore.



*Figura 3.5* Degradazione di toluene nel reattore DBD tubulare con LaMnO<sub>3</sub> in lana di quarzo.

### 3.3 Degradazione di toluene

Gli esperimenti preliminari finora descritti hanno permesso di selezionare il reattore tubulare piuttosto che quello cilindrico e hanno suggerito che per usare LaMnO<sub>3</sub> come catalizzatore l'attenzione avrebbe dovuto focalizzarsi ulteriormente sul miglioramento del processo di plasma-catalisi, cercando di ottenere migliori prestazioni sia in termini di efficienza energetica che di degradazione e mineralizzazione dell'inquinante. Le concentrazioni medie di toluene impiegate sono state definitivamente aumentate da 120-150 ppm a 300-350 ppm.

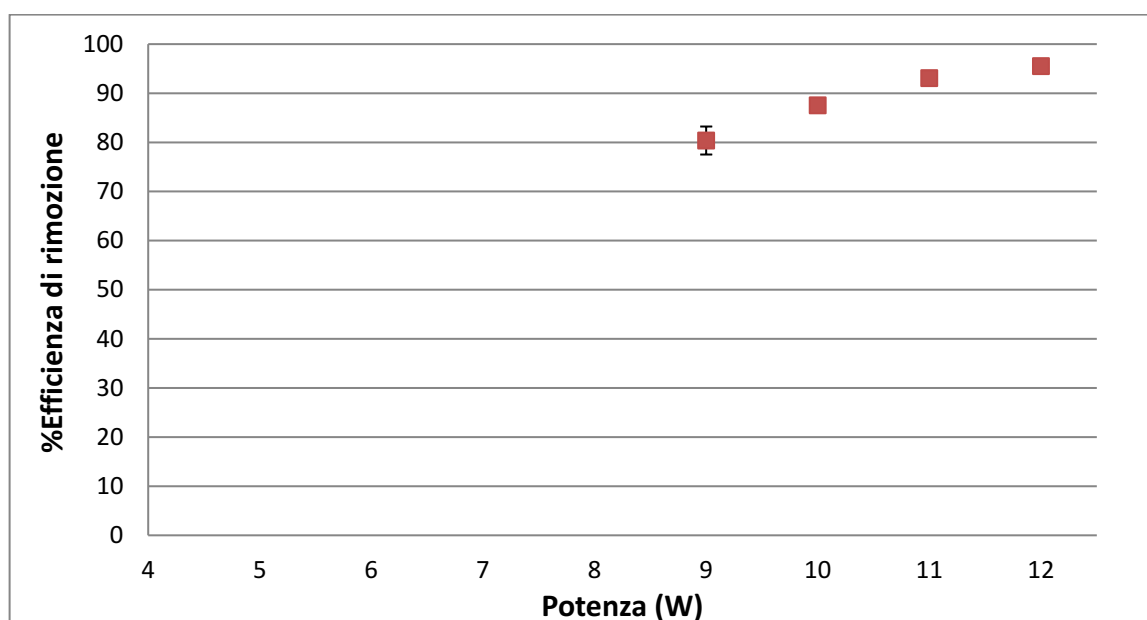
#### 3.3.1 Degradazione di toluene con plasma a doppio DBD

In questi esperimenti si è studiata la degradazione del toluene con il reattore tubulare a seguito di alcune modifiche delle condizioni operative, quali l'aumento della concentrazione di inquinante e l'aggiunta di un altro strato di materiale dielettrico nel reattore (ovvero un sottile strato di vetro che va a ricoprire l'elettrodo interno), che dovrebbe rendere il plasma più omogeneo ed efficiente.

Gli esperimenti sono stati condotti con un flusso di 100 mL/min e una concentrazione di toluene di circa 340 ppm. Nella Tabella 3.8 e nella Figura 3.6 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti per almeno due volte nelle stesse condizioni.

	<b>P (W)</b>	<b><math>\Delta V</math> (kV)</b>	<b>I (A)</b>	<b>f (kHz)</b>	<b>Area(FID)</b>	<b>%RE media</b>
<b>t<sub>0</sub></b>					1974,797	
<b>1</b>	9	10,8	2,34	15,69	387,556	80,4 ± 2,9
<b>2</b>	10	11,2	2,43	15,69	246,519	87,5 ± 0,7
<b>3</b>	11	11,7	2,53	15,66	136,985	93,1 ± 0,2
<b>4</b>	12	12,1	2,63	15,66	88,702	95,5 ± 0,2

**Tabella 3.8** Dati della degradazione di toluene (340 ppm) con reattore doppio DBD tubulare.



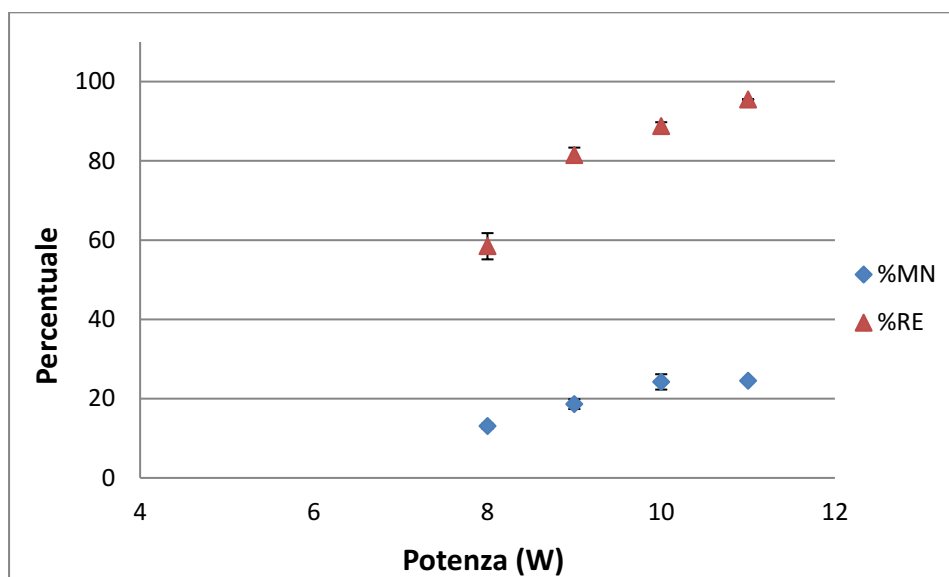
**Figura 3.6** Degradazione di toluene (340 ppm) nel reattore doppio DBD tubulare.

Le analisi mostrano ottime efficienze di degradazione, arrivando a una percentuale di rimozione di circa l'80% già al minimo della potenza impiegata e ad un massimo di 94,3%. Successivamente si è ripetuto questo esperimento nelle stesse condizioni, poiché si è presentata la possibilità di poter utilizzare il rilevatore TCD oltre al FID nel gascromatografo e questo ci ha permesso di monitorare la CO<sub>2</sub> prodotta negli esperimenti di degradazione e quindi di quantificare la mineralizzazione del toluene. Gli esperimenti sono stati pertanto condotti con un flusso di 100 mL/min, una concentrazione di toluene di 306 ppm e un intervallo di potenza di 8-11 W. Nella Tabella 3.9 e nella Figura 3.7 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dalla nuova serie di

esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni, dove “%MN media” indica il rapporto percentuale di mineralizzazione del toluene, calcolato mediante il rapporto percentuale tra la concentrazione in ppm della CO<sub>2</sub> prodotta e la concentrazione in ppm della CO<sub>2</sub> teorica attesa dalla completa mineralizzazione del toluene alla concentrazione al tempo zero (t<sub>0</sub>).

	P (W)	ΔV (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)	%RE media	%MN media
t <sub>0</sub>					1785,268		
<b>1</b>	8	10,6	2,26	15,72	741,708	58,5 ± 3,3	13,1 ± 0,6
<b>2</b>	9	11,2	2,35	15,72	331,104	81,5 ± 1,9	18,6 ± 1,2
<b>3</b>	10	11,6	2,46	15,72	200,798	89,0 ± 1,0	24,2 ± 1,9
<b>4</b>	11	11,8	2,53	15,72	80,775	95,48 ± 0,05	24,5 ± 0,6

**Tabella 3.9** Dati della degradazione di toluene con reattore doppio DBD tubulare.



**Figura 3.7** Degradazione di toluene (306 ppm) nel reattore doppio DBD tubulare.

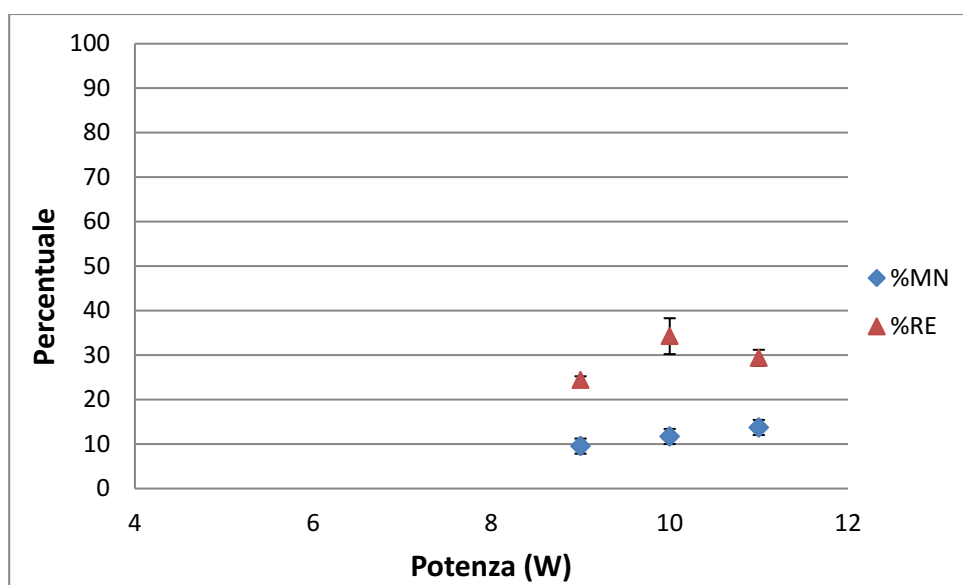
In termini di efficienza di rimozione i nuovi risultati confermano l'andamento dei dati ricavati nel precedente esperimento, con valori sovrapponibili per le stesse condizioni sperimentali, con un massimo di degradazione del 95,5%. Per quanto riguarda la percentuale di mineralizzazione si nota un andamento simile ai dati della degradazione del toluene, ovvero la percentuale aumenta all'aumentare della potenza impiegata. Successivamente è stato svolto l'esperimento di degradazione del toluene tramite plasma accoppiato al catalizzatore LaMnO<sub>3</sub>, introdotto con lana di quarzo per un ammontare di 17,4 mg, con un flusso di 100 mL/min e una concentrazione di toluene di circa 300 ppm.



Nella Tabella 3.10 e nella Figura 3.8 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni.

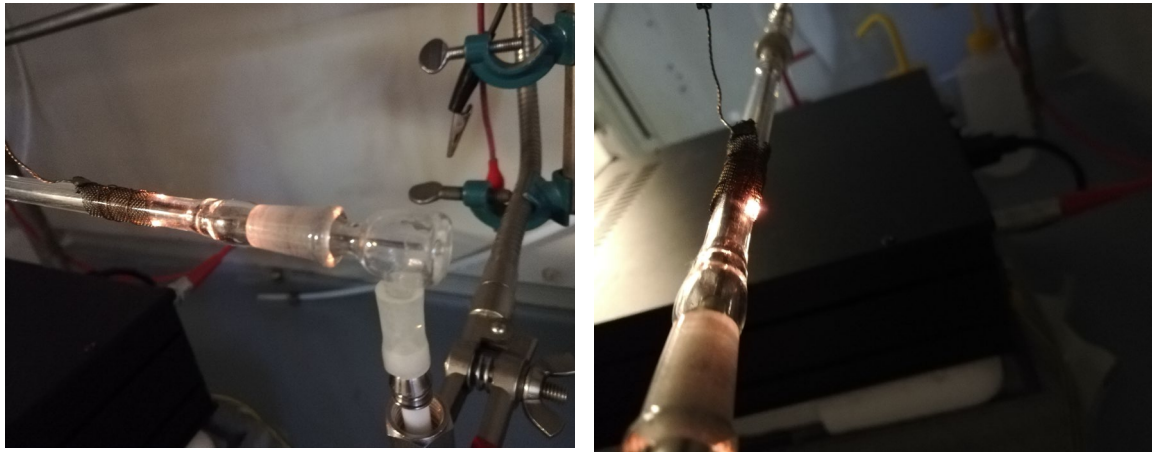
	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	A(FID)	%RE media	%MN media
t0	0				1740,34		
1	9	10,0	2,20	15,65	1315,78	24,4 ± 0,8	9,5 ± 1,7
2	10	10,4	2,28	15,65	1144,22	34,2 ± 4,2	11,7 ± 1,7
3	11	11,0	2,39	15,65	1229,02	29,4 ± 1,8	13,7 ± 1,7

**Tabella 3.10** Dati della degradazione di toluene con reattore doppio DBD tubulare con  $\text{LaMnO}_3$ .



**Figura 3.8** Degradazione di toluene (300 ppm) nel reattore doppio DBD tubulare con  $\text{LaMnO}_3$ .

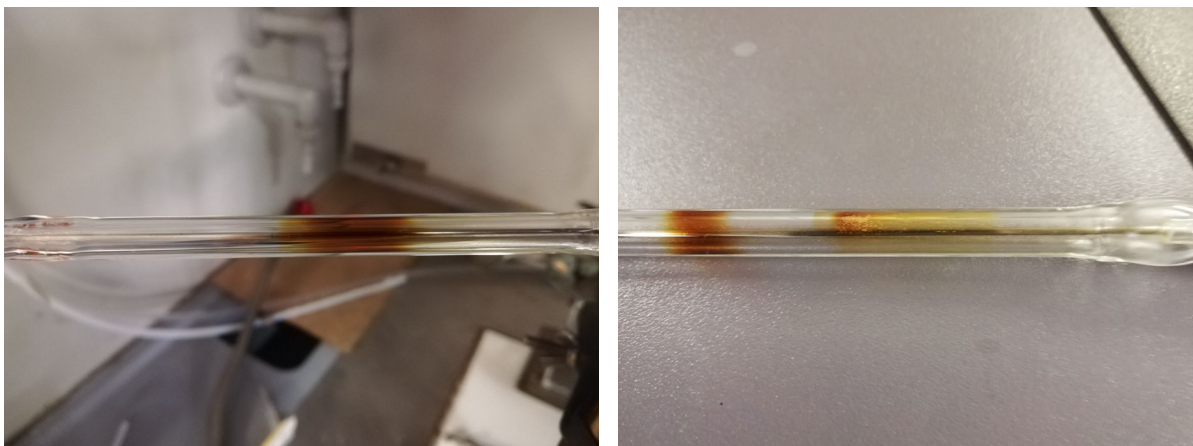
Ancora una volta gli esperimenti di plasma-catalisi con il catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  si sono rivelati deludenti dal punto di vista dell'efficienza di degradazione. La percentuale di mineralizzazione rimane proporzionale alla potenza applicata, ma anch'essa risulta sensibilmente diminuita rispetto all'esperimento precedente. I dati alla potenza di 8 W sono mancanti in quanto a queste condizioni sperimentali l'energia fornita al sistema non era sufficiente ad attivare il plasma. Tuttavia in questa particolare serie di esperimenti si sono verificate delle difficoltà tecniche, che potrebbero aver influito sull'efficienza del sistema. I tempi di trattamento per gli esperimenti alla potenza di 11 W si sono dovuti dimezzare, poiché un uso prolungato del plasma a tale potenza innescava dei fenomeni di combustione, che avvenivano nel reattore in corrispondenza della posizione del catalizzatore (Figura 3.9).



**Figura 3.9** Fenomeni di combustione in seguito a esperimenti di degradazione di toluene con  $\text{LaMnO}_3$ .

### 3.3.2 Identificazione dei sottoprodotti di degradazione del toluene

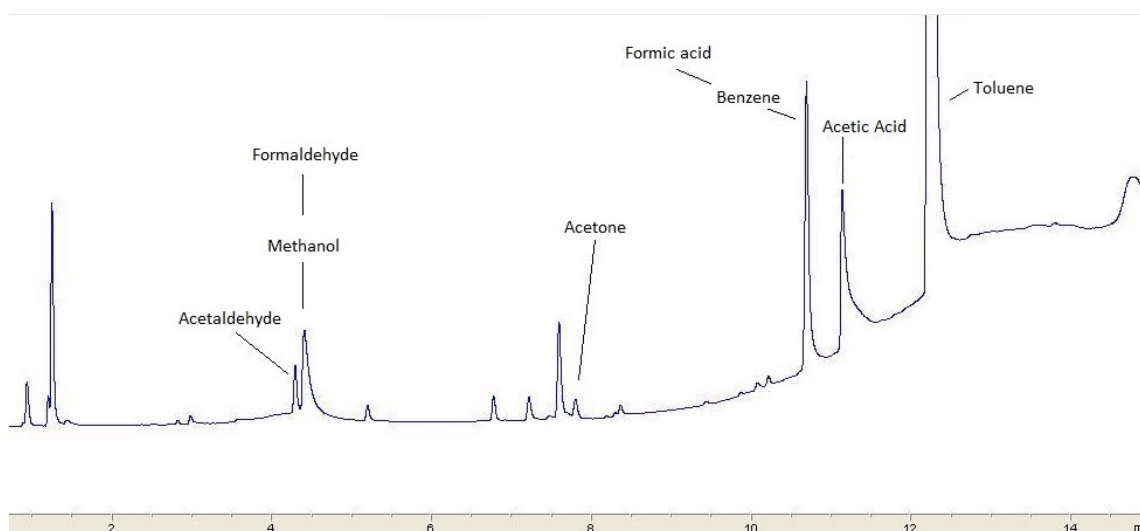
In seguito all'aumento delle concentrazioni di toluene usate per gli esperimenti, è diventato sempre più evidente che a seguito delle degradazioni dell'inquinante tramite l'uso del plasma, ci fosse un'importante formazione di sottoprodotti di degradazione. Nello specifico alla fine di ogni serie di esperimenti si è notata la formazione di una sorta di patina brunastra adesa alla superficie interna del reattore, in corrispondenza della posizione del controlettrodo, e quindi nel punto del reattore dove era avvenuta la formazione del plasma (Figura 3.10).



**Figura 3.10** Sottoprodotti di degradazione del toluene nel reattore DBD tubulare.

Per capire quali sottoprodotti di degradazione si formassero nella degradazione del toluene sono state condotte diverse analisi. Innanzitutto si è eseguito un esperimento di degradazione con un'alta concentrazione iniziale di toluene, circa 1945 ppm (Figura

3.11), per poter evidenziare meglio i picchi dei sottoprodotti nell'analisi con il gascromatografo. Successivamente, si è effettuata una ricerca in letteratura per conoscere i sottoprodotti di degradazione ottenuti in studi simili, ovvero di degradazione del toluene in reattori DBD. Sono poi state fatte analisi per ogni probabile candidato, iniettando una concentrazione nota per ogni composto (da 400 a 1000 ppm) calcolata e realizzata utilizzando delle beute a volume noto chiuse con setti autosaldanti per il prelievo GC. Infine si sono confrontati i tempi di ritenzione di ogni sostanza con i tempi di ritenzione dei vari picchi presenti nel cromatogramma dell'esperimento di degradazione del toluene. Nella Tabella 3.11a sono riportati l'elenco dei sottoprodotti trovati e i loro tempi di ritenzione, nella Figura 3.11 invece è riportato il cromatogramma con i picchi identificati.



**Figura 3.11** Cromatogramma con l'identificazione dei sottoprodotti di degradazione del toluene.

	<b>Tempo R (min)</b>
<b>Acetone</b>	7,74
<b>Acido Acetico</b>	11,11
<b>Metanolo</b>	4,37
<b>Acido Formico</b>	10,69
<b>Benzene</b>	10,69
<b>Acetaldeide</b>	4,29
<b>Formaldeide</b>	4,42

**Tabella 3.11 a** Elenco sottoprodotti di degradazione del toluene con i rispettivi tempi di ritenzione.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	Area(FID)
$t_0$					11354,50
<b>1</b>	10	11,1	2,40	15,70	2156,96

**Tabella 3.11 b** Dati sperimentali relativi al test di degradazione del toluene per l'identificazione dei sottoprodotti.

### 3.3.3 Degradazione catalitica del toluene

In seguito agli scarsi risultati ottenuti negli esperimenti di plasma-catalisi realizzati a temperatura ambiente, si è pensato di aumentare la temperatura del sistema per coadiuvare termicamente l'attivazione del catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$ . Prima di procedere si è testato il catalizzatore in esperimenti di attivazione termica in assenza di plasma, per poter poi distinguere e valutare il contributo dell'attivazione termica e dell'attivazione tramite plasma negli esperimenti combinati.

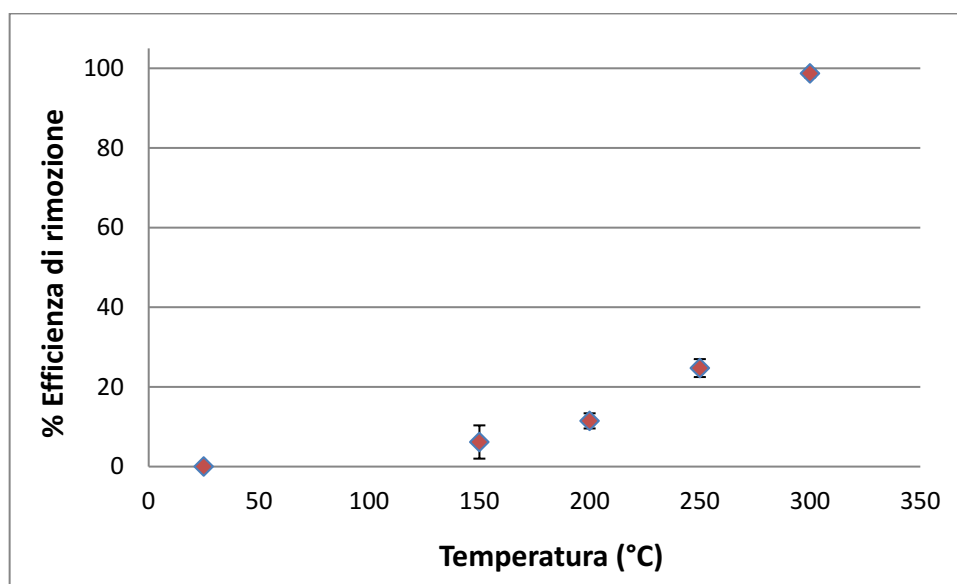
#### **Degradazione catalitica del toluene con riscaldamento elettrico**

Inizialmente si è pensato di condurre questi esperimenti utilizzando una fornace, tramite cui aumentare le temperature del reattore con all'interno il catalizzatore. Tuttavia sebbene l'utilizzo di una fornace ci avrebbe permesso di effettuare i test di attivazione termica senza plasma, sarebbe poi stata impossibile da impiegare per gli esperimenti di plasma-catalisi, dal momento che avrebbe richiesto di introdurre i fili elettrici, necessari per l'applicazione della tensione che genera il plasma, in un ambiente a temperature dell'ordine dei 200/300 °C. Si è pensato così di ideare un diverso sistema di riscaldamento che fosse compatibile con la generazione del plasma. Quindi la seguente serie di esperimenti è stata eseguita tramite un sistema di riscaldamento realizzato dall'Ing. Mubbshir Saleem, ricercatore post doc nel nostro gruppo di lavoro. Esso consiste in un filo di nichel-cromo di 1 mm di diametro e 90 cm di lunghezza, arrotolato a spirale attorno al reattore tubolare di vetro pyrex. Quando collegato ad un generatore di corrente continua, il filo di nichel-cromo, essendo un materiale conduttore con temperatura di fusione molto alta, genera calore per effetto Joule e la quantità di calore generato è proporzionale al voltaggio e all'intensità di corrente utilizzata, il che permette di poter operare una calibrazione.

Il toluene è stato introdotto nel reattore con un flusso di 100 mL/min in concentrazione di 333 ppm, mentre sono stati usati 22,4 mg di LaMnO<sub>3</sub> poi introdotto nel reattore tubulare e fissato con lana di quarzo posta alle estremità. L'intervallo di temperature considerato nell'esperimento per testare l'attivazione del catalizzatore, va da 150 a 300 °C. Nella Tabella e nella Figura 3.13 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti due volte nelle stesse condizioni.

	T (°C)	A (FID)	%RE media
t <sub>0</sub>	25	1945,255	
1	150	1825,175	6 ± 4
2	200	1721,995	11,5 ± 1,9
3	250	1464,055	24,7 ± 2,3
4	300	25,27667	98,7 ± 1,0

**Tabella 3.13** Dati relativi alla degradazione catalitica di toluene con riscaldamento elettrico.



**Figura 3.13** Degradazione catalitica di toluene (333 ppm) con riscaldamento elettrico.

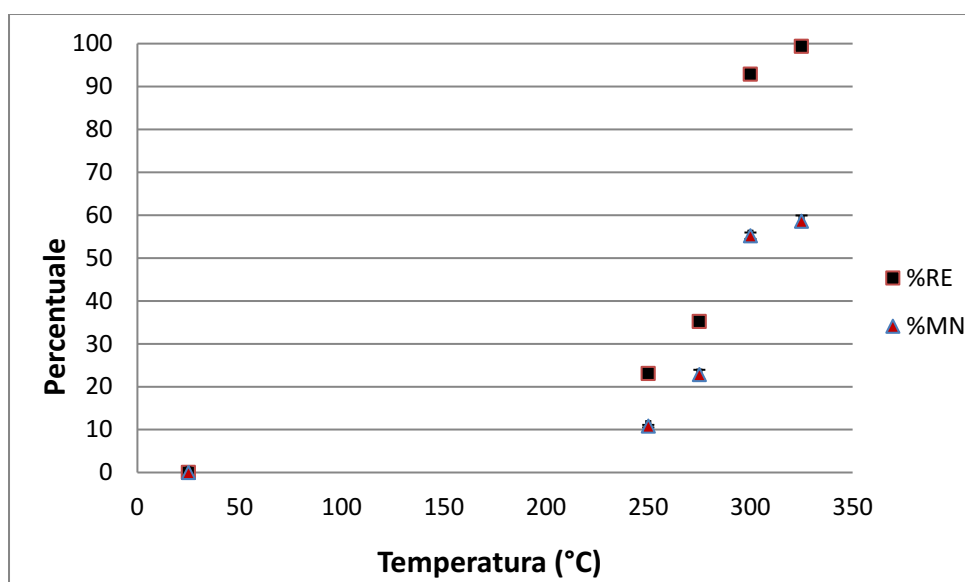
I risultati delle analisi mostrano un chiaro andamento proporzionale tra l'efficienza di rimozione del toluene e la temperatura a cui è sottoposto il sistema, inoltre gli esperimenti ripetuti nelle stesse condizioni (ad esclusione del 1) hanno mostrato un buon grado di riproducibilità. Questi dati confermano che il LaMnO<sub>3</sub> impiegato negli esperimenti è un catalizzatore attivo nell'ossidazione del toluene, infatti nel nuovo esperimento di degradazione svolto a 300 °C è stato possibile raggiungere un'efficienza

di degradazione del 98,7%. Possiamo quindi concludere che alle condizioni di sistema l'attivazione termica di  $\text{LaMnO}_3$  avvenga a una temperatura compresa tra 250 e 300 °C.

Come accaduto in precedenza per gli esperimenti di degradazione del toluene con il reattore tubulare a doppio DBD plasma, si è deciso di ripetere l'esperienza appena descritta per il monitoraggio della  $\text{CO}_2$  prodotta. Perciò per la nuova serie di esperimenti le condizioni di lavoro sono rimaste le stesse descritte poc'anzi, usando toluene in concentrazione di 332 ppm e 27,7 mg di  $\text{LaMnO}_3$ . Tuttavia, avendo appena appurato che l'attivazione termica del catalizzatore avviene a temperature comprese tra 250 e 300°C, si è deciso di cambiare l'intervallo di temperature del test, in modo da ottenere più informazioni. Si è quindi studiata l'ossidazione catalitica del toluene a 250, 275, 300 e 325°C. Nella Tabella e nella Figura 3.14 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti due volte nelle stesse condizioni.

	T (°C)	A (FID)	%RE media	%MN media
<b>t<sub>0</sub></b>	25	1941,16		
<b>1</b>	250	1493,49	23,1 ± 1,4	10,8 ± 0,3
<b>2</b>	275	1258,25	35,2 ± 0,5	22,8 ± 1,1
<b>3</b>	300	138,47	92,9 ± 0,4	55,2 ± 0,7
<b>4</b>	325	12,39	99,4 ± 0,2	58,6 ± 1,4

**Tabella 3.14** Dati relativi alla degradazione catalitica di toluene con riscaldamento elettrico.



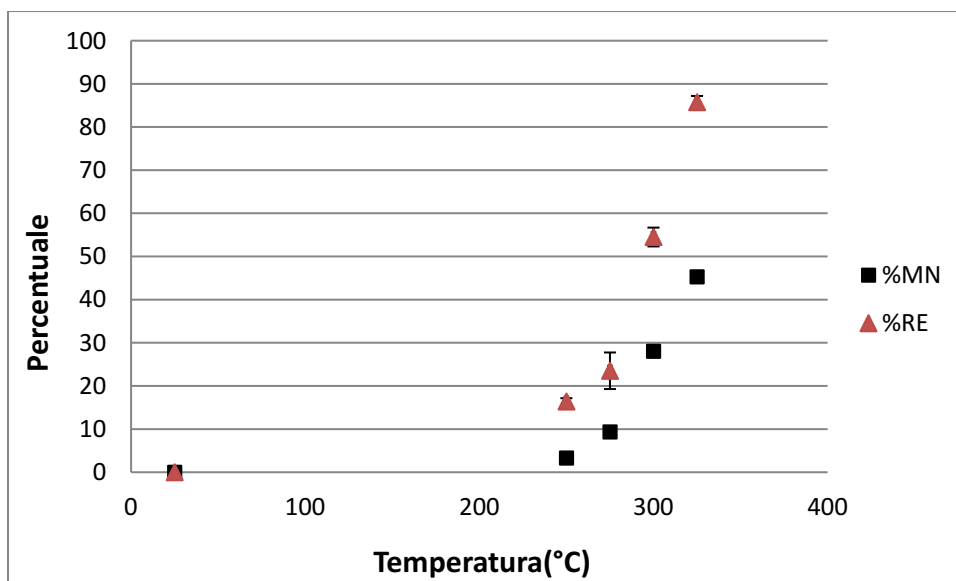
**Figura 3.14** Degradazione catalitica di toluene (332 ppm) con riscaldamento elettrico.

I risultati ottenuti rispecchiano i precedenti con valori di efficienza di rimozione sovrapponibili per gli esperimenti con le stesse temperature, con una percentuale massima del 99,4%. I nuovi dati hanno permesso di restringere l'intervallo in cui si osserva l'attivazione del catalizzatore, ovvero tra i 275 e i 300°C. Le percentuali di mineralizzazione del toluene seguono l'andamento dell'efficienza di rimozione, inoltre i valori riscontrati sono quasi di tre volte maggiori rispetto ai valori ottenuti negli esperimenti di degradazione con solo plasma e approssimativamente sei volte maggiori di quelli ottenuti negli esperimenti di degradazione tramite plasma-catalisi, con un massimo nella percentuale di mineralizzazione del 58.6%.

L'ultimo esperimento di degradazione catalitica ad alta temperatura è stato realizzato in con un nuovo catalizzatore sintetizzato nel gruppo della prof.ssa Glisenti, un catalizzatore a base di rame, del quale non è possibile però indicare la composizione poiché legata al brevetto di un'azienda. Le condizioni sperimentali utilizzate sono simili alle precedenti, il toluene è stato introdotto con un flusso di 100 ml/min in concentrazione di 316 ppm; sono stati pesati 53,8 mg del nuovo catalizzatore poi introdotti nel reattore e fissati alle estremità con lana di quarzo. Le temperature che sono state scelte per l'attuazione degli esperimenti sono 250, 275, 300 e 325 °C. Nella Tabella e nella Figura 3.15 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti due volte nelle stesse condizioni.

	T (°C)	A (FID)	%RE media	%MN media
<b>t<sub>0</sub></b>	25	1847,58		
<b>1</b>	250	1545,01	16,4 ± 0,8	3,3 ± 0,5
<b>2</b>	275	1413,14	23,5 ± 4,2	9,3 ± 0,1
<b>3</b>	300	840,52	54,5 ± 2,2	28,0 ± 0,2
<b>4</b>	325	263,46	85,7 ± 1,4	45,3 ± 1,1

**Tabella 3.15** Dati relativi agli esperimenti di degradazione catalitica di toluene con riscaldamento elettrico e catalizzatore a base di rame.



**Figura 3.15** Degradazione catalitica di toluene (316 ppm) con riscaldamento elettrico e catalizzatore a base di rame.

I risultati ottenuti in questo esperimento mostrano un andamento nell'efficienza di rimozione e nella percentuale di mineralizzazione comparabili ai corrispettivi esperimenti fatti con il catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$ . Tuttavia sembrerebbe che la temperatura di attivazione di questo catalizzatore sia superiore rispetto a quella misurata con la perovskite, arrivando ad un efficienza di degradazione di appena il 54,5% per gli esperimenti effettuati a 300 °C. Inoltre sebbene si siano ottenuti risultati comparabili, si nota che anche la percentuale di mineralizzazione è sensibilmente inferiore, considerando anche il fatto che è stata utilizzata una maggiore quantità di catalizzatore rispetto ai precedenti esperimenti. Si è dunque concluso che non fosse sensato utilizzare questo secondo catalizzatore in futuri esperimenti ma che fosse preferibile concentrarsi sull'utilizzo di  $\text{LaMnO}_3$ .

Infine sono stati eseguiti degli esperimenti di controllo del sistema senza catalizzatore, per escludere la possibilità che potesse esserci degradazione del toluene anche in assenza di catalizzatori. Il toluene è stato introdotto con un flusso di 100 ml/min in concentrazione di 325 ppm. Nella Tabella 3.16 sono riassunti i valori medi delle aree cromatografiche ottenute negli esperimenti.



	T (°C)	A (FID)
t <sub>0</sub>	25	1899,65
<b>1</b>	250	2017,67
<b>2</b>	275	2032,98
<b>3</b>	300	1951,36
<b>4</b>	325	1994,24

**Tabella 3.16** Dati relativi al test di controllo di degradazione di toluene nel sistema termico in nichel-cromo.

La variazione osservata dell'area relativa al picco del toluene è compresa nella variabilità sperimentale osservata, per cui si può concludere che, come previsto, non si verifica degradazione di toluene per nessuna delle temperature a cui si era sottoposto il sistema.

### 3.3.4 Esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente

Gli esperimenti di degradazione catalitica del toluene con LaMnO<sub>3</sub> hanno confermato che, quando termicamente attivato, il catalizzatore è in grado di promuovere il processo di degradazione di toluene. Si è dunque proseguito nella sperimentazione del processo di plasma-catalisi riscaldando il sistema. Tuttavia, in modalità IPC, quindi con il catalizzatore posizionato nella zona di attivazione del plasma, si sono verificate delle interferenze tra i sistemi elettrici che servivano per la generazione del plasma e l'attivazione del sistema di riscaldamento, che non hanno permesso di effettuare esperimenti in questa modalità. Si è quindi deciso di operare in modalità PPC, ovvero con il catalizzatore e il sistema di riscaldamento, posizionati dopo la zona di formazione del plasma.

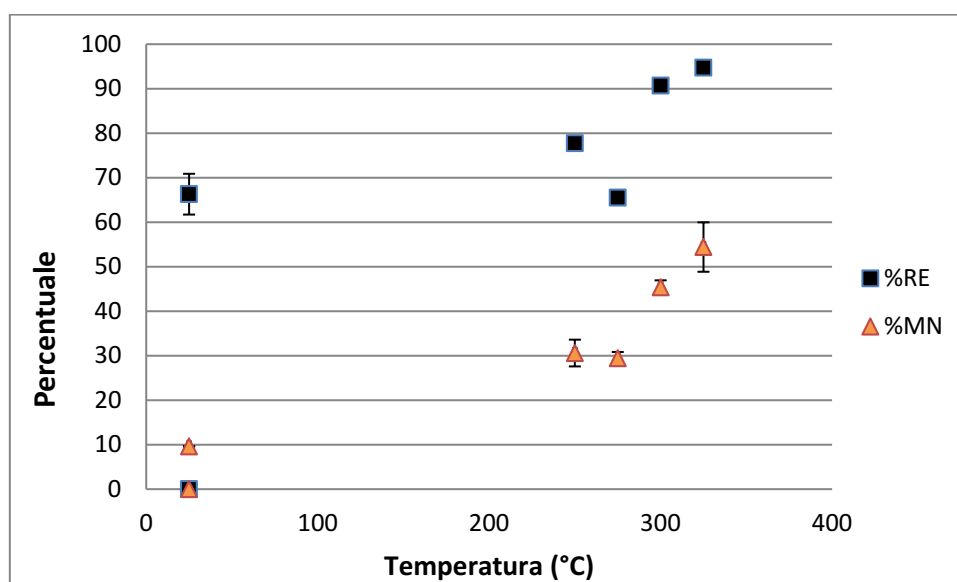
#### **Esperimenti di plasma-catalisi a potenza costante di 10 W**

Per queste prove si è deciso di mantenere la stessa potenza applicata al plasma, di 10 W, e di variare le temperature applicate al catalizzatore nell'intervallo testato in precedenza, da 250 a 325°C. La potenza di 10W è stata scelta perché nelle prove precedenti di trattamento con solo plasma, si era ottenuta un'efficienza di rimozione buona, circa l'80%, ma ancora con margine di miglioramento. Il trattamento è stato eseguito con un flusso di toluene di 100 mL/min in concentrazione di 371 ppm, e sono stati utilizzati 32,2 mg di LaMnO<sub>3</sub> posizionato nel reattore con della lana di quarzo alle estremità. Nella Tabella 3.17 e nella Figura 3.16 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli

esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni, dove  $t_p$  indica l'analisi effettuata con solo plasma e catalizzatore posto in modalità PPC ma non attivato, per riferimento.

	P (W)	T (°C)	Area(FID)	%RE media	%MN media
<b>t0</b>		25	2168,205		
<b>tp</b>	10	25	695,967	66,3 ± 4,6	9,60 ± 0,01
<b>1</b>	10	250	482,500	77,7 ± 1,5	30,6 ± 3,0
<b>2</b>	10	275	747,895	65,5 ± 0,2	29,4 ± 1,4
<b>3</b>	10	300	202,216	90,7 ± 0,3	45,4 ± 1,6
<b>4</b>	10	325	114,663	94,7 ± 0,8	54,4 ± 5,6

**Tabella 3.17** Dati relativi agli esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente a potenza costante di 10 W. Condizioni per la generazione del plasma: P: 10W;  $\Delta V$ : 14,7kV; I: 2,43A; f:15,8 kHz.



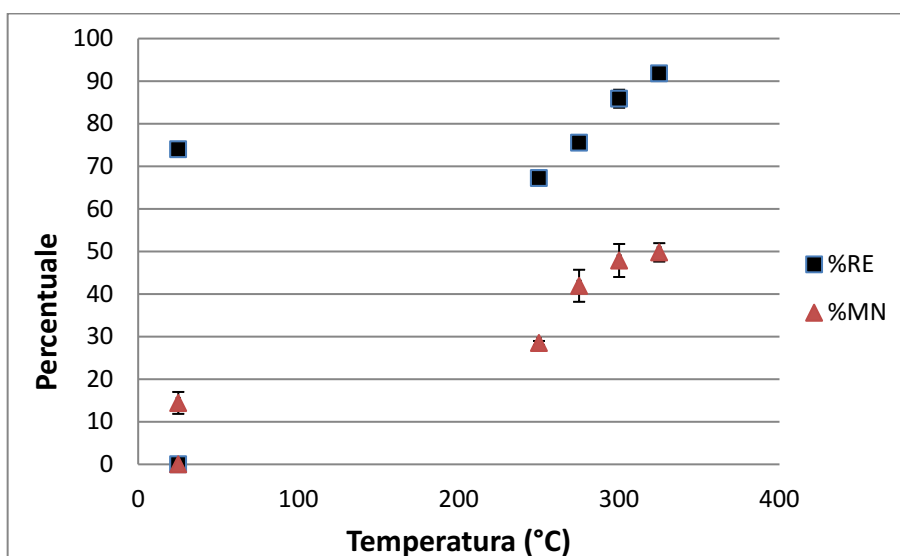
**Figura 3.16** Degradazione di toluene (371 ppm) tramite plasma-catalisi attivata termicamente. Condizioni per la generazione del plasma: P: 10W;  $\Delta V$ : 14,7kV; I: 2,43A; f:15,8 kHz.

I risultati ottenuti in termini di efficienza di rimozione non differiscono molto dai migliori ottenuti con i precedenti trattamenti al plasma (95,5% con potenza di 12 W) e termici (99,4% a 325°C), arrivando a una percentuale massima di degradazione del 94,7% (con potenza di 10 W e 325°C). Anche in merito alla percentuale di mineralizzazione si sono ottenuti buoni risultati, registrando un valore massimo (54,4%) simile al valore massimo raggiunto finora (58,6% ottenuto nel trattamento catalitico a 325°C). Ciononostante il trattamento con l'attivazione del solo plasma ha mostrato efficienze di degradazione sensibilmente inferiori rispetto agli esperimenti precedentemente descritti (66,3% vs 80%) dovuto probabilmente a differenze nelle condizioni sperimentali di cui

non ci si è resi conto, inoltre l'esperimento effettuato alla temperatura di 275 °C non appare in linea con gli altri e mostra un'efficienza di degradazione simile alla prova con solo l'attivazione plasma, segno che probabilmente ci sia stato un malfunzionamento del sistema di riscaldamento. Considerando questi risultati anomali, si è deciso di ripetere l'esperimento nelle stesse condizioni e concludendo tutte le analisi nella stessa giornata per ridurre il più possibile gli errori che potrebbero derivare da variazioni delle condizioni ambientali. Pertanto le prove sono state effettuate mantenendo la stessa potenza applicata al plasma, di 10 W, e variando le temperature applicate al catalizzatore nell'intervallo da 250 a 325°C. Il trattamento è stato eseguito con un flusso di toluene di 100 mL/min in concentrazione di 300 ppm, e sono stati utilizzati 26,2 mg di LaMnO<sub>3</sub>. Nella Tabella 3.18 e nella Figura 3.17 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni.

	P (W)	T (°C)	Area(FID)	%RE media	%MN media
t0		25	1746,195		
tp	10	25	453,822	74,0 ± 0,6	14,4 ± 2,6
1	10	250	572,022	67,24 ± 0,02	28,5 ± 0,5
2	10	275	426,899	75,6 ± 0,2	41,9 ± 3,8
3	10	300	246,786	85,9 ± 2,1	47,9 ± 3,9
4	10	325	142,990	91,8 ± 0,2	49,8 ± 2,2

**Tabella 3.18** Dati relativi agli esperimenti di plasma-catalisi attivata termicamente a potenza costante di 10 W. Condizioni per la generazione del plasma: P: 10W; ΔV: 14,9kV; I: 2,45A; f:15,8 kHz.



**Figura 3.17** Degradazione di toluene (300 ppm) tramite plasma-catalisi attivata termicamente. Condizioni per la generazione del plasma: P: 10W; ΔV: 14,9kV; I: 2,45A; f:15,8 kHz.

I nuovi risultati ottenuti, mostrano un andamento più regolare e una certa proporzionalità tra efficienza di rimozione e temperatura applicata, con la maggior parte dei dati comparabili a quelli ottenuti nel primo esperimento. I valori ottenuti nel test effettuato alla temperatura di 275°C evidenziano un'efficienza di degradazione maggiore rispetto al dato precedente e questa volta in linea con l'andamento generale. Anche l'esperimento di controllo effettuato attivando solo il plasma, mostra valori più congrui ai risultati ottenuti negli esperimenti precedenti.

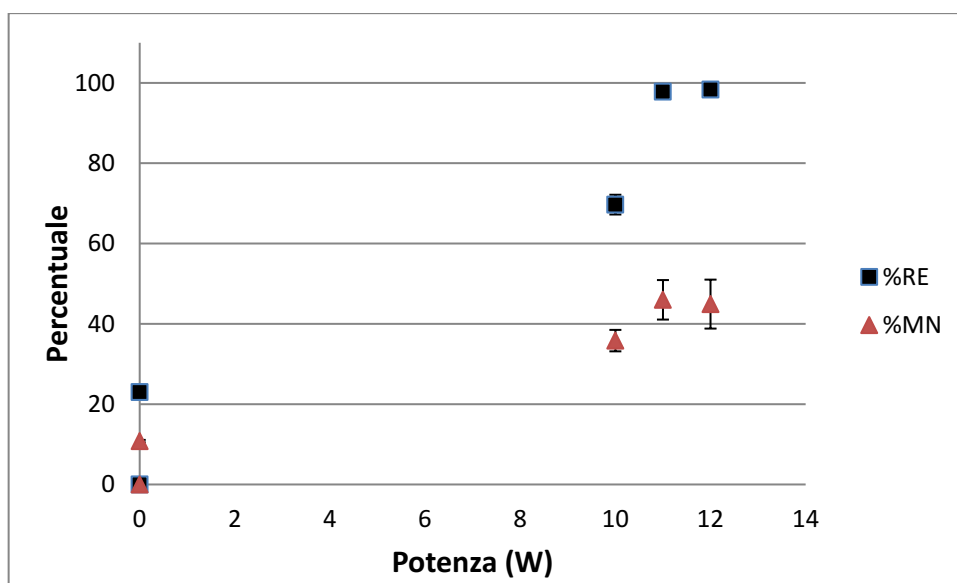
Confrontando i risultati ottenuti da queste prove di plasma-catalisi con quelli ottenuti dagli esperimenti di degradazione con solo plasma, notiamo che si sono ottenuti ottimi risultati nel miglioramento della mineralizzazione del toluene, passando da una percentuale del 24,2% (ottenuta con solo plasma a 10 W), ad un massimo ottenuto di 54,4%, il che implica un aumento dell'abbattimento dei sottoprodotti di degradazione del toluene prodotti nel plasma.

### Esperimenti di plasma-catalisi a temperatura costante

Per questa serie di esperimenti si è deciso di mantenere costante la temperatura alla quale si sottoponeva il catalizzatore, variando invece le potenze di generazione del plasma, l'assetto del reattore è lo stesso della precedente serie di test. Per il primo esperimento si è scelta la temperatura di 250 °C, mentre le potenze impiegate sono state 10, 11 e 12 W. Il trattamento è stato eseguito con un flusso di toluene di 100 mL/min in concentrazione di 360 ppm e sono stati utilizzati 31 mg di LaMnO<sub>3</sub>. Nella Tabella 3.19 e nella Figura 3.18 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni, dove tT indica l'analisi effettuata senza plasma, ma con il catalizzatore sottoposto ad attivazione termica, per controllo.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	T (°C)	Area(FID)	%RE media	%MN media
t <sub>0</sub>	0				25	2103,180		
tT	0				250	1493,490	23,01 ± 1,4	10,8 ± 0,3
<b>1</b>	10	14,7	2,43	15,80	250	637,441	69,7 ± 2,5	35,8 ± 2,7
<b>2</b>	11	15,3	2,51	15,78	250	45,940	97,8 ± 0,5	46 ± 5
<b>3</b>	12	16,1	2,61	15,80	250	34,653	98,4 ± 0,3	45 ± 6

**Tabella 3.19** Dati relativi agli esperimenti di degradazione di toluene tramite plasma-catalisi attivata termicamente (250 °C).



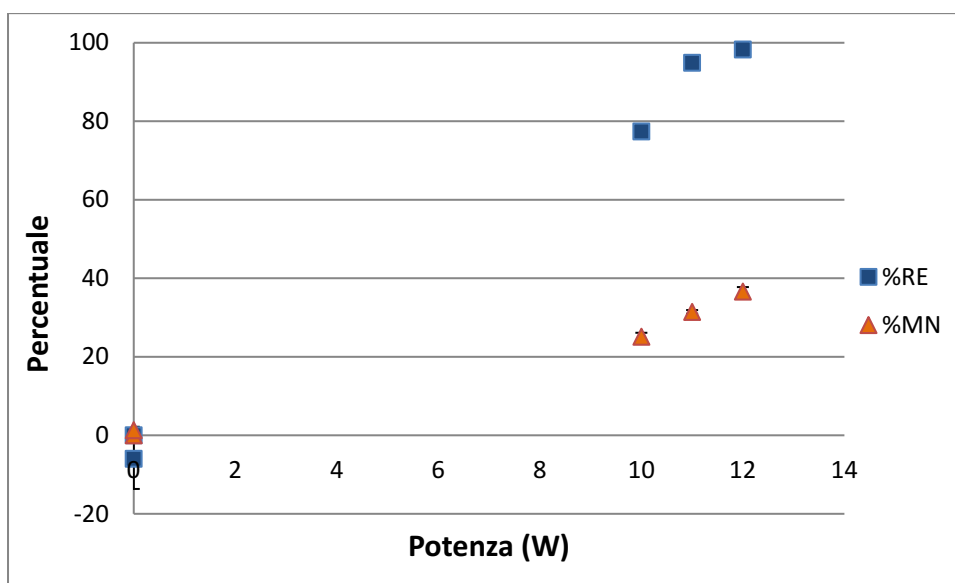
**Figura 3.18** Degradazione di toluene (360 ppm) tramite combinazione plasma-catalisi attivata termicamente (250°C).

Le prove mostrano ottimi risultati in termini di efficienza di rimozione, arrivando a percentuali del 97 e 98% per gli esperimenti effettuati alle potenze di 11 e 12 W. La percentuale di mineralizzazione segue l'andamento dei dati di efficienza di degradazione con valori comparabili alle precedenti prove di plasma-catalisi attivata termicamente. L'esperimento di riferimento, vale a dire il trattamento col solo catalizzatore a 250 °C, ha fornito dati congrui sia per efficienza di rimozione che per la mineralizzazione del toluene, in confronto ai simili esperimenti svolti in precedenza.

Nell'ultimo esperimento si è voluto ripetere il test appena descritto, condizionando però il catalizzatore ad una temperatura più bassa (200 °C), per verificare se fosse possibile raggiungere le stesse efficienze di rimozione ad un costo energetico minore. Perciò il trattamento è stato eseguito con un flusso di toluene di 100 mL/min in concentrazione di 368 ppm, e sono stati utilizzati 37 mg di LaMnO<sub>3</sub>. Nella Tabella 3.20 e nella Figura 3.19 sono riassunti i valori medi dei risultati ottenuti dagli esperimenti, ripetuti per due volte nelle stesse condizioni.

	P (W)	$\Delta V$ (kV)	I (A)	f (kHz)	T (°C)	A(FID)	%RE media	%MN media
t0					25	2149,87		
tT					200	2279,01	-6,0 ± 7,7	1,3 ± 0,9
1	10	15	2,46	15,67	200	485,76	77,4 ± 0,2	25,1 ± 1,0
2	11	15,5	2,57	15,67	200	110,29	94,9 ± 0,5	31,4 ± 0,5
3	12	15,7	2,6	15,67	200	37,57	98,25 ± 0,05	36,6 ± 1,1

**Tabella 3.20** Dati relativi agli esperimenti di degradazione di toluene tramite plasma-catalisi attivata termicamente (200 °C).



**Figura 3.19** Degradazione di toluene (368 ppm) tramite combinazione plasma-catalisi attivata termicamente (200°C).

I risultati ottenuti da queste analisi sono da considerarsi molto buoni, in termini di efficienza di rimozione del toluene, in quanto si sono raggiunte le stesse percentuali di degradazione ottenute nel precedente esperimento ma a una temperatura di 50° inferiore. Inoltre negli esperimenti di ossidazione catalitica ad alte temperature, i test effettuati a 200 °C avevano dato scarsi risultati nella degradazione del toluene, dunque il fatto che si siano raggiunte efficienze di rimozione elevate, con un massimo del 98,25%, suggerisce che si sia raggiunto, in questa particolare configurazione, un buon livello di sinergia tra reattore e catalizzatore.

Considerando quindi i risultati ottenuti sia nelle prove effettuate a 250 °C che a 200 °C, possiamo dire che il grande vantaggio di questo tipo di esperimenti di plasma-catalisi, è stato quello di ottenere sia ottime percentuali di efficienza di rimozione che di mineralizzazione del toluene a temperature di 75-150 °C inferiori, rispetto ai risultati

ottenuti negli esperimenti di catalisi termica. La diminuzione di temperatura comporta un considerevole risparmio energetico nella realizzazione del processo, considerando invece che la generazione del plasma richiede potenze decisamente inferiori. Tuttavia, avendo impiegato un sistema di riscaldamento elettrico soggetto a una considerevole dispersione del calore prodotto, non è possibile fare una stima quantitativa del guadagno ottenuto in termini di energia.





## 4. Conclusioni

La tesi riporta e discute i primi risultati relativi all'allestimento e alla sperimentazione di un sistema per lo studio della degradazione di VOC attivata dalla combinazione di plasma non termico con un catalizzatore.

In letteratura è noto che la tipologia di scarica elettrica per la produzione del plasma più adatta all'accoppiamento con un catalizzatore è la scarica a barriera di dielettrico, caratterizzata dalla presenza di uno strato di materiale dielettrico tra gli elettrodi cui viene applicata la differenza di potenziale per la produzione della scarica [28]. Inoltre è noto che questa tipologia di plasma non termico è la più adatta al trattamento di VOC, grazie anche alla sua capacità di gestire efficientemente grandi volumi di inquinante, con accuratezza e stabilità del metodo anche a pressione atmosferiche [27,28,29]. Esistono diverse configurazioni elettrodiche per produrre una scarica DBD e nella tesi sono stati sperimentati un reattore tubulare a singola e doppia barriera di dielettrico e un reattore cilindrico. Il primo è costituito da un tubo di vetro esternamente rivestito da una rete metallica posta a potenziale di terra e internamente attraversato da un filo di acciaio posto ad alto voltaggio. La doppia barriera dielettrica è stata ottenuta in seguito, inserendo il filo di acciaio in un secondo tubicino di vetro allo scopo di ottenere un sistema più efficiente e di evitare il contatto tra l'elettrodo ad alto voltaggio e il gas e prevenire in questo modo l'usura dell'elettrodo. Il secondo reattore è invece costituito da un cilindro verticale munito di tappo ermetico sul quale è fissato l'elettrodo ad alto voltaggio, mentre il controelettrodo è posto esternamente alla base del reattore. Il catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  è stato scelto in quanto era già stato caratterizzato in studi precedenti e si era dimostrato in grado di attivare reazioni di ossidazione [30]. Nei primi esperimenti è stata indagata l'efficienza di conversione di etilacetato trattando una miscela di questo VOC in aria con solo plasma e con la combinazione del plasma con il catalizzatore  $\text{LaMnO}_3$  posto nell'area di produzione del plasma. Non avendo ottenuto risultati positivi, la sperimentazione è proseguita con miscele di aria contenenti toluene, per capire se il problema fosse legato alla struttura del VOC, ma anche in questo caso il plasma impiegato non si è dimostrato in grado di attivare il catalizzatore a temperatura ambiente, anzi, la presenza del catalizzatore ha influenzato negativamente la conversione del VOC. Questo effetto è stato inizialmente attribuito al minor volume di plasma prodotto a causa della presenza del catalizzatore ma un minor riempimento del

reattore non ha portato a miglioramenti, per cui si ipotizza che a temperatura ambiente il catalizzatore non riceva un'energia sufficiente per essere attivato e poter contribuire all'ossidazione del VOC e agisca invece da "quencher" delle specie reattive. E' stato dunque messo a punto un sistema per il riscaldamento del reattore che si sperava fosse compatibile con l'applicazione del plasma, ma il processo di plasma-catalisi con il catalizzatore posto nell'area di produzione del plasma (configurazione In-Plasma Catalysis, IPC) non è risultato realizzabile a causa di interferenze elettriche tra il sistema di riscaldamento e quello di produzione del plasma.

La sperimentazione è dunque proseguita considerando una configurazione PPC (Post-Plasma Catalysis), in cui il trattamento al plasma e quello catalitico vengono operati uno di seguito all'altro. Gli esperimenti sono stati effettuati sia mantenendo costante una determinata temperatura del catalizzatore e variando la potenza del plasma, sia fissando una determinata potenza per la produzione del plasma e variando la temperatura del sistema catalitico. E' stato dunque verificato che in presenza del plasma il catalizzatore è attivo ad una temperatura inferiore rispetto a quella necessaria in sua assenza, probabilmente perché la sua azione consiste nell'attivazione delle molecole di ozono prodotte nel plasma piuttosto che di quelle dell'ossigeno dell'aria e, come è noto, la dissociazione dell'ozono richiede un'energia decisamente inferiore a quella necessaria per rompere il doppio legame dell'ossigeno. Se il processo di plasma-catalisi viene invece confrontato con il trattamento con solo plasma, non si ha un effetto significativo sul grado di conversione del toluene ma sulla percentuale di mineralizzazione. Se infatti col plasma a 11-12 W la conversione del toluene è compresa tra 93 e 96% con solo plasma e tra 95 e 98% con la plasma-catalisi, dunque molto simile, la percentuale di mineralizzazione passa da circa il 24% con solo plasma a 45-54% con la combinazione di plasma e catalisi.

La tesi ha dunque permesso di realizzare un sistema plasma-catalitico funzionante, che potrà essere impiegato per testare e selezionare nuovi materiali, in grado di aumentare ulteriormente la velocità e la selettività del processo di degradazione dei VOC. Il sistema verrà inoltre impiegato per studiare quali specie reattive e quali reazioni sono coinvolte nel processo.

# Bibliografia

- [1] **Ralf Koppmann.** Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. *Blackwell Publishing*. 2007.
- [2] **Elena Ferracin.** Decomposizione di composti organici volatili in un reattore al plasma non-termico alimentato con tensione continua e impulsata. *Tesi di laurea magistrale, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova. A.A.2015-16.*
- [3] **R.Montero-Montoya, R. López-Vargas, O. Arellano-Aguilar.** Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. *Ann Glob Health.* 2018; 84(2): 225–238. 2018.
- [4] **S. Navaladian, C.M. Janet, B. Viswanathan and R.P Viswanath.** On the possible treatment procedures for organic contaminants. *Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel.* 2007.
- [5] **Abdullahi Mohammed Evuti.** A Synopsis on Biogenic and Anthropogenic Volatile Organic Compounds Emissions: Hazards and Control. *International Journal of Engineering Sciences, 2(5), Pages: 145-153, May.* 2013.
- [6] **M. ShahzadKamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain.** Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmospheric Environment Volume 140, September 2016, Pages 117-134.* 2016.
- [7] **B.Guieysse, C.Hort, V.Platel, R. Munoz, M. Ondarts, S. Revah.** Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges. *Biotechnology Advances Volume 26, Issue 5, September–October 2008, Pages 398-410.* 2008.
- [8] **Matteo Folli.** Progettazione e sviluppo membrane nano strutturate per applicazioni ambientali. *Tesi di laurea magistrale, Dipartimento dei processi chimici di ingegneria, Università di Padova. A.A.2011-12.*
- [9] **Claudia Crema.** Studio della decomposizione di tetracloroetilene e metanolo attivata da plasma non termico in aria. *Tesi di laurea magistrale, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova. A.A.2011-12*
- [10] **Alexander Fridman.** Plasma Chemistry. *Cambridge University Press.* 2008.

- [11] **E. Marotta, A. Callea, X. Ren, M. Rea, C. Paradisi.** A Mechanistic Study of Pulsed Corona Processing of Hydrocarbons in Air at Ambient Temperature and Pressure. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology Vol.1, No.1, MARCH 2007.*
- [12] **A. M.Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys.** Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials Volume 195, 15 November 2011 Pages 30-54. 2011.*
- [13] **B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, P.H. Wallmann, A. Kuthi, C.P. Burkhardt, J.R. Bayless.** Electron-impact ionization of air molecules and its application to the abatement of volatile organic compounds. *Molecular Physics and Hypersonic Flows, 1996, 482, 461-475. 1996.*
- [14] **S.A. Vitale, K. Hadidi, D.R. Cohn, P. Falkos.** The effect of a carbon-carbon double bond on electron beam-generated plasma decomposition of trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Plasma Chem. Plasma Proc. 1997, 17, 59-78. 1997.*
- [15] **T.C. Corke, M.L. Post, D.M. Orlov.** Single dielectric barrier discharge plasma enhanced aerodynamics: physics, modeling and applications. *Exp Fluids*46, 1–26.**2009.**
- [16] **N. Benard, E. Moreau.** Electrical and mechanical characteristics of surface AC dielectric barrier discharge plasma actuators applied to airflow control. *Exp Fluids*55, 1846.**2014.**
- [17] **J. Christopher Whitehead.** Plasma-catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns. *J. Phys. D: Appl. Phys.*49 243001. **2016.**
- [18] **H. Kim, A.A. Abdelaziz, Y. Teramoto, T. Nozaki, K. Hensel, Y. Mok, S. Saud, D.B. Nguyen, D.H. Lee, W.S. Kang.** Interim report of plasma catalysis: Footprints in the past and blueprints for the future.*Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 15 e01004 (39pp). 2021.*
- [19] **U. Kogelschatz, B. Eliasson and W. Egli.** From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 10, pp. 1819±1828. 1999.*
- [20] **B. Li, Q. Yang, Y. Peng, J. Chen, L. Deng, D. Wang, X. Hong, J. Li.** Enhanced low-temperature activity of LaMnO<sub>3</sub> for toluene oxidation: The effect of treatment with an acidic KMnO<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal* 366 92–99. **2019.**

- [21] **Q. Yang, G. Liu, Y. Liu.** Perovskite-Type Oxides as the Catalyst Precursors for Preparing Supported Metallic Nanocatalysts: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57,1,1–17. **2018.**
- [22] **C. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Boreave, L. Retailleau, A. Baylet, A. Giroir-Fendler.** LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149, 490–498. **2013.**
- [23] **R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta.** Catalytic activity of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> perovskites towards VOCs combustion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 197, issues 1–2, pages 147–155. **2003.**
- [24] **M.C. Álvarez-Galván, V.A. de la Peña O'Shea, G. Arzamendi, B. Pawelec, L.M. Gandía, J.L.G. Fierro.** Methyl ethyl ketone combustion over La-transition metal (Cr, Co, Ni, Mn) perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 3–4, pages 445–453. **2009.**
- [25] **M.T. Nguyen Dinh, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, A. Vandembroucke, N. De Geyter, C. Leys, R. Morent.** Plasma-catalysis of low TCE concentration in air using LaMnO<sub>3</sub>+ $\delta$  as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 904–911. **2014.**
- [26] **K. Xuan, X. Zhu, Y. Cai, X. Tu.** Plasma Oxidation of H<sub>2</sub>S over Non-stoichiometric La<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Perovskite Catalysts in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Catalysts* 2018, 8(8), 317. **2018.**
- [27] **Adedeji A. Adelodun.** Influence of Operation Conditions on the Performance of Non-thermal Plasma Technology for VOC Pollution Control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 92, 41–55. **2020.**
- [28] **A.M. Vandembroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys.** Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 30–54. **2011.**
- [29] **S. Li, X. Dang, X. Yu, G. Abbas, Q. Zhang, L. Cao.** The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review. *Chemical Engineering Journal* 388. **2020.**
- [30] **G. Peron, A. Glisenti.** Perovskites as Alternatives to Noble Metals in Automotive Exhaust Abatement: Activation of Oxygen on LaCrO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub>. *Topics in Catalysis* 62:244–25. **2019.**