



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**RIMOZIONE DI INQUINANTI INORGANICI DALL'ARIA
MEDIANTE NANOCATALIZZATORI: IL CASO DI CO, NO_x E Hg**

Relatore: Prof. Vincenzo Amendola

Laureando: Davide Zarantonello

1231095

Anno Accademico 2021/2022

Indice

1. Introduzione.....	2
2. Rimozione di CO dall'aria	4
2.1 Catalizzatore a base di Au supportato su CeO ₂ nanocristallino.....	4
2.2 Effetto delle dimensioni sull'ossidazione di CO	5
2.3 Effetto dell'irradiazione laser su un nanocatalizzatore di AuNPs/Fe ₂ O ₃	11
3. Rimozione degli NOx dall'aria.....	12
3.1 Riduzione Catalitica Foselettiva (Foto-SCR).....	13
3.1.1 Foto-SCR in presenza di idrocarburi o CO	13
3.1.2 Foto-SCR in presenza di NH ₃	14
3.2 Foto-ossidazione	14
3.3 Foto-decomposizione.....	15
4. Rimozione di mercurio dall'aria.....	16
4.1 Uso di un catalizzatore Ag-modificato (AgI-TiO ₂) per l'ossidazione catalitica.....	17
di Hg ⁰	17
4.1.1 Comparazione di vari catalizzatori per rimozione di Hg ⁰ e studio dell'influenza di vari parametri sull'efficienza catalitica	17
4.1.2 Determinazione dei prodotti dell'ossidazione di Hg ⁰	19
4.2 Fotocatalizzatori a base di Ag/AgBr-Ag ₂ CO ₃ per l'ossidazione catalitica di Hg ⁰	20
4.2.1 Caratterizzazione del fotocatalizzatore e test sull'attività fotocatalitica	20
4.2.2 Effetto dell'irradiazione FSL (Full Spectrum Light)	22
5. Conclusioni.....	23

1. Introduzione¹

L'inquinamento ambientale prodotto a causa della crescita della popolazione e della rapida industrializzazione è un problema critico al giorno d'oggi, soprattutto per la salute dell'uomo e per la sicurezza ecologica. Tra gli inquinanti dell'aria più frequentemente oggetto di studio, vi sono composti inorganici come il monossido di carbonio (CO), ossidi dell'azoto (NO_x) e mercurio (Hg). Queste sostanze rappresentano un pericolo per l'uomo e necessitano di essere rimossi dall'aria in modo efficace, per cui saranno trattati in questa tesi.

Un approccio molto promettente per la rimozione di inquinanti inorganici come CO, NO_x e Hg è quello che consiste nell'uso di nanomateriali, sia ossidi che metalli plasmonici. I nanomateriali sono delle strutture che possiedono almeno una delle tre dimensioni in scala nanometrica. In particolare, nell'ambito della rimozione degli inquinanti inorganici, vengono studiate le nanoparticelle di Au e Ag, che esibiscono proprietà catalitiche ed ottiche (plasmoniche) eccellenti. I nanomateriali di Au e Ag permettono la manipolazione attiva della luce² grazie al fatto che esibiscono una risonanza plasmonica di superficie, cioè un'oscillazione collettiva degli elettroni della banda di conduzione del metallo. La lunghezza d'onda nella quale si raggiunge un massimo di ampiezza varia in base al tipo di metallo, con la forma e le dimensioni della nanoparticella plasmonica. Inoltre, grazie alle recenti tecnologie sviluppate, la morfologia delle nanoparticelle metalliche come oro e argento può essere controllata efficacemente.

Tuttavia, anche gli ossidi sono in grado di esercitare un'azione catalitica e fotocatalitica rilevante per questi scopi.

Il CO è un gas tossico e infiammabile. È pericoloso perché è incolore e inodore e la sua tossicità è legata alla sua alta affinità con l'emoglobina presente nel sangue che lo rende dannoso per umani e animali. La tecnica di abbattimento del CO proposta in questo elaborato di tesi è l'ossidazione da CO a CO₂, un modo affidabile e sicuro perché grazie a questa trasformazione si genera un composto meno tossico. Il CO è una molecola che possiede tre forme di risonanza: questo permette un eccellente adsorbimento su appositi nanocatalizzatori per la successiva reazione di ossidazione a CO₂¹.

Nella prima parte di questo elaborato di tesi viene proposto uno studio approfondito sulla ricerca di un'alta efficienza di conversione da CO a CO₂ tramite l'introduzione, su supporti

di ossido di Cerio (CeO_2), di nanoparticelle plasmoniche di Au (AuNPs), che permette una rimozione ancor più efficiente del CO grazie ad una ossidazione catalitica ³.

Viene poi analizzata in una successiva sezione l'influenza della variazione delle dimensioni delle nanoparticelle di oro sull'attività catalitica del catalizzatore per la conversione di CO a CO_2 . In particolare, viene proposto uno studio su un supporto di TiO_2 ⁴. Inoltre, è possibile ottenere un'alta efficienza di conversione di CO a CO_2 mediante irradiazione con laser. Nell'elaborato viene descritto un sistema di nanoparticelle di Au su un supporto di Fe_2O_3 che, venendo irraggiato con laser, porta ad una velocità di produzione da CO a CO_2 maggiore rispetto al sistema analogo ma sotto riscaldamento uniforme, grazie alle proprietà plasmoniche delle AuNPs ⁵.

Gli ossidi di azoto (II, IV), qui indicati come NO_x , sono gas considerati pericolosi perché velenosi e tossici e sono emessi principalmente dalla combustione nelle centrali elettriche e dai motori delle automobili. Gli NO_x impattano negativamente sull'ambiente, infatti sono i responsabili di fenomeni come piogge acide, effetto serra e riduzione dello strato di ozono. Gli NO_x sono emessi anche tramite processi naturali come l'attività vulcanica, ma queste fonti sono minime rispetto alle precedenti citate.

Questo elaborato di tesi si concentrerà su tre possibili metodi di rimozione di questi ossidi gassosi dall'aria, basati sulla rimozione fotocatalitica degli NO_x : riduzione catalitica foto-selettiva, foto-ossidazione e foto decomposizione. La riduzione catalitica foto-selettiva (Foto-SCR) e la foto-decomposizione sono metodi basati sulla riduzione degli NO_x per ottenimento di N_2 , mentre la foto-ossidazione consiste nel trasformare questi ossidi di azoto in acido nitrico (HNO_3) passando attraverso la formazione di HNO_2 e NO_2 ⁶.

Il mercurio è un elemento molto tossico, volatile e soggetto ad alto bioaccumulo. La fonte dalla quale viene emesso in maggiore quantità sono le centrali elettriche a carbone, nello specifico dalla combustione del carbone stesso. Nel presente elaborato vengono proposti alcuni dei metodi più promettenti per la rimozione del mercurio dai fumi. In generale, per la sua rimozione il metodo più semplice e intuitivo consiste nell'ossidazione di Hg^0 allo stato di ossidazione Hg^{2+} . Esso viene eliminato sottoforma di alogenuri del mercurio come HgCl_2 oppure HgBr_2 . Questo processo di ossidazione risulta essere eccellente se viene eseguito con l'impiego di catalizzatori a base di ioduro di argento nanostrutturato supportato su semiconduttori come ossido di titanio (TiO_2) o carbonato di argento (Ag_2CO_3). Verranno in seguito analizzati vari catalizzatori con composizione diversa tra

loro e verrà scelto il catalizzatore che esibirà la maggiore efficienza ossidativa. Inoltre, verrà descritta l'influenza della temperatura, di alcuni fattori (come l'aggiunta di SO₂ e NO) e della luce fluorescente sull'efficienza della catalisi ossidativa del mercurio^{7,8}.

2. Rimozione di CO dall'aria ¹

Il metodo più utilizzato per la rimozione del CO è l'ossidazione a CO₂. Il CO è presente in bassa concentrazione nell'aria, è quindi necessario riuscire ad accumularlo su un materiale detto supporto che sia in grado di adsorbirlo. I supporti più interessanti per far avvenire l'adsorbimento di questa molecola gassosa sono gli ossidi dei metalli, quali ad esempio TiO₂ o Fe₂O₃. Una volta accumulata la CO su questi ossidi, si può catalizzare la successiva ossidazione a CO₂.

Vengono in seguito descritti dei parametri che migliorano l'efficienza della conversione da CO a CO₂.

2.1 Catalizzatore a base di Au supportato su CeO₂ nanocristallino

È stato studiato che depositando nanoparticelle di oro su un supporto di un ossido metallico si aumenta l'attività catalitica per l'ossidazione di CO a CO₂. In particolare, ci sono alcuni fattori che contribuiscono a questa attività di ossidazione della CO: la dimensione delle particelle di Au, il metodo di preparazione e la scelta del supporto. È noto che le nanoparticelle di oro, con diametro tra 3-5 nm sono essenziali per la catalisi di una reazione, grazie al fatto che una riduzione delle dimensioni dell'oro in scala nanometrica comporta l'ottenimento di un alto numero di atomi superficiali a parità di massa, che consente una catalisi più efficiente rispetto all'oro bulk. Analogamente, ai fini di ottenere una catalisi efficiente, è necessario che anche il supporto di ossido sia preparato sottoforma di particelle nanocristalline, per aumentare l'interazione tra esso e l'oro depositato ³.

Sono stati studiati vari catalizzatori per l'ossidazione di CO a CO₂: in particolare catalizzatori come Au su TiO₂ e Au su Fe₂O₃.

Per quanto concerne l'ossido di cerio (CeO₂), è stato riportato da alcuni studi come inadeguato per poter catalizzare efficacemente l'ossidazione del monossido di carbonio. È utile però notare che a temperature pari a 100°C o superiori, il CeO₂ preparato tramite co-precipitazione con Au risulta essere attivo verso la catalisi ossidativa, ma gli altri due sopracitati catalizzatori risultavano già attivi anche a temperatura inferiore di 0°C ^{9,10}.

L'attività catalitica del Au/CeO₂ può essere migliorata preparando il supporto con nanocristalli di ossido di cerio con una stretta distribuzione delle dimensioni delle particelle. Con questo accorgimento, è stato ottenuto un catalizzatore Au/CeO₂ con una conversione di CO del 100% a 10°C³.

È stato poi fatto un confronto di questo catalizzatore con altri due, scegliendo un campione per ognuno di essi con le seguenti composizioni: 1.5%Au/TiO₂, 5%Au/Fe₂O₃ e 2.8%Au/CeO₂¹¹.

Analizzando il grafico in Figura 1, si può notare che la velocità specifica del catalizzatore 2.8% Au/CeO₂ risulta essere il doppio rispetto agli altri due catalizzatori.

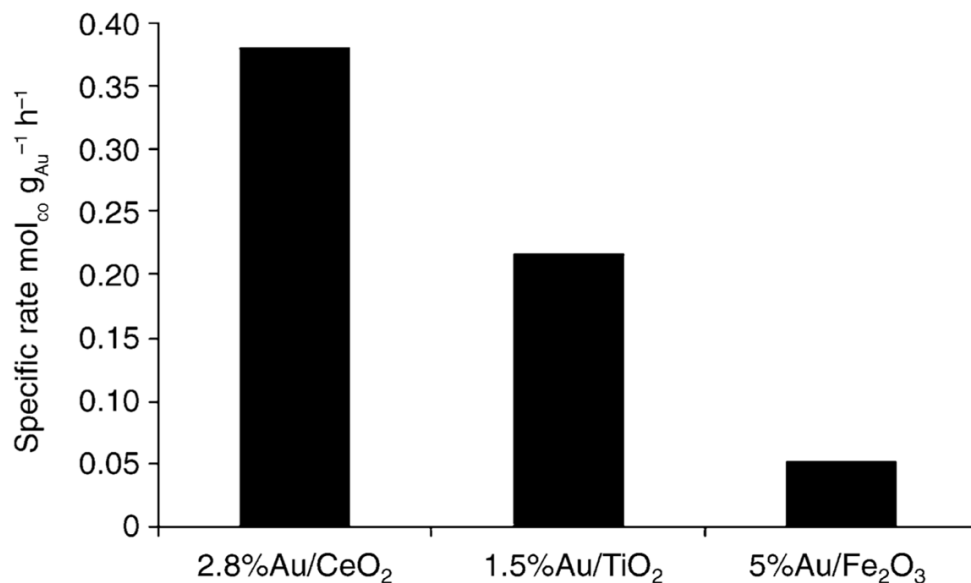


Figura 1. Velocità specifica per l'ossidazione di CO sui catalizzatori 1.5% Au/TiO₂, 5% Au/Fe₂O₃ e 2.8% Au/CeO₂.

In conclusione, il supporto sottoforma di particelle nanocristalline risulta essere fondamentale per ottenere un'alta attività catalitica nella conversione di CO a CO₂. Infatti, se il catalizzatore Au/CeO₂ è ottenuto tramite precipitazione di Au su un comune supporto di CeO₂, la velocità specifica risulta essere due ordini di grandezza più piccola rispetto al catalizzatore preparato con coprecipitazione di Au su nanocristalli di CeO₂. È stato perciò dimostrato che, un supporto inizialmente considerato inadatto per l'ossidazione di CO a CO₂, può risultare invece molto attivo se le dimensioni delle particelle cambiano, diventando nanometriche³.

2.2 Effetto delle dimensioni sull'ossidazione di CO

Data la sua natura di metallo nobile e inerte, ci si aspetta che l'oro non sia un buon catalizzatore. Invece le nanoparticelle di oro risultano particolarmente attive verso varie

reazioni, inclusa l'ossidazione di CO a basse temperature. L'attività catalitica di queste particelle è sostanzialmente legata alla loro dimensione, alla natura del supporto e al metodo di preparazione.

L'effetto delle dimensioni delle nanoparticelle di oro sull'attività catalitica può essere spiegato attraverso due principali motivazioni: l'eccellente attività di queste particelle di Au per l'ossidazione di CO a basse temperature è dovuta alla presenza di moltissimi atomi sottocoordinati; un altro motivo è che il perimetro interfacciale attorno alle particelle di Au metallico è il sito preferenziale per l'assorbimento di ossigeno molecolare, che reagisce poi con il CO che è rilasciato dall'oro.

Da questo punto di vista, la conseguenza della diminuzione delle dimensioni delle particelle di Au sono un aumento del numero di siti cristallini di Au sottocoordinati e un aumento della lunghezza totale dei siti perimetrali all'interfaccia metallo-supporto. I contributi di questi fattori, e del supporto, sono difficili da separare e non si riesce a comprendere chiaramente quale di questi sia l'artefice dell'aumento dell'attività catalitica. Per riuscire ad assegnare individualmente il ruolo dell'interfaccia metallo ossido (Au-TiO₂) nella reazione catalitica di ossidazione di CO, è stato proposto un metodo, chiamato Atomic Layer Deposition (ALD), con il quale si ricopre il catalizzatore con un ulteriore strato di ossido TiO₂ per fare in modo che la lunghezza all'interfaccia tra metallo e ossido sia regolata con precisione. Con ALD, la dimensione delle particelle di Au non varia durante l'operazione di ricoprimento.

Con ADL sono stati ricoperti tre catalizzatori composti da Au-TiO₂ con differenti dimensioni delle particelle di Au, denotati nel seguente modo: Au-TiO₂-S, Au-TiO₂-M e Au-TiO₂-L che indicano rispettivamente campioni con piccole, medie e grandi particelle di Au. Au-TiO₂-S ha particelle di grandezza 2.9 ± 0.6 nm, Au-TiO₂-M di 5.0 ± 0.8 nm e Au-TiO₂-L di 10.2 ± 1.6 nm. È stato poi applicato uno strato ultrafino di TiO₂ tramite ALD per differenti cicli. Il numero di cicli è denotato con x (x=10, 20 e 50), perciò i tre catalizzatori saranno chiamati con i seguenti nomi: xc-Au-TiO₂-S, xc-Au-TiO₂-M e xc-Au-TiO₂-L. Un numero di cicli alto corrisponde a una maggiore quantità di materiale depositato sul catalizzatore. In seguito, sono stati registrati degli spettri UV-Vis dei tre catalizzatori con 0, 10, 20, 50 cicli di ALD, come si nota in Figura 2.

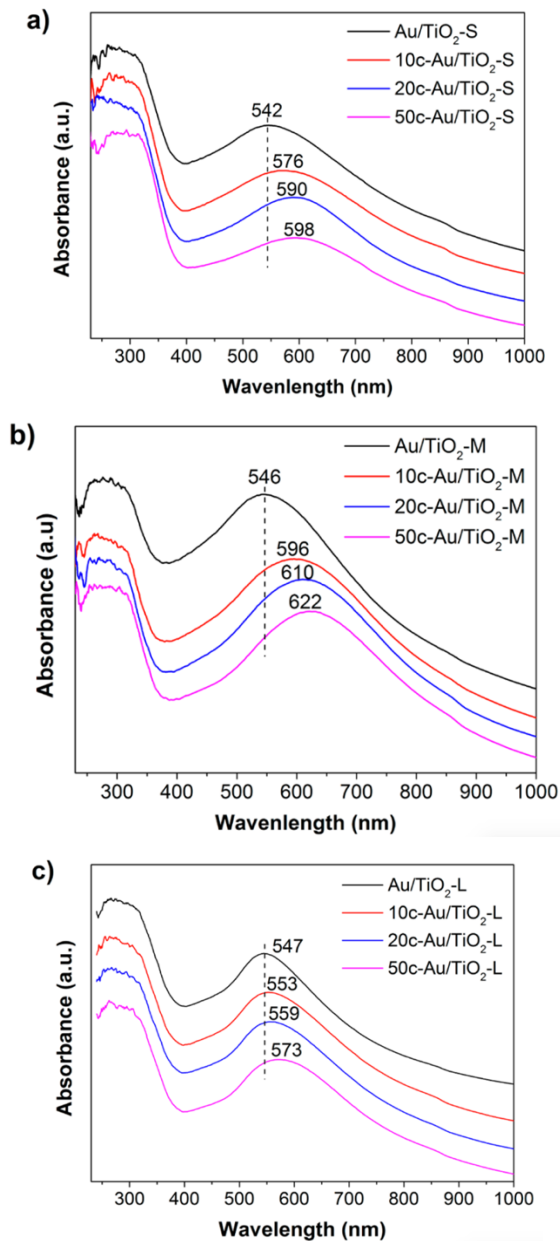


Figura 2. Spettri Uv-Vis rispettivamente dei catalizzatori (a) xc-Au-TiO₂-S, (b) xc-Au-TiO₂-M e (c) xc-Au-TiO₂-L.

Nei tre spettri di xc-Au-TiO₂-S, xc-Au-TiO₂-M e xc-Au-TiO₂-L si nota una banda larga a, rispettivamente, 542, 546, 547 nm. Queste bande sono attribuite alla risonanza plasmonica di superficie (SPR) delle nanoparticelle di Au. Ad un aumento del numero di cicli, per ogni catalizzatore si nota un red-shift sempre maggiore. Il red-shift della SPR è indice del fatto che è avvenuta la formazione di una nuova interfaccia Au-TiO₂ dopo aver applicato uno strato di TiO₂ con ALD ⁴.

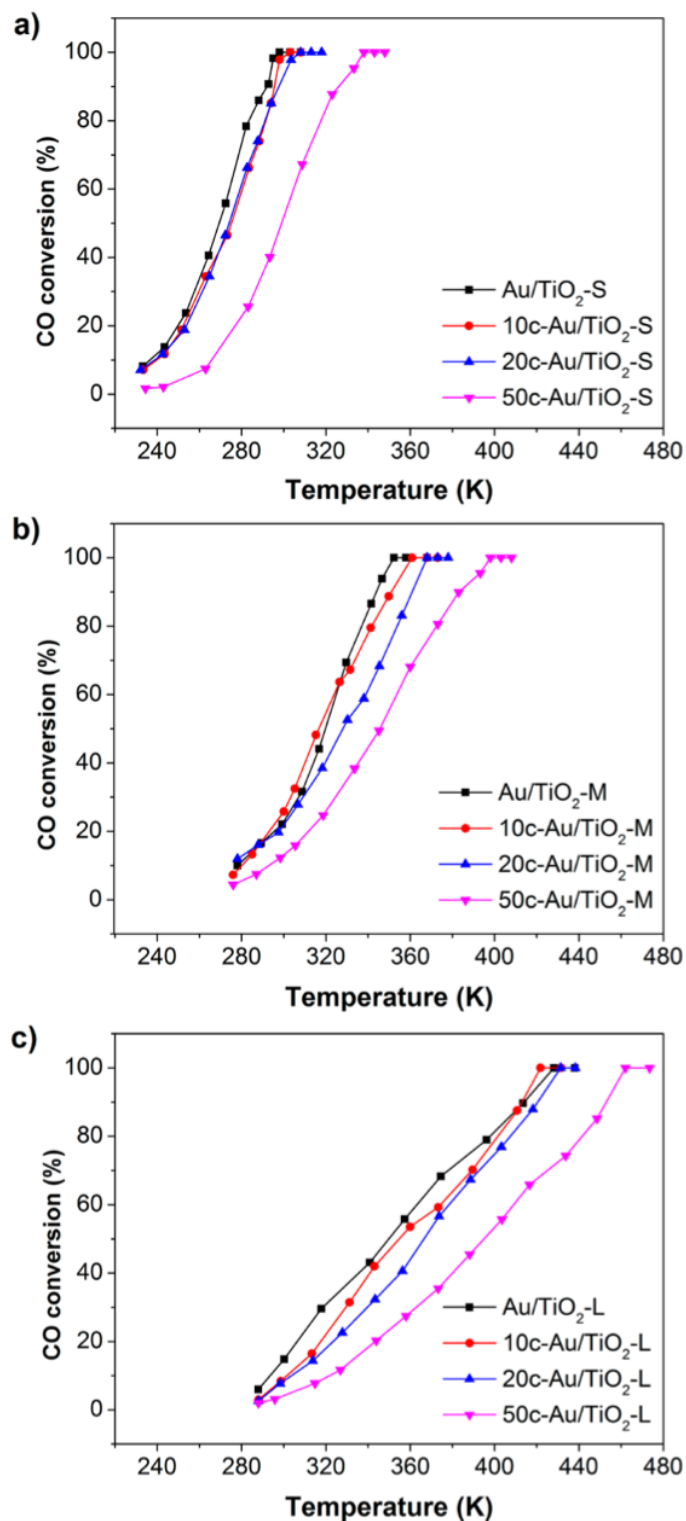


Figura 3. Attività catalitica dei catalizzatori xc-Au-TiO₂-S, xc-Au-TiO₂-M e xc-Au-TiO₂-L nella reazione di ossidazione di CO.

È stata fatta una valutazione dei tre catalizzatori xc-Au/TiO₂-S, xc-Au/TiO₂-M e xc-Au/TiO₂-L nella reazione di ossidazione di CO (Figura 3).

Si nota che per il catalizzatore Au/TiO₂-S non ricoperto la conversione del 100% è raggiunta ad una temperatura inferiore rispetto agli altri due catalizzatori. L'ordine di reattività può essere attribuito alle dimensioni delle particelle di Au: il catalizzatore con particelle più piccole sarà più reattivo di quello con particelle più grandi. Perciò, l'ordine di reattività è Au/TiO₂-S > Au/TiO₂-M > Au/TiO₂-L ¹²⁻¹⁵.

Sono stati fatti degli studi cinetici a 273 K sul catalizzatore xc-Au-TiO₂-S. L'ordine di reazione di CO è stato trovato facendo variare la concentrazione di CO da 1 a 4%, mantenendo la concentrazione di O₂ costante al 6%. Per l'ordine di reazione di O₂ è stata mantenuta costante la concentrazione di CO al 2% ed è stata variata la concentrazione di O₂ da 2 a 8%. I risultati dello studio sono riassunti in tabella 1, dove si può notare una diminuzione dell'ordine di reazione di CO con l'aumentare nel numero di cicli ALD con TiO₂. Tale andamento è in linea con la diminuzione graduale dei siti sottocoordinati esposti di Au. Questo può essere confermato dall'esperimento di riflettanza diffusiva nell'IR (DRIFTS) di chemisorbimento di CO di ognuno dei tre catalizzatori xc-Au/TiO₂-S, xc-Au/TiO₂-M e xc-Au/TiO₂-L che viene riassunto, in Figura 4, come un grafico delle aree dei picchi di CO normalizzate ad Au/TiO₂-S dei tre catalizzatori.

samples	reaction orders	
	CO	O ₂
Au/TiO ₂ -S	0.40 ± 0.01	0.20 ± 0.01
10c-Au/TiO ₂ -S	0.32 ± 0.02	0.35 ± 0.02
20c-Au/TiO ₂ -S	0.07 ± 0.02	0.34 ± 0.04
50c-Au/TiO ₂ -S	0 ± 0.02	0.17 ± 0.02

Tabella 1. Studio cinetico dell'ordine di reazione di CO e O₂ su TiO₂ ricoperto con catalizzatore Au/TiO₂ con differenti cicli di ALD di TiO₂.

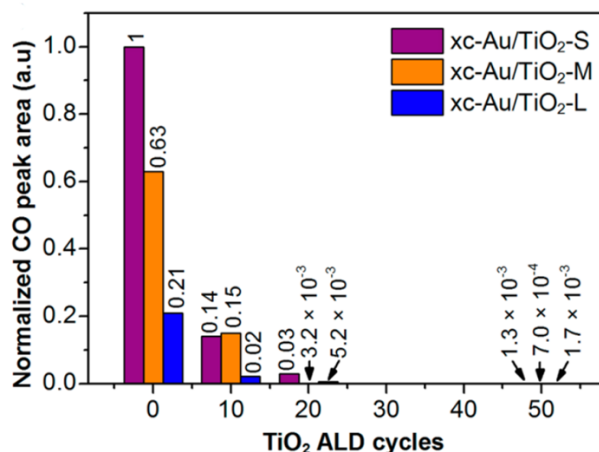


Figura 4. Aree dei picchi di CO normalizzate di xc-Au/TiO₂-S, xc-Au/TiO₂-M e xc-Au/TiO₂-L sul catalizzatore non ricoperto Au/TiO₂-S.

Infatti, l'intensità del picco di CO diminuisce di 3 ordini di grandezza dopo 50 cicli di ALD con TiO₂, così come diminuisce il numero di siti sottocoordinati esposti.

Infine, è stata studiata la relazione tra il numero di siti sottocoordinati esposti di Au con l'attività, calcolando inizialmente questi siti su un campione di Au-TiO₂-S non ricoperto. Poi la popolazione dei siti sottocoordinati esposti di Au è stata normalizzata in accordo con l'intensità normalizzata dei picchi di CO, come in Figura 4.

Ne risulta il grafico in Figura 5, dove si osserva l'andamento della conversione in funzione del numero normalizzato di siti sottocoordinati di Au.

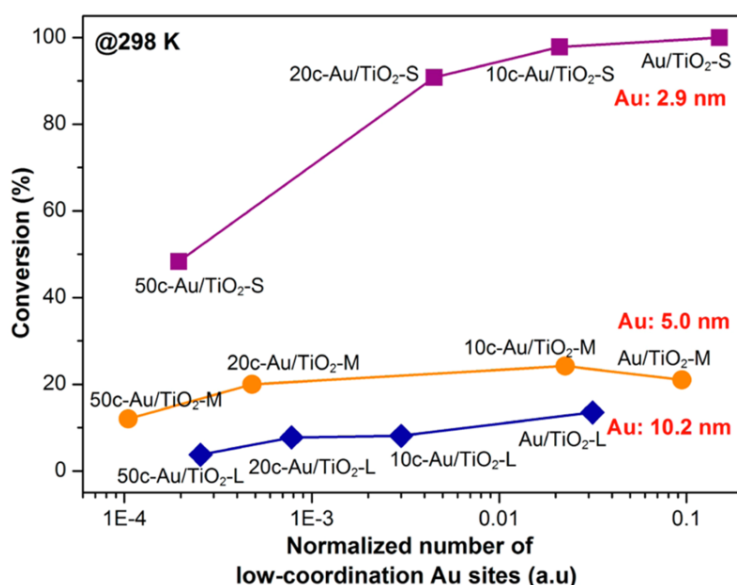


Figura 5. Conversione di CO in funzione del numero di siti sottocoordinati normalizzati.

Dalla Figura 5 emerge che la conversione di CO di 50c-Au/TiO₂-S, pari a 47%, è maggiore rispetto quella di Au/TiO₂-M (22%) e Au/TiO₂-L (13%) non ricoperti, sebbene il numero di

siti sottocoordinati di Au di 50c-Au/TiO₂-S sia almeno 3 ordini di grandezza più piccolo di questi ultimi due campioni. Questo ci suggerisce che nella reazione di ossidazione di CO, l'effetto delle dimensioni delle particelle non è dovuto ai cambiamenti legati alle dimensioni nel numero di siti di Au sottocoordinati. Certamente però la variazione legata alle dimensioni della lunghezza dei siti perimetrali gioca un ruolo importante nell'effetto delle dimensioni delle AuNPs ⁴.

2.3 Effetto dell'irradiazione laser su un nanocatalizzatore di AuNPs/Fe₂O₃ ⁵

Un modo per sfruttare le proprietà delle nanoparticelle di oro nell'ossidazione del CO a CO₂ è l'impiego delle sue ottime caratteristiche di migliorare l'attività catalitica grazie a fenomeni di risonanza plasmonica di superficie. Di seguito verrà descritto un metodo per migliorare l'attività catalitica sfruttando l'accoppiamento di nanoparticelle plasmoniche con un ossido metallico fortemente catalitico, il Fe₂O₃.

Gli ossidi metallici risultano molto utili come fotocatalizzatori per applicazioni come l'ossidazione di inquinanti, nel caso in esame CO. Come riportato precedentemente, disperdendo su questi ossidi nanoparticelle di Au, con dimensioni di 2-5 nm, si ottiene un nanocatalizzatore con grande attività catalitica, che risulta essere molto maggiore rispetto all'attività del solo ossido metallico o delle sole nanoparticelle di Au.

Questo è illustrato in Figura 5, dove si nota che attraverso un esperimento di irradiazione laser di AuNPs/Fe₂O₃ in presenza di CO e O₂, si ha un repentino aumento della concentrazione di CO₂. Al contrario, quando l'irradiazione colpisce una regione con solo AuNPs senza Fe₂O₃ o con solo Fe₂O₃ senza AuNPs, la produzione di CO₂ non si osserva. Si può quindi affermare che la reazione fa affidamento principalmente all'interazione tra le AuNPs e Fe₂O₃.

Per monitorare i prodotti di queste reazioni si usa uno spettrometro di massa a quadrupolo (QMS) che deve effettuare le misure del segnale di CO₂, in pA, in un punto preciso dove avviene l'irradiazione laser. Per determinare l'incremento dell'attività catalitica, si compara la velocità di reazione di ossidazione di CO sotto due diverse condizioni: irradiazione laser e riscaldamento uniforme.

È stato quantificato l'incremento dell'attività catalitica dovuto alla plasmonica comparando la velocità di produzione di CO₂ del sistema AuNPs/Fe₂O₃ con irradiazione laser e quella sotto riscaldamento uniforme. Come si può osservare in Figura 6, la catalisi indotta da laser è più efficiente di quella ottenuta sotto riscaldamento uniforme, indicativamente di 2-

3 ordini di grandezza. Infatti, si nota che il segnale di CO₂ è maggiore per quanto riguarda l'esperimento con la radiazione laser.

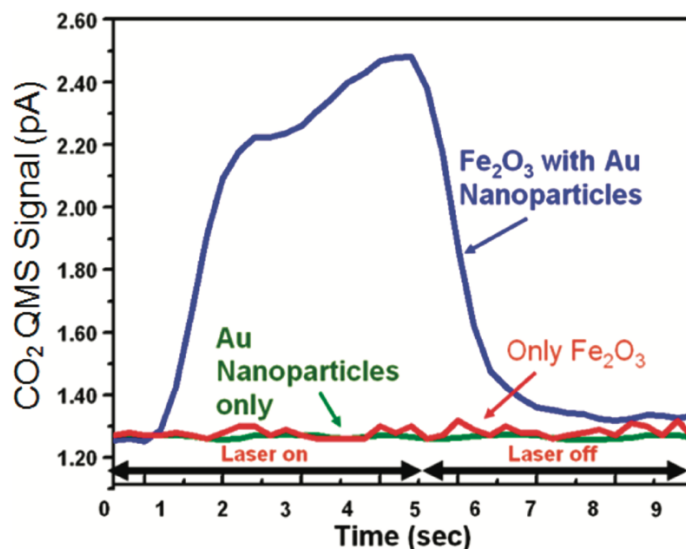


Figura 5. Segnale massa-spettrometrico di CO₂ in una reazione di 5 s indotta da laser, su vari substrati catalitici.

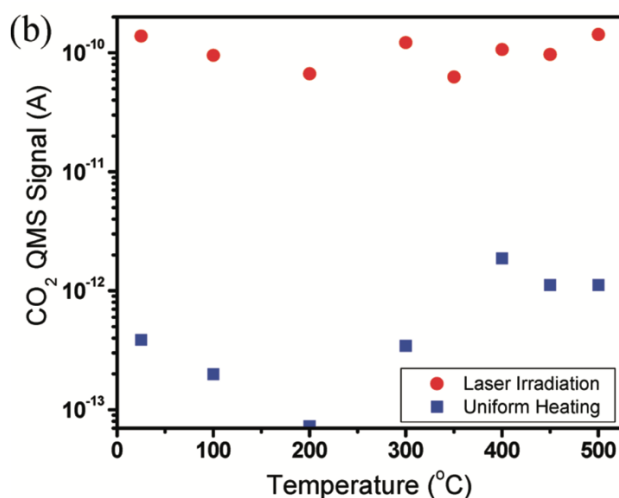
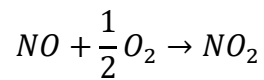


Figura 6. Confronto tra segnale di CO₂ medio dato da QMS per irradiazione laser e riscaldamento uniforme.

3. Rimozione degli NO_x dall'aria ⁶

Quando si parla di NO_x si fa riferimento agli ossidi dell'azoto II e IV che sono considerati nocivi per l'uomo e per l'ambiente.

Il processo generale di formazione di questi ossidi di azoto prevede che dalla combustione si formi inizialmente NO; successivamente questo reagisce con l'ossigeno nell'aria e si forma NO₂ secondo la reazione:



In questo elaborato di tesi sono proposti tre metodi per la rimozione degli NO_x dall'aria tramite metodi fotocatalitici. Questi sono: riduzione catalitica fotoselettiva, foto-decomposizione e foto-ossidazione.

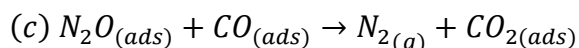
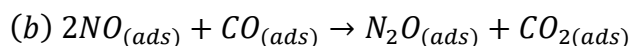
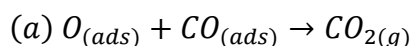
La riduzione catalitica fotoselettiva e la foto-decomposizione sono dei metodi che coinvolgono la riduzione degli NO_x a N₂, un gas inerte e molto meno velenoso. La foto-ossidazione prevede l'ossidazione degli NO_x ad acido nitrico HNO₃, con successiva necessità di rimozione dell'acido sulla superficie del fotocatalizzatore.

3.1 Riduzione Catalitica Fotoselettiva (Foto-SCR) ⁶

Il processo di rimozione degli NO_x qui riportato consiste nella loro riduzione tramite una reazione che avviene sulla superficie di un fotocatalizzatore, in presenza di un agente riducente come NH₃, idrocarburi o CO, sotto irradiazione di luce. Di seguito vengono proposte due alternative di metodi per la riduzione catalitica fotoselettiva.

3.1.1 Foto-SCR in presenza di idrocarburi o CO

Per la riduzione catalitica fotoselettiva di CO si può pensare ad un meccanismo nel quale le principali reazioni che avvengono sulla superficie del catalizzatore sono:



La reazione (c), che comporta la formazione di N_{2(g)}, è la reazione desiderata.

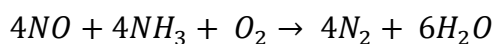
Il meccanismo di foto-SCR con idrocarburi invece non è ancora chiaro ⁶.

Sono stati studiati vari catalizzatori per la riduzione degli NO_x in presenza di CO o idrocarburi. In linea generale in origine si studia un possibile catalizzatore e successivamente lo si ottimizza cercando di migliorarne l'efficienza verso N₂. Uno di questi è un catalizzatore a base di Degussa P25 (TiO₂ puro sottoforma di nanopolvere) caricato con Ag in presenza di CO, che è in grado di raggiungere una selettività per N₂ del 100%¹⁶.

Un altro catalizzatore che presenta una buona attività è composto da un fotocatalizzatore di vanadio sililicalite-1 in presenza di propano e sotto irradiazione UV ¹⁷.

3.1.2 Foto-SCR in presenza di NH₃

La principale reazione di riduzione fotocatalitica degli NO_x in presenza di NH₃ è la seguente:

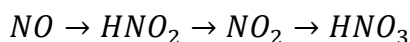


L'ossigeno non deve però eccedere nelle quantità, infatti questo comporterebbe: una diminuzione nella selettività verso N₂, con formazione eventuale di prodotti indesiderati come N₂O; il rischio di ossidare NH₃ a NO o NO₂ ⁶.

Per quanto riguarda i fotocatalizzatori, inizialmente ne viene usato uno a base di TiO₂. Successivamente uno studio ha evidenziato che l'uso di ossido di W (WO₃) come materiale di supporto della TiO₂, con composizione 1% WO₃/TiO₂, contribuisce ad avere sia un'alta attività, con conversione di NO al 92%, sia un'alta selettività, del 99% ^{18,19}.

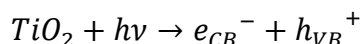
3.2 Foto-ossidazione

La foto-ossidazione è un processo nel quale NO viene trasformato in acido nitrico HNO₃ con fotocatalizzatori ⁶. Il meccanismo per un fotocatalizzatore semplice di TiO₂ prevede la formazione di specie intermedie HNO₂ e NO₂, come illustrato nel seguente schema:

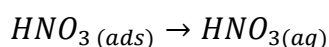


In questo processo, grazie alla elevata presenza di ossigeno nell'atmosfera, NO viene convertito a NO₂ e successivamente si ha la formazione di HNO₃. L'acido nitrico formato saturerà la superficie del fotocatalizzatore, che necessiterà di essere rigenerato.

Un meccanismo per questa foto-ossidazione prevede la seguente reazione iniziale:



Successivamente le buche (h⁺) e gli elettroni (e⁻) reagiranno con H₂O, O₂, OH⁻ adsorbiti sulla superficie del catalizzatore per ottenere dei radicali attivi come idrossidi radicalici e ossigeno radicale. Questi radicali potranno reagire con HNO₂, NO, NO₂ per dare HNO₃ ⁶. L'HNO₃ che si forma sulla superficie del catalizzatore può essere rimosso tramite un trattamento in acqua, secondo la seguente reazione²⁰:



Possiamo affermare che molti studi sui fotocatalizzatori hanno come scopo principale il miglioramento degli stessi per avere una maggiore efficienza catalitica.

Per fare questo spesso è usato come fotocatalizzatore di riferimento TiO_2 , che viene successivamente modificato. Ad esempio, caricando TiO_2 con Pd, si osserva un miglioramento dell'attività catalitica del 72% e diminuzione della disattivazione del catalizzatore rispetto a P25 (TiO_2 commerciale) ²¹⁻²³.

È utile riuscire a ottenere un miglioramento della risposta alla luce visibile del fotocatalizzatore usato per la rimozione di NO_x . Per farlo, si può dopare TiO_2 con azoto. Per ottenere un fotocatalizzatore dopato con N molto attivo si applica un doping mecanochimico, cioè una macinazione a sfere ad alta energia, usando l'esametilentetrammina (HMT) o altri composti come precursori. Nel grafico in Figura 7 è illustrata la relazione tra il contenuto di N e l'attività del fotocatalizzatore, usando vari tipi di precursori di N ⁶.

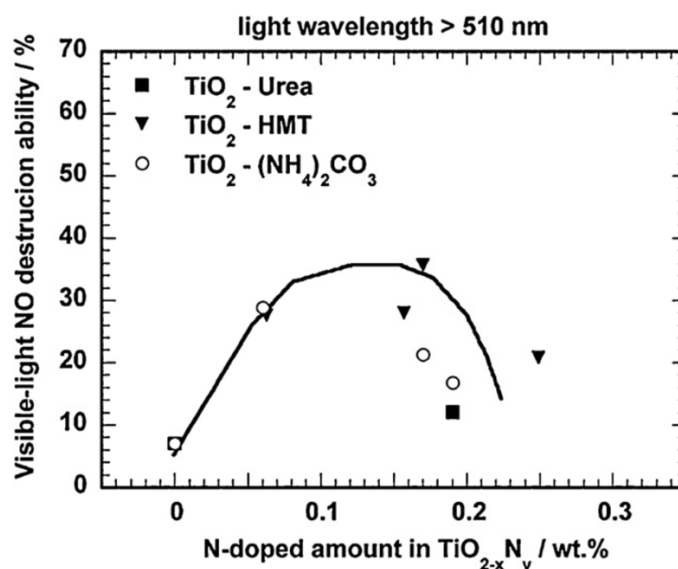
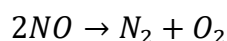


Figura 7. Relazione tra contenuto di N e attività fotocatalitica alla luce visibile per una lunghezza d'onda >510 nm. I campioni sono stati preparati con, rispettivamente, urea (■), HMT (▼) e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (○).

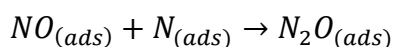
3.3 Foto-decomposizione

La foto-decomposizione degli NO_x si basa su una reazione di riduzione che avviene sulla superficie del fotocatalizzatore, secondo il seguente schema:

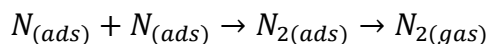


I catalizzatori sviluppati per questo processo devono garantire una alta selettività e attività verso la produzione di N_2 ⁶.

Il possibile meccanismo per la decomposizione degli NO_x, usando come fotocatalizzatore TiO₂ (P25), prevede che la reazione predominante sia la seguente, ovvero la produzione di N₂O ²⁴:



L'azoto si può formare invece dalla seguente reazione:



NO può inoltre essere trasformato in N₂O o NO₂ in base alle condizioni di reazione come pressione, tipo di fotocatalizzatore e lunghezza d'onda della luce incidente.

Si osserva anche una forte dipendenza da parte del numero di coordinazione di ossidi del titanio, come TiO₂, con selettività verso N₂ ^{25,26}.

TiO₂ supportato sugli altri ossidi forma due tipi di siti, uno tetraedrico, prevalente nei campioni preparati tramite un processo di scambio ionico; uno ottaedrico, prevalente nei campioni preparati per impregnazione.

Come mostrato in Figura 8, un'alta selettività di TiO₂ verso la formazione di N₂ si osserva per bassi numeri di coordinazione ⁶.

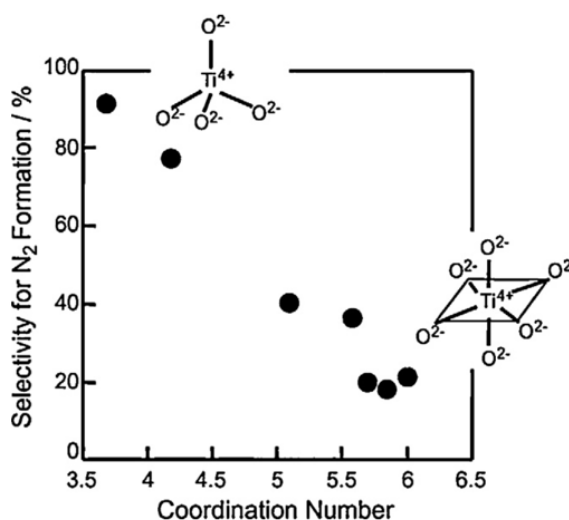


Figura 8. Relazione tra numero di coordinazione di ossido di Ti e selettività verso N₂.

4. Rimozione di mercurio dall'aria ^{1,7}

Il mercurio è un elemento molto tossico che necessita di essere rimosso in modo più efficiente possibile dall'aria. Per fare ciò, i metodi più efficaci per il suo abbattimento risultano essere quelli che comportano la sua ossidazione catalitica a causa della bassa solubilità in acqua.

In questi processi di ossidazione, il mercurio si troverà sottoforma di Hg^{2+} che verrà catturato da altre specie per essere rimosso. Il mercurio ossidato lo si può trovare come HgCl_2 , dato che HCl è una specie che svolge un ruolo importante nell'ossidazione del mercurio. Anche altri alogeni possono ossidare Hg^0 a Hg^{2+} , soprattutto lo iodio, che è l'ossidante più efficiente.

4.1 Uso di un catalizzatore Ag-modificato (AgI-TiO_2) per l'ossidazione catalitica di Hg^0 ⁷

L'argento è noto essere un elemento catalitico attivo e può essere impiegato anche per l'ossidazione catalitica di Hg^0 . Si può pensare che una combinazione di argento e iodio possa aumentare l'efficienza dell'ossidazione del mercurio elementare Hg^0 .

Infatti, AgI è un noto catalizzatore molto impiegato ma è instabile perché può decomporsi se sottoposto a luce. Per superare questo ostacolo, si può cercare di aumentare la sua stabilità ponendolo su un supporto semiconduttore come TiO_2 . In seguito, viene analizzata l'efficienza dell'ossidazione di Hg^0 di un catalizzatore di questo tipo, in presenza di basse concentrazioni di HCl .

4.1.1 Comparazione di vari catalizzatori per rimozione di Hg^0 e studio dell'influenza di vari parametri sull'efficienza catalitica ⁷

È stata fatta una comparazione tra vari catalizzatori per l'ossidazione catalitica di Hg^0 , a 350°C . Da notare che i catalizzatori KI-TiO_2 , AgI-TiO_2 e Ag-AgI-TiO_2 sono stati chiamati rispettivamente come KI-Ti , AgI-Ti e Ag-AgI-Ti e la differenza tra AgI-TiO_2 e Ag-AgI-TiO_2 è che in quest'ultimo l'argento è stechiometricamente prevalente rispetto allo iodio.

I catalizzatori confrontati sono KI-Ti , AgI-Ti , $\text{Ag}(1\%)\text{-AgI-AgTiO}_2$, $\text{Ag}(2\%)\text{-AgI-AgTiO}_2$, $\text{Ag}(5\%)\text{-AgI-AgTiO}_2$, $\text{Ag}(1\%)\text{-AgCl-AgTiO}_2$ e $\text{Ag}(1\%)\text{-AgBr-AgTiO}_2$.

Come si nota in Figura 9, la più alta efficienza per l'ossidazione di Hg^0 è raggiunta dal catalizzatore composto da $\text{Ag}(2\%)\text{-AgI-AgTiO}_2$, dove la percentuale sta ad indicare il rapporto molare tra Ag e TiO_2 . È inoltre possibile osservare la maggiore efficienza del catalizzatore AgI-Ti rispetto a KI-Ti . Questo è dovuto al fatto che in presenza del catalizzatore con Ag , dopo il passaggio di HCl , si osservano più specie attive in grado di ossidare Hg^0 . In ogni caso però, con il passare del tempo, l'efficienza verso l'ossidazione tende a diminuire per AgI-Ti , una conferma del fatto che questo catalizzatore è instabile.

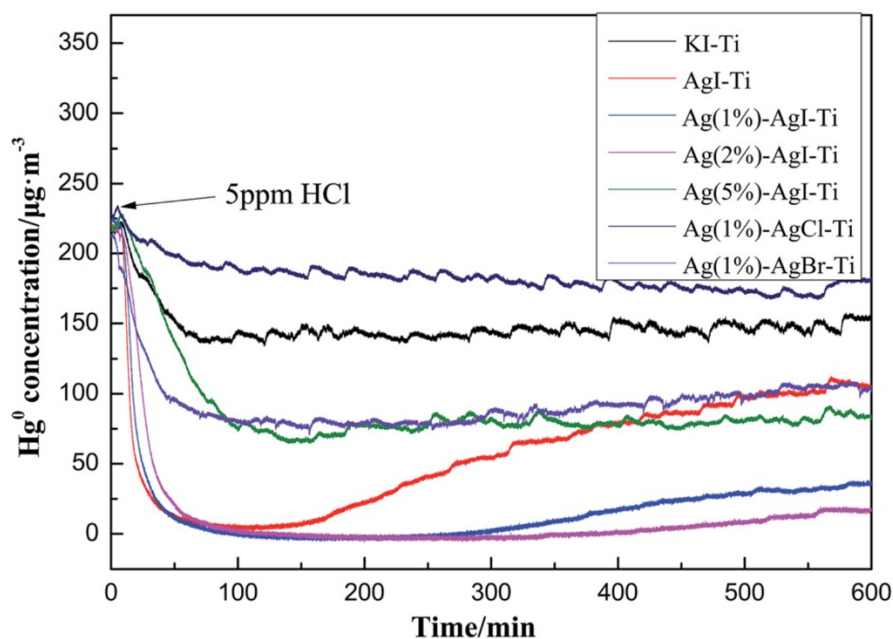


Figura 9. Comparazione dell'efficienza di vari catalizzatori per l'ossidazione di Hg^0 a $350^\circ C$.

Quando Ag è presente in eccesso rispetto allo iodio nel catalizzatore, il periodo di stabilità del sistema viene prolungato, come si dimostra in Figura 9. Inoltre, per il catalizzatore $Ag(2\%)-AgI-AgTiO_2$ l'efficienza rimane sopra al 90% anche dopo 9 h, indice del fatto che questo catalizzatore è ad alta efficienza e stabilità per l'ossidazione del mercurio elementare.

È inoltre utile capire a quale temperatura si possa ottenere un'alta efficienza catalitica e capire se alcuni fattori possano influenzarla. In un esperimento effettuato a varie temperature, è stato fatto passare un flusso di HCl a concentrazione pari a 5 ppm sul catalizzatore $Ag(2\%)-AgI-AgTiO_2$. In Figura 10 si evidenzia che ad alte temperature l'efficienza dell'ossidazione di Hg^0 è elevata e nello specifico sopra i $350^\circ C$ si raggiunge il 100%.

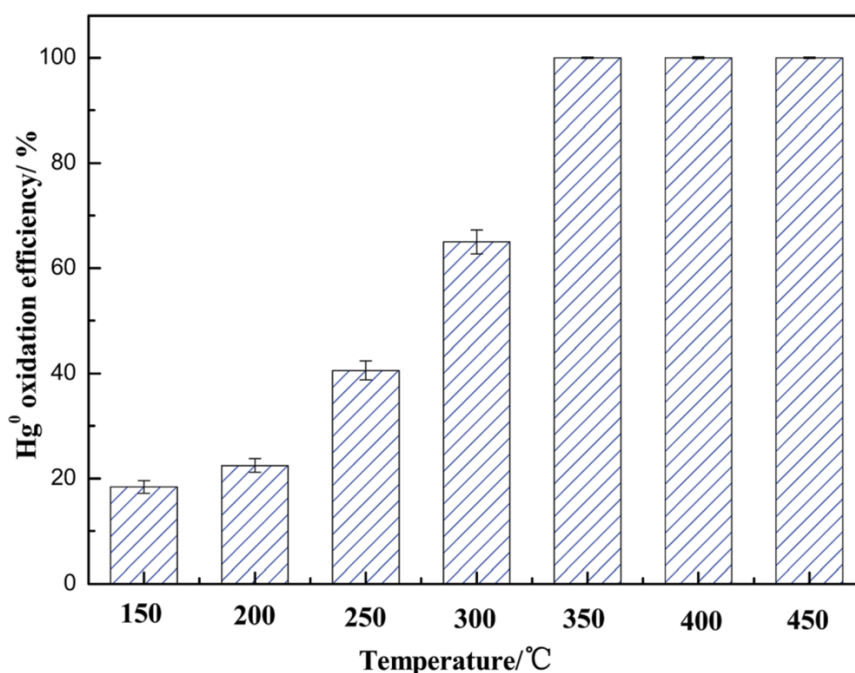


Figura 10. Efficienza per l'ossidazione di Hg⁰ a varie temperature del catalizzatore Ag(2%)-AgI-AgTiO₂ dopo il passaggio di 5ppm di HCl.

4.1.2 Determinazione dei prodotti dell'ossidazione di Hg⁰ ⁷

Infine, per determinare i prodotti della reazione di ossidazione del mercurio elementare, disciolti in acqua ultrapura, è stata fatta una cromatografia ionica. Si osserva in Figura 11 la comparazione tra il cromatogramma ionico dei prodotti di reazione e quello di un campione standard: l'unico picco caratteristico nei prodotti di reazione (Figura 11b) è quello del Cl⁻, in riferimento al cromatogramma dello standard in Figura 11a.

Questo picco caratteristico di Cl⁻ è indice del fatto che non si forma HgI₂ nei prodotti, ma il prodotto che si ottiene è HgCl₂. Un possibile meccanismo di formazione di questo prodotto può essere il seguente: inizialmente lo iodio attivo reagisce con Hg⁰ per dare un intermedio Hg-I* e successivamente il cloro attivo converte quest'ultimo a HgCl₂. Questo è spiegato perché il cloro reagisce in modo più competitivo dello iodio nella formazione del legame con il mercurio ossidato per il più alto potenziale redox del Cl₂ rispetto a I₂; inoltre, lo iodio attivo può reagire con Ag formando AgI, che contribuisce alla stabilità dello iodio e alla stabilità del catalizzatore Ag(2%)-AgI-AgTiO₂.

In conclusione possiamo affermare che i prodotti principali della reazione di ossidazione di Hg⁰ sono HgCl₂ e AgI, dove quest'ultimo funge da accelerante per l'ossidazione su Ag(2%)-AgI-AgTiO₂ e mantiene la stabilità di questo catalizzatore.

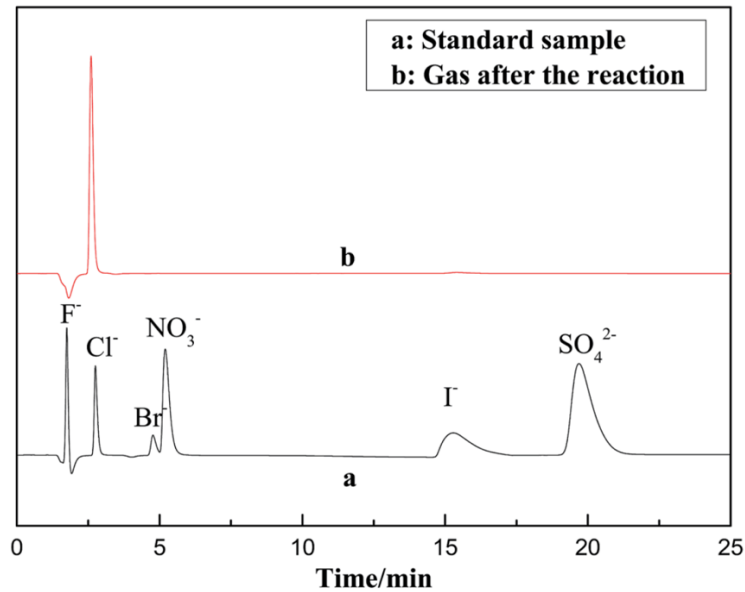


Figura 11. Cromatogramma ionico di (a) un campione standard e (b) prodotti di reazione di ossidazione di Hg⁰.

4.2 Fotocatalizzatori a base di Ag/AgBr-Ag₂CO₃ per l'ossidazione catalitica di Hg⁰⁸

È stato studiato un metodo per la rimozione del mercurio elementare basato su dei fotocatalizzatori che sono in grado di produrre radicali liberi altamente ossidanti sotto irradiazione di luce visibile. Questa tecnica di rimozione di Hg⁰ è promettente perché si può sfruttare l'ampia regione visibile della luce solare per promuovere l'azione catalitica. Tra questi fotocatalizzatori, Ag₂CO₃ fornisce ottime prestazioni per una ossidazione fotocatalitica guidata dalla luce visibile.

Spesso però Ag₂CO₃ viene modificato con l'introduzione di alogenuri, bromuri su tutti, per renderlo più stabile.

4.2.1 Caratterizzazione del fotocatalizzatore e test sull'attività fotocatalitica⁸

È stato studiato che una modifica del catalizzatore con l'aggiunta di bromuro d'argento AgBr e nanoparticelle di Ag fa aumentare l'attività fotocatalitica del catalizzatore. Questo può essere spiegato dall'effetto SPR delle nanoparticelle di Ag introdotte. Consideriamo un fotocatalizzatore ibrido modificato, avente la forma Ag/AgBr(X)-Ag₂CO₃, dove X corrisponde al rapporto molare AgBr/Ag₂CO₃. Come si mostra in Figura 12, con una spettroscopia in riflettanza (DRS) UV-Vis è stato possibile dimostrare che nella regione del visibile questo fotocatalizzatore modificato ha un assorbimento maggiore rispetto ad altri come Ag/AgBr e Ag/Ag₂CO₃. Si osserva infatti che nella regione compresa tra 450nm e 600nm è presente un grande assorbimento da parte dell'ibrido Ag/AgBr(0.7)-Ag₂CO₃

rispetto agli altri due catalizzatori, indice anche di una maggiore formazione di AgNPs in questo ibrido.

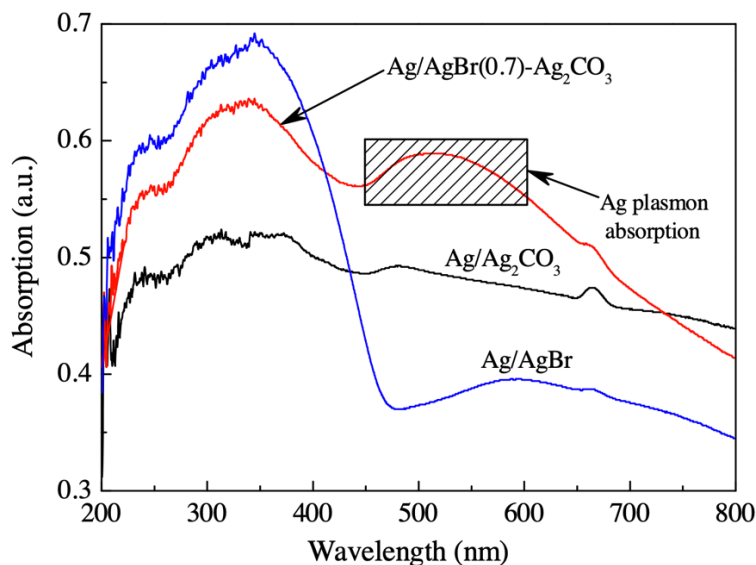


Figura 12. Spettro UV-Vis DRS dei catalizzatori Ag/AgBr(0.7)-Ag₂CO₃, Ag/AgBr e Ag/Ag₂CO₃.

È stato sperimentalmente dimostrato che il fotocatalizzatore Ag/AgBr(0.7)-Ag₂CO₃ è quello con la più alta attività fotocatalitica, circa del 93%.

Per dimostrarlo è stato svolto un esperimento dove sono stati confrontati vari catalizzatori come Ag₂CO₃, Ag/Ag₂CO₃ e alcuni ibridi con la forma Ag/AgBr(X)-Ag₂CO₃ dove X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9. L'esperimento è stato svolto simulando una sistema di scarico fumi contenente O₂, CO₂ e N₂.

Come si nota in Figura 13 i catalizzatori più performanti risultano essere quelli ibridi: nello specifico, il fotocatalizzatore con la più alta efficienza per la rimozione di Hg⁰ è Ag/AgBr(0.7)-Ag₂CO₃. Si evidenzia che con l'aumento del contenuto di AgBr, aumenta l'efficienza della rimozione, ma fino a X=0.7, per poi decrescere con X=0.9.

Ancora una volta possiamo attribuire questa maggiore efficienza di rimozione alla presenza della SPR delle nanoparticelle di Ag.

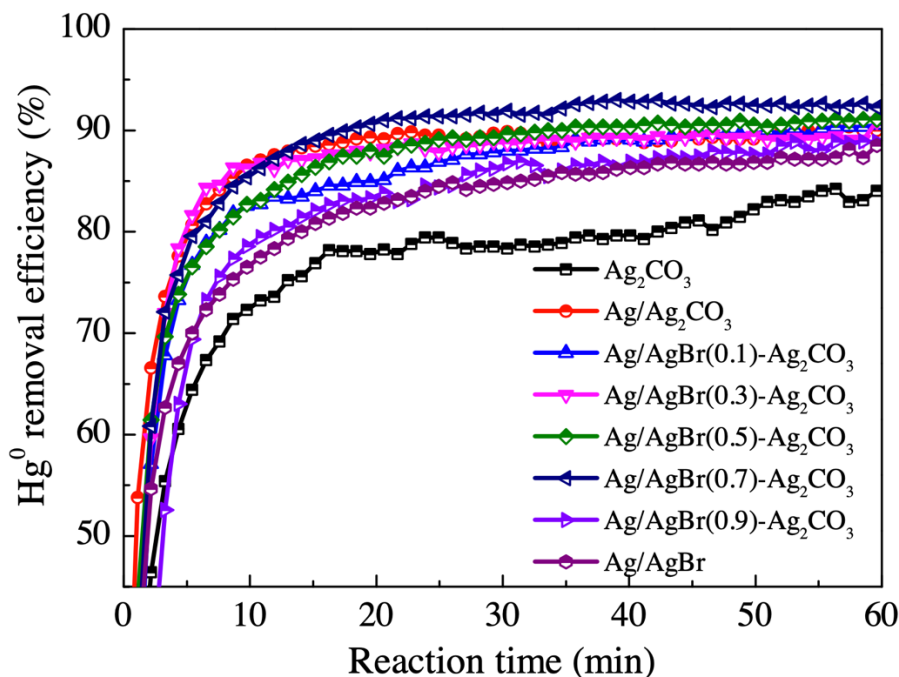


Figura 13. Effetto del contenuto di AgBr sull'efficienza di rimozione di Hg⁰ in un processo simulato di scarico fumi.

4.2.2 Effetto dell'irradiazione FSL (Full Spectrum Light) ⁸

Tramite un test si è definita l'importanza della luce visibile per avere un'alta efficienza di rimozione di Hg⁰. Come si evince dalla Figura 14, si ottengono scarsi risultati impiegando solo l'irradiazione FSL, senza catalizzatore. Quando invece si combina l'irradiazione FSL con il fotocatalizzatore Ag/AgBr(0.7)-Ag₂CO₃, l'efficienza della rimozione di Hg⁰ sale al 93%.

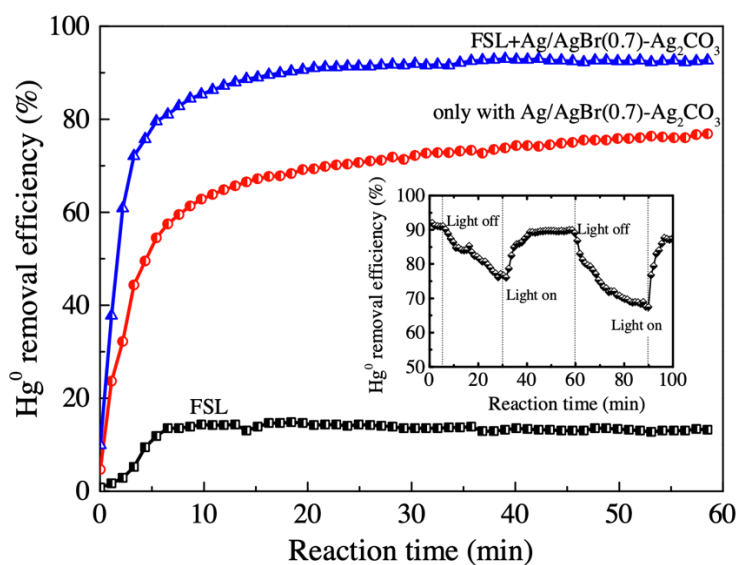
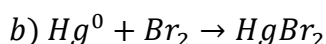
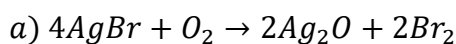


Figura 14. Effetto dell'irradiazione FSL sull'efficienza della rimozione di Hg⁰.

Inoltre, sempre in Figura 14, si nota che spegnendo l'irradiazione FSL l'efficienza cala fino al 70% e riaccendendola risale velocemente a livelli alti. Questo ci dà un'ulteriore conferma della necessità di impiego della luce in combinazione con un fotocatalizzatore per la rimozione di mercurio elementare.

In conclusione, si riporta il possibile meccanismo di reazione per la formazione del prodotto contenente Hg^{2+} :



Il prodotto $HgCl_2$ si può formare anche in assenza di irradiazione FSL, dato che in Figura 15 si osserva in ogni caso la formazione di Hg^{2+} in mancanza di FSL (linea rossa).

5. Conclusioni

Nel presente elaborato di tesi sono stati illustrati i principali metodi per la rimozione di inquinanti inorganici dall'aria come CO, NO_x e Hg.

Per la rimozione del CO il metodo principale consiste nella sua ossidazione a CO₂. A tal proposito sono stati presentati alcuni nanocatalizzatori a base di AuNPs supportati su diversi ossidi di metalli che aumentano l'attività catalitica di questa reazione di ossidazione. Nello specifico sono stati esplorati vari parametri che possono influire sull'attività dei catalizzatori come l'effetto delle dimensioni delle AuNPs, il metodo di preparazione, il tipo di supporto e l'effetto dell'irradiazione laser.

Per la rimozione degli NO_x sono stati valutati tre possibili modi, tra cui l'ossidazione a HNO₃ con la foto-ossidazione e la riduzione a N₂ con la foto-SCR e la foto-decomposizione. La foto-ossidazione e la foto-decomposizione funzionano meglio rispetto alla foto-SCR, ma allo stesso tempo la foto-SCR è un processo desiderabile perché produce N₂ inerte, rispetto alla foto-ossidazione che produce HNO₃, più complesso da rimuovere alla fine del ciclo di ossidazione.

Per la rimozione di Hg sono stati proposti due metodi che si basano sull'ossidazione di Hg⁰ per formare dei prodotti alogenati come HgCl₂ e HgBr₂, molto meno tossici rispetto al mercurio elementare. Sono stati inoltre illustrati degli efficienti catalizzatori per l'ossidazione di Hg⁰ e sono stati studiati vari parametri che influiscono sull'efficienza catalitica di essi.

Quanto riportato indica che l'uso di nanomateriali a base di nanoparticelle plasmoniche e/o di ossidi di metalli di transizione sono dei sistemi molto promettenti per sviluppare delle soluzioni adatte a rimuovere gli inquinanti inorganici dall'aria.

Bibliografia

1. Wang, D. *et al.* Plasmonic-based nanomaterials for environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental* **237**, 721–741 (2018).
2. Brongersma, M. L. & Shalae, V. M. The case for plasmonics. *Science (1979)* **328**, 440–441 (2010).
3. Carrettin, S., Concepción, P., Corma, A., López Nieto, J. M. & Puentes, V. F. Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders of Magnitude. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2538–2540 (2004).
4. Yao, Q., Wang, C., Wang, H., Yan, H. & Lu, J. Revisiting the Au particle size effect on TiO₂-coated Au/TiO₂ catalysts in CO oxidation reaction. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 9174–9183 (2016).
5. Hung, W. H., Aykol, M., Valley, D., Hou, W. & Cronin, S. B. Plasmon resonant enhancement of carbon monoxide catalysis. *Nano Letters* **10**, 1314–1318 (2010).
6. Lasek, J., Yu, Y. H. & Wu, J. C. S. Removal of NO_x by photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **14**, 29–52 (2013).
7. Zhao, S. *et al.* Ag-modified AgI-TiO₂ as an excellent and durable catalyst for catalytic oxidation of elemental mercury. (2015) doi:10.1039/c5ra00838g.
8. Zhang, A. *et al.* Facile synthesis of ternary Ag/AgBr-Ag₂CO₃ hybrids with enhanced photocatalytic removal of elemental mercury driven by visible light. *Journal of Hazardous Materials* **314**, 78–87 (2016).
9. Liu, W. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity. *Journal of Catalysis* **153**, 304–316 (1995).
10. Bera, P. & Hegde, M. S. Characterization and Catalytic Properties of Combustion Synthesized Au/CeO₂ Catalyst. *Catalysis Letters* **79**, 75–81 (2002).
11. Harris, P. M. Calendar. *Gold Bulletin* **36**, n1–n1 (2003).
12. Haruta, M. *et al.* Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄. *Journal of Catalysis* **144**, 175–192 (1993).
13. Overbury, S. H., Schwartz, V., Mullins, D. R., Yan, W. & Dai, S. Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/TiO₂. *Journal of Catalysis* **241**, 56–65 (2006).

14. Lopez, N. *et al.* On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis* **223**, 232–235 (2004).
15. Valden, M., Lai, X. & Goodman, D. W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science (1979)* **281**, 1647–1650 (1998).
16. Bowering, N., Croston, D., Harrison, P. G. & Walker, G. S. Silver modified degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide. *International Journal of Photoenergy* **2007**, (2007).
17. Matsuoka, M., Higashimoto, S., Yamashita, H. & Anpo, M. In-situ investigations of the photocatalytic reaction of no with propane on the vanadium silicalite-1 catalyst. *Research on Chemical Intermediates 2000 26:1* **26**, 85–92 (2000).
18. Yamazoe, S. *et al.* Promotion effect of tungsten oxide on photo-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ over TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **83**, 123–130 (2008).
19. Yamazoe, S., Masutani, Y., Shishido, T. & Tanaka, T. Metal oxide promoted TiO₂ catalysts for photo-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Research on Chemical Intermediates 2008 34:5* **34**, 487–494 (2008).
20. Dalton, J. S. *et al.* Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. *Environmental Pollution* **120**, 415–422 (2002).
21. Sheng, Z., Wu, Z., Liu, Y. & Wang, H. Gas-phase photocatalytic oxidation of NO over palladium modified TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications* **9**, 1941–1944 (2008).
22. Wu, Z. *et al.* Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 542–548 (2009).
23. Wu, Z., Sheng, Z., Wang, H. & Liu, Y. Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide. *Chemosphere* **77**, 264–268 (2009).
24. Bowering, N., Walker, G. S. & Harrison, P. G. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental* **62**, 208–216 (2006).
25. Anpo, M., Kim, T. H. & Matsuoka, M. The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the

decomposition of undesirable molecules—The role of their excited states and reaction mechanisms. *Catalysis Today* **142**, 114–124 (2009).

26. Anpo, M. & Takeuchi, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* **216**, 505–516 (2003).

Ringraziamenti

Vorrei dedicare qualche riga in conclusione della tesi a tutte le persone che mi hanno sostenuto durante questo percorso, dove sono cresciuto personalmente e professionalmente.

Grazie Prof. Fornasa per avermi trasmesso la passione per la chimica.

Grazie Micol, mi hai insegnato tanto, mi hai assicurato, sei stata sempre dalla mia parte nei momenti più bui indicandomi la luce e mi hai mostrato che le cose sono raggiungibili se le vuoi fortemente.

Grazie ai miei fratelli per i momenti di svago e spensieratezza trascorsi assieme.

Grazie ai nonni per tutte le volte che mi hanno donato sicurezza, mi sono stati vicini e per le infinite parole di incoraggiamento.

Grazie a Mamma e Papà che mi hanno sempre sostenuto in qualsiasi situazione e per avermi sopportato nei momenti in cui la strada era tortuosa.

Grazie Baio per aver contribuito a farmi pensare che il percorso universitario fosse la strada per me.

Grazie a tutti coloro che hanno creduto da sempre in me.