



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA
INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

STUDIO DELLA DECOMPOSIZIONE DI
TETRACLOROETILENE E METANOLO ATTIVATA DA
PLASMA NON TERMICO IN ARIA

RELATORE: DOTT.SSA ESTER MAROTTA

CONTRORELATORE: DOTT. VALERIO DI MARCO

LAUREANDO: CREMA CLAUDIA

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Indice

Riassunto	1
-----------------	---

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Inquinamento atmosferico	5
1.2 Composti organici volatili (VOC)	7
1.3 Rimozione di VOC: tecniche tradizionali ed emergenti	9
1.4 Il plasma non termico.....	11
1.4.1 Definizione di plasma.....	11
1.4.2 Produzione di plasmi	12
1.4.3. La scarica corona	13
1.5 Processi chimici nel plasma non termico	15
1.6 Scopo della Tesi.....	17

Capitolo 2: Materiali e metodi

2.1 Apparato strumentale	19
2.1.1 Il reattore e l'alimentazione elettrica	19
2.1.2 La linea di introduzione dei VOC	21
2.2 Strumenti utilizzati per l'analisi.....	22
2.2.1 Analisi gascromatografica.....	22
2.2.2 Analisi FT-IR.....	25
2.2.3 Analisi GC/MS	26
2.2.4 Analisi HPIC.....	27
2.2.5 Analisi spettroscopica	28
2.3 Procedure sperimentali.....	30
2.3.1 Preparazione della miscela gassosa e taratura della linea di introduzione del gas.....	30
2.3.2 Studi di decomposizione dei VOC.....	31
2.4 Materiali	33

Capitolo 3: Risultati

3.1 Decomposizione di VOC	35
3.2 Decomposizione di tetracloroetilene	37
3.2.1 Cinetica di decomposizione in aria secca	37
3.2.2 Effetto della concentrazione iniziale di VOC.....	38
3.2.3 Effetto dell'umidità	44
3.2.4 Studio spettroscopico del radicale ossidrilico	46
3.2.5 Studio dei prodotti di decomposizione.....	51
3.2.6 Formazione di ozono	61
3.3 Studi di decomposizione di metanolo	63
3.3.1 Cinetica di decomposizione in condizioni di aria secca	63
3.3.2 Effetto dell'umidità	64
3.3.3 Studio dei prodotti di decomposizione.....	65
3.4 Decomposizione di una miscela di tetracloroetilene e metanolo	68
3.4.1 Cinetica di decomposizione in aria secca	68
3.4.2 Studio dei prodotti di decomposizione.....	69

Capitolo 4: Discussione e conclusioni

4.1 Decomposizione di tetracloroetilene	73
4.2 Decomposizione di metanolo.....	76
4.3 Decomposizione di una miscela di tetracloroetilene e metanolo	78
4.4 Conclusioni	79

Bibliografia	81
---------------------------	-----------

Riassunto

La Tesi costituisce un contributo allo studio e alla comprensione dei meccanismi di degradazione di inquinanti organici volatili (VOC) attivati da plasma non termico. Le tecnologie al plasma applicate alla depurazione dell'aria sono attualmente in via di forte sviluppo e sono anche già sfruttate in alcuni impianti industriali. I meccanismi di degradazione degli inquinanti però rimangono ancora non sufficientemente caratterizzati, in quanto la molteplicità, sia delle possibili specie presenti nell'aria che delle specie prodotte nel plasma, li rende particolarmente complessi.

In questa Tesi lo studio si è focalizzato su un composto alogenato insaturo, il tetracloroetilene, e un composto ossigenato, il metanolo. Entrambi sono VOC importanti ed abbondanti in atmosfera per il grande impiego che se ne fa nell'industria e in molte altre applicazioni, e costituiscono utili modelli per uno studio meccanicistico delle caratteristiche diverse reattività che presentano nei processi di degradazione ossidativa. I due composti sono stati studiati prima singolarmente e poi in miscela. Lo studio dei singoli VOC è stato eseguito sia in condizioni di aria secca (allo scopo è stata utilizzata una bombola di aria sintetica) che di aria umida con grado di umidità pari al 40%, producendo il plasma tramite l'applicazione di una scarica corona in tensione continua sia in polarità positiva che negativa (DC+ e DC-). I prodotti di decomposizione sono stati identificati tramite analisi FT-IR e GC/MS e i loro andamenti sono stati seguiti in funzione dell'energia, quantitativamente nei casi in cui si disponeva di uno standard per la taratura. Negli esperimenti il flusso di gas è stato mantenuto costante (500 mL/min) e la concentrazione iniziale è stata posta pari a 500 e a 250 ppm, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti dallo studio di un singolo VOC con quelli ottenuti dallo studio della miscela (effettuati con entrambi i VOC alla concentrazione iniziale di 250 ppm). È noto infatti da studi eseguiti precedentemente nel gruppo di ricerca in cui è stata svolta la Tesi e dalla letteratura che l'efficienza del processo di decomposizione è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale di inquinante. Questa relazione è risultata valida nel caso del metanolo; al contrario, nel caso del tetracloroetilene, in polarità positiva non sembra esserci alcun effetto

della concentrazione iniziale, mentre in polarità negativa è stato osservato uno scostamento dal tipico andamento esponenziale, molto accentuato per la concentrazione iniziale di 500 ppm, meno per quella di 250 ppm. In DC- dunque lo studio è stato esteso anche alle concentrazioni iniziali di 100 e 750 ppm ed è stato osservato che, contrariamente a quanto generalmente osservato, l'efficienza della degradazione aumenta all'aumentare della concentrazione.

Gli esperimenti sono stati condotti anche in condizioni di aria umida, sia per valutare l'applicabilità industriale del processo, in quanto l'aria ambiente contiene sempre una certa percentuale di umidità, sia per investigare il ruolo del radicale ossidrilico, che viene prodotto nel plasma in presenza di acqua e in genere considerato la specie ossidante maggiormente coinvolta nella degradazione dei VOC in atmosfera. Per quanto riguarda il tetracloroetilene non è stata riscontrata alcuna differenza significativa rispetto agli esperimenti condotti in aria secca per entrambe le polarità, suggerendo che il tetracloroetilene non reagisca con il radicale ossidrilico. Studi di spettroscopia di emissione ottica (OES) focalizzati sulla banda di emissione del radicale ossidrilico ed eseguiti per entrambe le polarità in condizioni di aria secca e umida, in presenza e in assenza di tetracloroetilene, hanno permesso di integrare le informazioni su tale specie e hanno fornito risultati coerenti con quelli osservati negli studi di decomposizione. Nel caso del metanolo invece è stato osservato un aumento nell'efficienza di decomposizione in presenza di umidità in polarità negativa e una diminuzione in polarità positiva. Per questo composto, dunque, anche l'effetto dell'umidità è analogo a quello osservato precedentemente per gli idrocarburi saturi, per cui si ipotizza che lo stadio iniziale della sua ossidazione sia dovuto prevalentemente a reazione con neutri (O e/o $\cdot OH$) in polarità negativa e a reazione con ioni ($O_2^{+\bullet}$, NO^+ , H_3O^+) in polarità positiva. Al contrario, nel caso del tetracloroetilene, l'ipotesi avanzata prevede che la principale reazione responsabile della sua decomposizione sia quella con il cloro atomico generato dal composto stesso per interazione con gli elettroni del plasma o per scambio di carica dissociativo con $O_2^{+\bullet}$ e $N_2^{+\bullet}$.

Gli studi relativi alla miscela dei due VOC sono stati eseguiti in condizioni di aria secca sia in DC+ che in DC- e hanno mostrato in entrambi i casi un aumento di

efficienza della decomposizione del metanolo e una diminuzione di quella del tetracloroetilene, particolarmente evidente per la polarità negativa. Questo effetto è stato attribuito al coinvolgimento del cloro atomico nella decomposizione di metanolo. La reazione tra metanolo e Cl è infatti più veloce di quelle tra metanolo e O o OH. Inoltre, la competizione del metanolo per il Cl rende conto della diminuzione di efficienza del tetracloroetilene.

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Inquinamento atmosferico

I principali componenti dell'atmosfera sono azoto (N_2 , circa 78%) e ossigeno (O_2 , 21%). Sono tuttavia presenti in minima quantità molti altri componenti, tra cui gas nobili (ad esempio argon, 1%), anidride carbonica (CO_2), attualmente presente in quantità di circa lo 0.03% ma in continuo aumento a causa delle emissioni derivanti prevalentemente dall'utilizzo di combustibili fossili, e altri gas in tracce. Questi ultimi, anche se presenti in quantità dell'ordine dei ppm o ppb, possono modificare le caratteristiche naturali dell'atmosfera, provocando effetti sull'ambiente e sulla salute degli organismi viventi e dell'uomo. Per questo motivo ci si riferisce ad essi come inquinanti.

Le principali problematiche ambientali legate al rilascio di inquinanti sono:

- L'effetto serra, ovvero l'aumento della temperatura globale, causato da quei composti che sono in grado di assorbire e riemettere la radiazione infrarossa solare e terrestre [1].

La capacità di una sostanza di influire sull'effetto serra viene espressa dal potenziale di riscaldamento globale (GWP – Global Warming Potential), definito come il rapporto tra il riscaldamento provocato dalla sostanza in questione e il riscaldamento provocato da una simile massa di anidride carbonica.

- La distruzione dello strato di ozono stratosferico, causata principalmente da composti clorurati e bromurati, i quali danno origine a cloro e bromo atomico che sono coinvolti in cicli catalitici che portano alla decomposizione dell'ozono.

La capacità di una sostanza di influire su questo fenomeno viene espressa dal potenziale di distruzione dell'ozono (ODP – Ozone Depletion Potential), definito come la quantità di ozono distrutta da quella sostanza in relazione a quella distrutta da CFC-11 ($CFCl_3$) [2].

- Lo smog fotochimico, un fenomeno che si verifica nelle grandi città in condizioni particolari ed è caratterizzato dalla produzione di una miscela di

inquinanti secondari, in particolare ozono e PAN (perossiacetilnitrato), derivante principalmente da reazioni tra gli inquinanti prodotti dal traffico veicolare (NO_x , CO e idrocarburi incombusti). Il termine "smog" fotochimico deriva dalla formazione di una foschia bruna dovuta alla presenza di particolato [1].

Gli inquinanti atmosferici derivano sia da emissioni naturali (eruzioni vulcaniche, incendi, processi biologici, ecc.) che antropiche (emissioni industriali, traffico veicolare, riscaldamento domestico, ecc.) e possono essere classificati in primari, se vengono emessi come tali in atmosfera, e secondari, se si formano in atmosfera in seguito a reazioni chimiche fra le sostanze che vi sono presenti. Una volta immessi in atmosfera gli inquinanti sono soggetti a processi di trasporto atmosferico e rimozione, la cui combinazione determina sia il tempo di permanenza che la loro distribuzione in atmosfera. I tipici tempi di trasporto sono 1-2 giorni per oltrepassare lo strato limite (ovvero la parte dell'atmosfera a diretto contatto con la superficie terrestre), da 2 settimane a un mese per la distribuzione attorno a uno degli emisferi, più di un anno per lo scambio interemisferico e 4-6 anni per lo scambio tra troposfera e stratosfera [2].

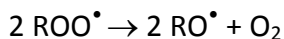
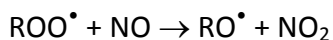
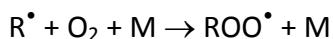
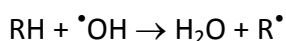
A causa della disomogeneità e della variabilità dei componenti dell'atmosfera risulta quindi molto complesso comprendere i processi chimici che vi hanno luogo. La chimica ambientale, che si occupa di studiare questi processi e di trovare dei metodi per limitare l'emissione degli inquinanti oppure per degradarli in sostanze meno dannose, a seguito della consapevolezza degli effetti provocati dal rilascio degli inquinanti in atmosfera, si è sviluppata enormemente negli ultimi anni e svolge dunque un ruolo molto importante per la tutela dell'ambiente e della salute dell'uomo.

1.2 Composti organici volatili (VOC)

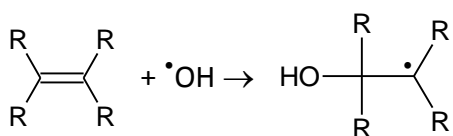
Vengono definiti VOC (composti organici volatili) quei composti organici che presentano una pressione di vapore maggiore di 10 Pa a 25°C, un punto di ebollizione fino a 260°C a pressione atmosferica e al massimo 15 atomi di carbonio. Recentemente è stata introdotta la sigla OVOC per indicare i VOC ossigenati.

Una volta rilasciati in atmosfera i VOC subiscono processi chimici di ossidazione o, se sono in grado di assorbire la radiazione solare, di degradazione fotochimica, che portano alla loro eliminazione dall'atmosfera. Per la maggior parte dei VOC i processi di rimozione sono iniziati dal radicale ossidrilico ($\cdot\text{OH}$), dal cloro atomico, dallo ione nitrato (NO_3^-) e dall'ozono (O_3). Alcuni composti inoltre possono subire processi fisici di deposizione secca o umida. Il tempo di vita di ciascun VOC dipende quindi dalla sua struttura chimica, dalla concentrazione di radicali e dall'intensità della radiazione solare.

Il radicale ossidrilico costituisce il più importante agente di rimozione dei VOC e li degrada principalmente tramite reazioni di estrazione di idrogeno, la cui velocità di reazione generalmente diminuisce al diminuire del numero di atomi di idrogeno del composto. Il prodotto della reazione è un radicale alchilico, il quale può a sua volta reagire con l'ossigeno per dare un radicale alchilperossido.



Nel caso di composti insaturi invece il radicale ossidrilico dà preferenzialmente reazioni di addizione al doppio legame.



Tra i VOC riveste grande interesse la classe dei VOC alogenati. I più diffusi sono etani (ad esempio cloroformio, cloruro di metilene, tetracloruro di carbonio, ecc.) ed eteni (ad esempio tricloroetilene, tetracloroetilene, ecc) e sono impiegati principalmente come solventi, nella pulitura a secco e nello sgrassaggio di metalli. Sono stati invece quasi completamente eliminati i CFC (clorofluorocarburi), composti in cui tutti gli atomi di idrogeno sono sostituiti da atomi di cloro e fluoro. Introdotti negli anni '30 come fluidi refrigeranti, hanno poi avuto una rapida diffusione anche per altri utilizzi (come propellenti di aerosol, negli impianti di condizionamento, come agenti espandenti e solventi per la pulizia), in quanto considerati sicuri a causa della loro non infiammabilità, bassa tossicità e inerzia chimica. Tuttavia, proprio per la loro inerzia chimica, una volta immessi in atmosfera non sono soggetti a reazioni che portino alla loro degradazione e presentano quindi dei tempi di vita molto lunghi, tali da permettere che raggiungano la stratosfera, dove vanno incontro a degradazione fotochimica con conseguente rilascio di atomi di alogeni. Questi, in particolare il cloro atomico, sono responsabili dei cicli catalitici che portano alla distruzione dello strato di ozono stratosferico, indispensabile per la protezione dalla radiazione UV. Negli anni '70 cominciò ad essere chiaro il ruolo dei CFC nella distruzione dello strato di ozono e nel settembre del 1987, sulla base della Convenzione di Vienna del 1985, venne firmato da 24 paesi e dalla CEE il Protocollo di Montreal, entrato poi in vigore nel 1989. Il protocollo prevedeva l'arresto della produzione e del consumo di quei composti che causano la riduzione dello strato di ozono stratosferico (CFC, halon, tetracloruro di carbonio e metilcloroformio) entro il 2000 (2005 per il metilcloroformio). In incontri successivi tenutesi a Londra (1990), Copenhagen (1992), Vienna (1995), Montreal (1997) e Pechino (1999) vennero adottati degli emendamenti rivolti ad accelerare l'eliminazione di queste sostanze [2].

A 25 anni dalla sua firma, il protocollo di Montreal rappresenta uno dei più grandi successi ottenuti in ambito ambientale. Le principali sostanze che riducono lo strato di ozono sono infatti vietate a livello mondiale. Tale divieto è stato introdotto dapprima (1996) nei paesi industrializzati e successivamente (2010) nei paesi in via di sviluppo, ai quali viene fornita assistenza tecnica e finanziaria attraverso il Fondo

multilaterale per l'ozono, istituito nel 1990 e alimentato dai paesi industrializzati. Le misure adottate hanno consentito che lo strato di ozono si stabilizzasse e, se tutti gli stati firmatari proseguiranno negli impegni assunti, esso dovrebbe tornare ai livelli precedenti al 1980 entro la metà del secolo. I successi dovuti al protocollo di Montreal sono stati recentemente celebrati in occasione della 24a Conferenza delle Parti, che si è tenuta a Ginevra dal 12 al 16 novembre 2012 [3].

I CFC sono stati sostituiti dagli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC), i quali, contenendo almeno un legame carbonio-idrogeno, possono reagire in troposfera con il radicale ossidrile via estrazione di idrogeno con produzione del radicale alcossido, che a sua volta può formare il corrispondente radicale perossido. Il tempo di vita di questi composti è quindi molto minore di quello dei CFC, ma comunque sufficiente per permettere che quantità piccole, ma significative, possano raggiungere la stratosfera. L'utilizzo degli HFC come sostituti è preferibile in quanto, non contenendo atomi di cloro, non hanno alcun effetto sulla distruzione dello strato di ozono. Questi composti tuttavia sono degli importanti gas serra e il loro utilizzo è regolamentato dal protocollo di Kyoto [2].

1.3 Rimozione di VOC: tecniche tradizionali ed emergenti

Visti gli effetti del rilascio di VOC in atmosfera e le conseguenti leggi per limitarne le emissioni risulta necessario sviluppare delle tecniche efficaci e possibilmente a basso costo che ne permettano l'abbattimento.

Le principali tecniche di abbattimento tradizionali, ampiamente usate industrialmente, sono:

- assorbimento su carboni attivi e recupero con solvente
- ossidazione termica

Queste tecniche presentano però costi annuali molto elevati e non risultano quindi economicamente convenienti per il trattamento di alti flussi di gas a bassa concentrazione di VOC.

Tra le tecniche emergenti si trovano:

- trattamenti catalitici a bassa temperatura
- biofiltrazione
- tecniche al plasma non termico

Le tecniche catalitiche sono però molto sensibili allo sporco e all'avvelenamento dei catalizzatori da parte del particolato o di altri composti, con conseguente aumento dei costi di mantenimento. Anche nel caso delle tecniche di biofiltrazione i materiali che costituiscono i biofiltri possono richiedere alti costi di mantenimento e di sostituzione.

Nel caso delle tecniche al plasma non termico invece i costi di mantenimento sono modesti e anche i costi energetici sono limitati, in quanto la maggior parte dell'energia viene spesa per la produzione di specie reattive, le quali possono indurre la decomposizione dell'inquinante a pressione atmosferica e a temperatura ambiente. Tali tecniche si dimostrano inoltre particolarmente efficienti quando il volume di gas da trattare è elevato e la concentrazione di VOC bassa [4].

Questi vantaggi rendono quindi l'impiego del plasma non termico una valida alternativa ai metodi di rimozione tradizionali. L'obiettivo ideale, ovvero la completa ossidazione dell'inquinante a CO₂, viene però raggiunto solo raramente in quanto si ha la formazione di composti indesiderati come CO, derivati dei VOC, composti non VOC e particelle di dimensioni nanometriche [5]. Tuttavia anche il fatto di ottenere prodotti secondari meno tossici, o comunque facilmente maneggiabili e convertibili in prodotti meno dannosi, può essere considerato un buon risultato. Ad esempio il fosgene, che si forma spesso nel trattamento di VOC clorurati, anche se tossico, può essere facilmente rimosso per reazione con acqua. L'HCl che ne deriva può essere semplicemente neutralizzato in soluzioni basiche [6]. Per migliorare l'efficienza e la selettività nella decomposizione si stanno recentemente sviluppando delle tecniche che prevedono la combinazione del plasma non termico con catalizzatori eterogenei [7,8].

1.4 Il plasma non termico

1.4.1 Definizione di plasma

Viene definito plasma un gas completamente o parzialmente ionizzato, costituito da varie particelle come elettroni, ioni, atomi e molecole, che nell'insieme risulta elettricamente neutro [7]. Si tratta quindi di un distinto quarto stato della materia. Il termine plasma fu introdotto per la prima volta da Irving Langmuir nel 1928 poiché la moltitudine delle componenti interagenti nel gas ionizzato gli ricordava il plasma sanguigno [4].

Il plasma viene generalmente classificato in base alla temperatura in plasma termico e plasma non termico. Nel primo caso la maggior parte delle componenti del plasma si trovano in equilibrio termico, per cui la temperatura del gas risulta pari a quella degli elettroni che in genere varia da 10000 K a 250000 K (1-20 eV).

Nel secondo caso invece le componenti del plasma non si trovano in equilibrio termico: a causa della loro piccola massa gli elettroni possono essere facilmente accelerati sotto l'influenza di un campo elettrico e possono quindi raggiungere alte temperature, mentre le altre particelle rimangono a temperatura bassa, prossima a quella ambiente. Per questi motivi il plasma non termico viene anche detto "plasma freddo" o "di non equilibrio". Gli elettroni prodotti sono molto energetici e possono indurre ionizzazione, eccitazione e dissociazione delle molecole del bulk del gas portando alla formazione di molecole eccitate, atomi, ioni, radicali e elettroni termalizzati.

L'utilizzo di plasma non termico risulta quindi attraente per la decomposizione di sostanze inquinanti 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 [7].

1.4.2 Produzione di plasmi

Il plasma non termico viene normalmente prodotto per interazione del gas a pressione e temperatura ambiente con un fascio elettronico collimato ad alta energia (*electron beam*) oppure facendo avvenire nel gas scariche elettriche non termalizzanti, che possono essere generate con dispositivi diversi, principalmente a barriera dielettrica, a scarica superficiale, a letto ferroelettrico e a scarica corona.

Le tecniche che fanno uso di scariche elettriche non termalizzanti non presentano gli inconvenienti delle tecniche ad *electron beam*, che comportano sia la produzione di raggi X e richiedono pertanto un adeguato sistema di schermatura, che costi di impianto notevolmente superiori.

La formazione della scarica in un gas è legata ad una serie di processi che portano alla moltiplicazione delle cariche libere (elettroni e ioni) nel mezzo interposto fra gli elettrodi, facendolo trasformare da isolante a conduttore. Le cariche libere si formano a causa delle collisioni tra le particelle che si muovono o di moto disordinato sotto l'azione dell'agitazione termica, o di moto ordinato sotto l'azione di un eventuale campo elettrico applicato. Gli urti comportano un cambiamento dell'energia interna, dell'energia cinetica e del momento delle particelle stesse e vengono suddivisi in due tipologie a seconda dell'energia scambiata tra le particelle:

- Urto elastico quando si ha solamente scambio di energia cinetica di traslazione, senza alcuna variazione della struttura atomica o molecolare.
- Urto anelastico quando lo scambio di energia è tale da modificare l'energia interna o la natura della particella.

Questi ultimi sono i responsabili dei processi di eccitazione o ionizzazione e rivestono quindi particolare importanza nei fenomeni di scarica [4].

1.4.3. La scarica corona

La scarica di tipo corona è una scarica debolmente luminosa che si instaura a pressione atmosferica tra un conduttore a piccolo raggio di curvatura (elettrodo attivo), al quale viene applicato un elevato voltaggio, e un elettrodo esterno ad ampia superficie (elettrodo passivo) che viene mantenuto al potenziale di terra. Fenomeni di scarica corona possono essere osservati anche in natura ad esempio attorno alle linee dell'alta tensione o in prossimità degli alberi delle navi, dove prendono il nome di "fuochi di Sant'Elmo" [4]. A seconda della configurazione dei due elettrodi si distinguono le seguenti geometrie: punta-piano, filo-piano e filo-cilindro. Inoltre, a seconda del tipo di alimentazione, si distingue tra corona continuo (DC), alternato (AC) o impulsato, mentre a seconda della polarità dell'elettrodo attivo si distingue tra corona positivo o negativo.

La scarica corona si innesca quando il campo elettrico attorno all'elettrodo attivo è sufficiente per indurre la ionizzazione delle specie presenti all'interno del gas.

Gli elettroni liberi presenti naturalmente nel gas (elettroni primari) vengono accelerati in presenza del campo elettrico e, se possiedono energia sufficiente, possono provocare la ionizzazione delle molecole neutre con cui collidono anelasticamente, dando così origine ad altri elettroni, detti elettroni secondari. Questi processi si moltiplicano e si autosostengono portando alla formazione di valanghe elettroniche. Ad essi si affiancano i processi di rimozione che comprendono ricombinazione con cationi e attacco a specie neutre con formazione di anioni. I primi possono essere considerati trascurabili, per cui i processi di ionizzazione competono principalmente con quelli di attacco elettronico.

La formazione di valanghe elettroniche può avvenire solo al di sopra di un certo valore critico di potenziale, in cui prevalgono i processi di ionizzazione. Questo avviene in una regione in prossimità dell'elettrodo attivo, dove il campo elettrico è più intenso. All'allontanarsi dall'elettrodo attivo l'intensità del campo elettrico diminuisce per cui i processi di attacco elettronico cominciano a prevalere su quelli di ionizzazione. Il raggio in cui i due processi si bilanciano definisce il confine della ionizzazione e delimita la regione di plasma.

Nel caso della scarica corona si è tuttavia visto che ci può essere propagazione della ionizzazione anche in zone in cui il campo elettrico è inferiore a quello necessario per la ionizzazione. Ciò è possibile grazie alla formazione di *streamers*, ovvero canali di scarica filamentari, che derivano da un'alterazione del campo elettrico esterno ad opera di dipoli formati tra la testa negativa di una valanga elettronica e gli ioni positivi lasciati dietro di essa. La formazione degli *streamers* e le caratteristiche della scarica variano a seconda della polarità dell'elettrodo attivo.

Nel caso di polarità positiva gli elettroni vengono accelerati verso l'elettrodo attivo, per cui la regione di ionizzazione risulta omogenea attorno ad esso e coincide con la regione di plasma, definita come la regione in cui sono possibili reazioni chimiche indotte dalla scarica corona.

Nel caso di polarità negativa invece gli ioni accelerati vengono allontanati dall'elettrodo attivo, per cui la scarica non risulta uniforme ma appare come dei punti luminosi discreti. Gli elettroni che si trovano al di là del confine di ionizzazione, inoltre, sono abbastanza energetici e in numero sufficiente da poter indurre reazioni per impatto elettronico, per cui la regione di plasma si estende anche oltre alla regione di ionizzazione. Questa è una delle principali differenze tra corona positivo e corona negativo. Inoltre il numero di elettroni è molto maggiore nel caso di corona negativo, anche 50 volte più grande rispetto al corona positivo. Tuttavia il numero di elettroni energetici nella zona di intenso campo elettrico in prossimità dell'elettrodo attivo è maggiore nel caso di corona positivo [9,10].

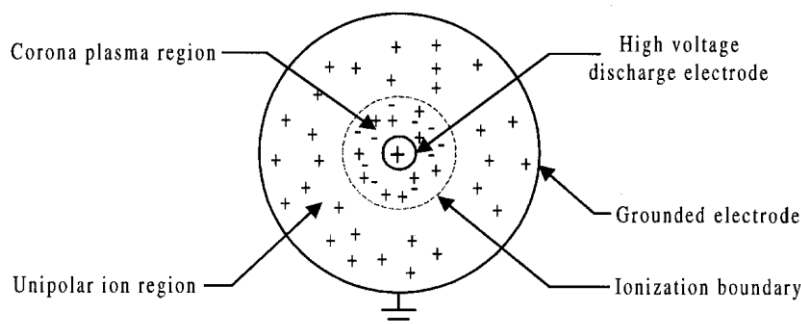


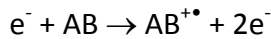
Figura 1: Schema di una scarica corona DC+ con elettrodo con geometria filo-cilindro.

1.5 Processi chimici nel plasma non termico

Data la moltitudine delle componenti del plasma, i processi che avvengono al suo interno sono numerosi e complessi, per cui risulta difficile poterne fare una descrizione dettagliata. I principali processi promossi dagli elettroni ad alta energia possono tuttavia essere descritti come segue [4,11,12,13,14,15]:

- Ionizzazione di specie atomiche (A) o molecolari (AB) con formazione di radicali ed elettroni secondari.

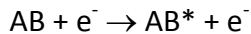
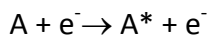
Nel caso di molecole, quando l'energia degli elettroni non supera di molto il potenziale di ionizzazione si ha ionizzazione non dissociativa:



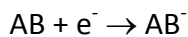
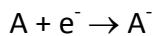
Mentre quando l'energia degli elettroni è molto alta e supera ampiamente il potenziale di ionizzazione si ha ionizzazione dissociativa:



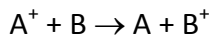
- Eccitazione di specie atomiche o molecolari



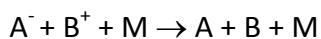
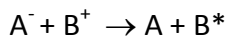
- Attacco elettronico di specie atomiche o molecolari da parte di elettroni termalizzati



- Trasferimento di carica



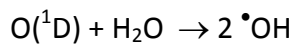
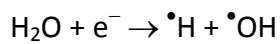
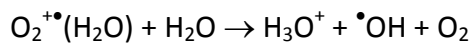
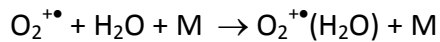
- Ricombinazione tra ioni positivi e negativi tramite collisioni binarie o a tre corpi



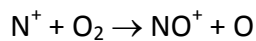
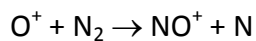
dove M rappresenta un mediatore, ovvero una specie gassosa (ad esempio N₂), in grado di dissipare l'energia della reazione.

Le principali specie prodotte dalla scarica corona in aria sono le molecole eccitate N_2^* , O_2^* , gli ioni $N_2^{+\bullet}$, $O_2^{+\bullet}$, NO^+ , H_3O^+ , $O_2^{-\bullet}$, $O_3^{-\bullet}$, gli atomi O e N, il radicale $\bullet OH$, le specie neutre O_3 e NO_x .

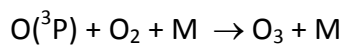
In particolare le specie H_3O^+ e $\bullet OH$ si formano in presenza di acqua attraverso le seguenti reazioni:



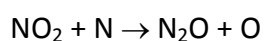
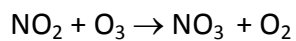
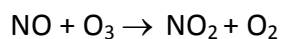
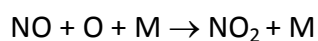
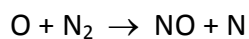
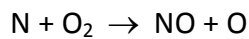
Lo ione NO^+ deriva dalle reazioni



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

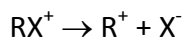
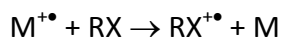


Infine potrebbe verificarsi la formazione di ossidi di azoto dovuta alle reazioni elencate di seguito

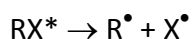


Le molecole di VOC (RX) possono reagire con queste specie attraverso vari meccanismi di decomposizione tra cui:

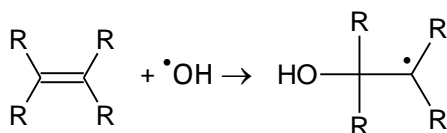
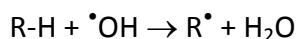
- Decomposizione indotta da cationi



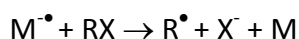
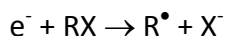
- Decomposizione indotta dalla formazione di uno stato elettronicamente eccitato



- Decomposizione indotta da radicali, in particolare il radicale ossidrile, che può dare reazioni di somma 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



1.6 Scopo della Tesi

Lo studio e la comprensione dei complessi meccanismi di degradazione degli inquinanti organici nei plasmi non termici riveste un ruolo fondamentale per lo sviluppo delle tecnologie basate sull'applicazione di scariche elettriche per la rimozione di VOC. Particolarmente interessante è la natura degli stadi iniziali del processo di ossidazione e la loro dipendenza dalle caratteristiche del VOC trattato e del plasma. Risultati ottenuti in precedenza hanno infatti suggerito che nel caso di alcani, toluene e idrocarburi parzialmente alogenati lo stadio iniziale dell'ossidazione del VOC dipenda dalla polarità della scarica DC e sia dovuto prevalentemente a reazione con neutri (O e/o $\bullet OH$) in polarità negativa e a reazione

con ioni ($O_2^{+\bullet}$, NO^+ , H_3O^+) in polarit  positiva [16,17,18,19]. Al contrario, nel caso del metano completamente alogenato CF_2Br_2 , si   concluso che la decomposizione sia iniziata da interazione con elettroni e/o reazione con ossigeno atomico indipendentemente dalla polarit  della scarica [20].

Lo scopo di questa Tesi   stato quello di contribuire alla comprensione e razionalizzazione dei processi che avvengono nei plasmi non termici in aria estendendo lo studio ad un composto clorurato insaturo, tetracloroetilene, e ad un composto ossigenato, metanolo. Il tetracloroetilene   una molecola di interesse ambientale in quanto   uno dei solventi clorurati maggiormente usato industrialmente, specialmente per la pulitura e secco e per lo sgrassaggio di metalli (il suo rilascio annuale   stato stimato attorno alle 295 ktonn/anno)[21,2]; il metanolo invece   un comune solvente impiegato in molti processi industriali, ed   infatti l'OVOC che presenta le pi  elevate emissioni globali. Inoltre esso possiede un tempo di vita relativamente lungo, per cui   uno dei VOC maggiormente presenti in atmosfera [2]. Tetracloroetilene e metanolo sono stati studiati anche in miscela per analizzare possibili interazioni reciproche dovute alla loro presenza contemporanea nel plasma in aria. Gli studi precedenti condotti nel gruppo di ricerca, ma anche quelli presentati in letteratura, salvo rare eccezioni [22], affrontano l'analisi dei meccanismi di reazione nel plasma considerando modelli semplificati in cui l'aria contiene un singolo inquinante. E' chiaro che tale situazione ha raramente un riscontro reale ma   dettata dall'esigenza di semplificare un sistema che rimane comunque molto complicato per la presenza di un gran numero di specie, sia neutre che ionizzate presenti sia allo stato fondamentale che eccitato, e da un gran numero di possibili reazioni. Lo studio di miscele binarie rimane una situazione ideale ma rappresenta il primo passo per lo studio di miscele complesse.

Capitolo 2: Materiali e metodi

2.1 Apparato strumentale

2.1.1 Il reattore e l'alimentazione elettrica

Il reattore utilizzato in questo lavoro di tesi ha una geometria filo-cilindro: l'elettrodo passivo, mantenuto a potenziale di terra, è costituito da un cilindro di acciaio inox di 60 cm di lunghezza e 3.85 cm di diametro, mentre l'elettrodo attivo è costituito da un filo di acciaio inox di 1 mm di spessore teso lungo l'asse del cilindro. Il cilindro è dotato di una finestra di dimensioni pari a 1 x 10 cm che permette l'osservazione della luminescenza della scarica corona ed è inserito all'interno di un cilindro di vetro Pyrex di diametro leggermente maggiore, chiuso alle estremità da due tappi di teflon inseriti su due flange di PVC. Quattro barre di acciaio avvitate sulle flange tengono insieme il tutto come mostrato in Figura 2.b.

Il reattore è poi inserito all'interno di una gabbia di Faraday contenente anche il sistema di alimentazione elettrica che consente di lavorare in tensione continua negativa (DC-), tensione continua positiva (DC+) e tensione impulsiva.

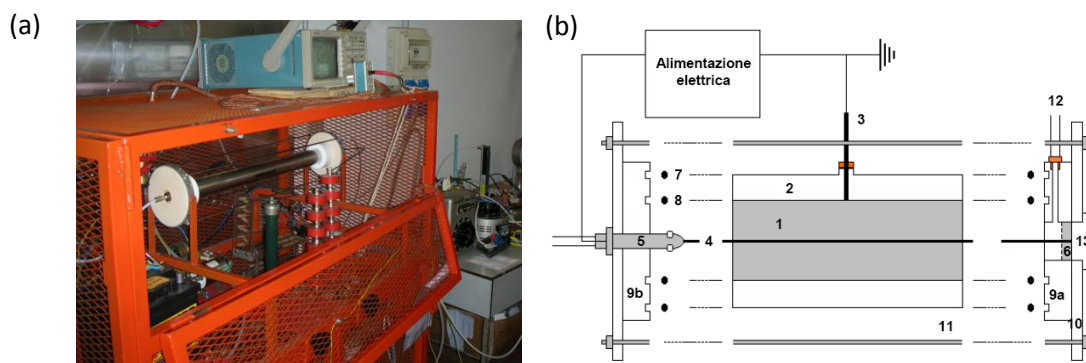


Figura 2: (a) Foto del reattore; (b) Schema del reattore. 1 - tubo di acciaio (spessore = 2 mm, \varnothing_i = 38,5 mm, lunghezza = 600 mm); 2 - tubo di vetro con ingresso per elettrodo di acciaio; 3 - elettrodo di acciaio; 4 - filo di acciaio (\varnothing = 1,0 mm); 5 - elemento con due fori per l'uscita del gas dal reattore; 6 - elemento di fissaggio del filo nel cilindro di teflon; 7 - o-ring in Viton[®] per il tubo di vetro; 8 - o-ring in Viton[®] per il tubo di acciaio; 9a, 9b - cilindro di teflon con inserti per gli elementi 1,2,5,6; 10 - flangia di PVC; - 11 tiranti di acciaio per la tenuta del sistema; 12 - tubo in teflon per il trasporto del gas; 13 - tappo di teflon.

Il circuito elettrico per alimentare il reattore in tensione continua, schematizzato in Figura 3, consente di prelevare la tensione in ingresso al trasformatore dalla rete e di modularla da 0 a 220 V attraverso un variatore di tensione (variac). La tensione in uscita dal trasformatore è alternata e viene raddrizzata tramite un ponte di Graetz, ovvero un raddrizzatore a doppia semionda, costituito da quattro diodi, due dei quali conducono per ogni semionda. La corrente erogata dal ponte tuttavia non è perfettamente continua, per questo è stata introdotta una batteria di condensatori. Invertendo l'ordine dei diodi all'interno del ponte di Graetz è possibile cambiare la polarità dell'elettrodo attivo e quindi è possibile passare dalla polarità negativa a quella positiva, o viceversa, usando lo stesso circuito elettrico. L'inversione della polarità viene in pratica effettuata tramite un comando esterno.

Tra il raddrizzatore e il trasformatore è stata posizionata una resistenza limitatrice (R_{limit}) da 10 k Ω che serve a ridurre la corrente in caso di corto circuito, proteggendo così l'alimentatore.

Per la misura della corrente all'interno del reattore viene utilizzato uno shunt, ovvero un convertitore corrente/tensione, di resistenza pari a 52 Ω , ai capi del quale viene letta la caduta di tensione tramite un voltmetro (Fluke 111). Il valore della corrente viene poi ricavato dividendo il valore letto dal voltmetro per la resistenza dello shunt.

Il potenziale effettivo applicato al reattore invece viene misurato tramite una sonda per alta tensione (Beckman Industrial 3020B) collegata direttamente all'elettrodo attivo. Esso risulta inferiore al valore nominale, che viene preso come riferimento per l'impostazione della tensione applicata al reattore durante gli esperimenti.

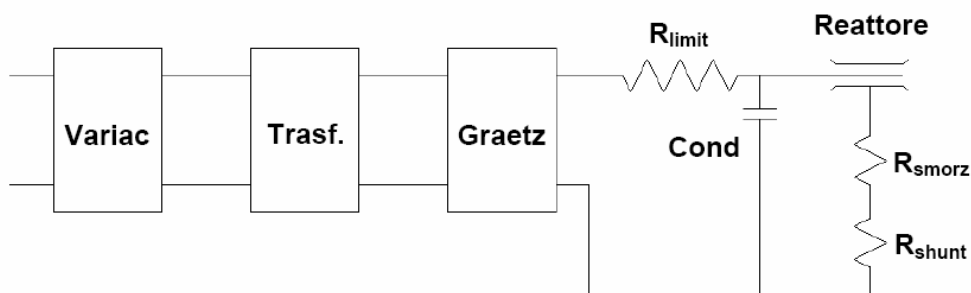


Figura 3: Schema del circuito elettrico utilizzato in alimentazione continua.

L'andamento della scarica viene monitorato tramite un oscilloscopio digitale (Tektronix TDS 410A) con larghezza di banda pari a 200 MHz e avente due canali.

Le misure condotte in questo lavoro di Tesi sono state eseguite usando la modalità in tensione continua in entrambe le polarità.

2.1.2 La linea di introduzione dei VOC

Il sistema di introduzione, schematizzato in Figura 4, permette di produrre e immettere nel reattore miscele di gas contenenti uno o due VOC in aria a concentrazione variabile. È possibile inoltre variare indipendentemente il flusso totale e il grado di umidità della miscela. Entrambi i VOC vengono introdotti allo stato liquido in dei gorgogliatori incamiciati. In questo modo infatti è possibile, tramite l'utilizzo di un criostato (HAAKE D8 e HAAKE GH), impostare e mantenere costante durante gli esperimenti la temperatura adatta per l'ottenere le concentrazioni desiderate.

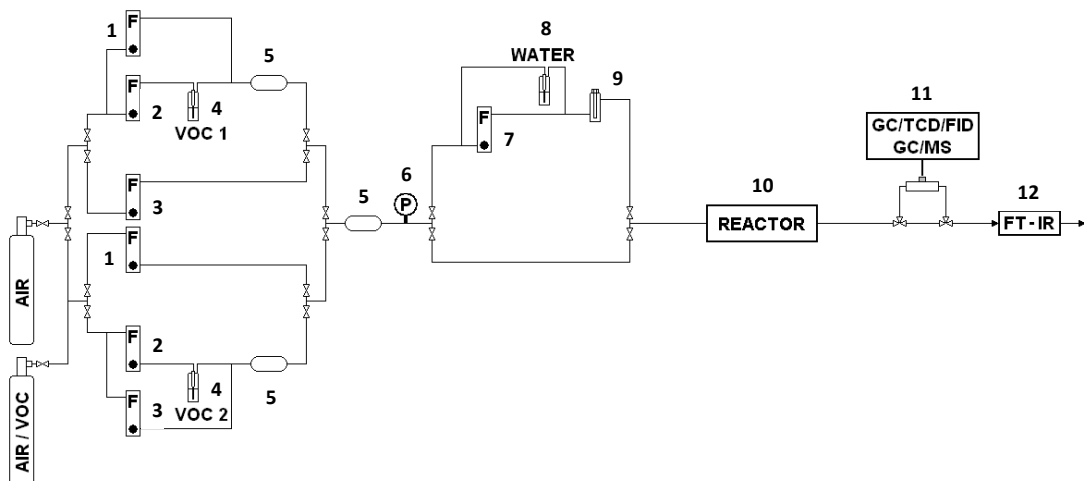


Figura 4: Schema della linea di introduzione dei VOC 1-flussimetro da 50 a 800 mL/min per la regolazione del flusso di aria della miscela; 2-flussimetro da 1 a 50 mL/min per la regolazione del flusso al gorgogliatore contenente il VOC; 3-flussimetro da 50 a 800 mL/min per la regolazione del flusso di sola aria secca; 4-gorgogliatore contenente il VOC; 5-camera di mescolamento; 6-manometro; 7-flussimetro da 50 a 800 mL/min per la regolazione del grado di umidità; 8-gorgogliatore contenente acqua milliQ; 9-igrometro; 10-reattore; 11-cella di prelievo; 12-spettrofotometro FT-IR.

Per produrre una miscela di aria contenente un singolo inquinante il flusso di aria sintetica, proveniente da una bombola, viene suddiviso in due porzioni tramite la regolazione di due flussimetri. Una delle due porzioni di aria viene fatta passare in un gorgogliatore contenente l'inquinante di interesse, viene poi riunita alla seconda porzione e mescolata in una camera di mescolamento. Per ottenere una miscela contenente due inquinanti, il flusso di aria in ingresso viene preventivamente suddiviso in due porzioni, ognuna delle quali viene arricchita con un singolo inquinante, come appena descritto. Le due porzioni vengono quindi riunite e mescolate in una camera di mescolamento. In funzione dei valori impostati sui flussimetri è possibile regolare sia il flusso totale della miscela sia la concentrazione degli inquinanti. A questo punto la miscela può essere inviata direttamente al reattore per effettuare gli studi in aria secca oppure può passare in un gorgogliatore contenente acqua milliQ per essere umidificata. Il grado di umidità può essere variato regolando la porzione di flusso che attraversa il gorgogliatore e viene misurato tramite un igrometro (rotronic HygroPalm). Dopo il trattamento nel reattore la miscela viene mandata in una cella di campionamento, dalla quale è possibile prelevare il gas in uscita tramite un'opportuna siringa (SGE gas tight syringe) ed effettuare le analisi GC e GC/MS. La cella è inoltre collegata direttamente ad uno spettrofotometro FT-IR per le analisi IR in continuo.

2.2 Strumenti utilizzati per l'analisi

2.2.1 Analisi gascromatografica

L'analisi gascromatografica è stata utilizzata per la determinazione quantitativa dell'inquinante, previa taratura, prima e dopo il trattamento con la scarica in modo da seguire l'andamento della decomposizione.

Tale analisi è stata condotta tramite un gascromatografo Agilent Technologies 7890A dotato di due colonne in serie: la prima colonna è una PLOT Q (polistirene-divinilbenzene), adatta alla separazione di idrocarburi, avente diametro pari a 0.53 mm e lunghezza pari a 30 m, mentre la seconda è una colonna PLOT Molesieve (setacci molecolari, zeoliti 5 Å) adatta alla separazione di gas permanenti, avente

diametro pari a 0.53 mm e lunghezza pari a 15 m. Durante le corse di acquisizione dei cromatogrammi per le analisi di decomposizione la seconda colonna viene disconnessa tramite una valvola a controllo pneumatico e viene utilizzata solamente la prima.

Il cromatografo inoltre 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”. Quest’ultimo è sensibile agli atomi di carbonio e quindi è adatto alla rilevazione di idrocarburi, mentre il TCD risulta utile per la determinazione del picco dell’aria, che viene utilizzato come indice della bontà dell’iniezione.

In Tabella 1 vengono riportati i parametri relativi ai due rivelatori.

TCD	FID
T = 250°C	T = 250°C
Flusso (H ₂) = 45 mL/min	Flusso di riferimento = 20 mL/min
Flusso (aria) = 400 mL/min	Flusso di make up = 5 mL/min

Tabella 1: Parametri relativi ai rivelatori del GC.

L’iniettore è mantenuto alla temperatura di 200°C.

I parametri relativi alla pressione e al flusso dell’elio, usato come gas di trasporto, sono riportati in Tabella 2.

Pressione di testa (psi)	Flusso totale (mL/min)	Septum purge flow (mL/min)	Rapporto di splittaggio
16.634	18.411	3	0.5:1

Tabella 2: Parametri relativi al GC.

Il programma di temperature impiegato per le analisi è riportato in grafico in Figura 5.

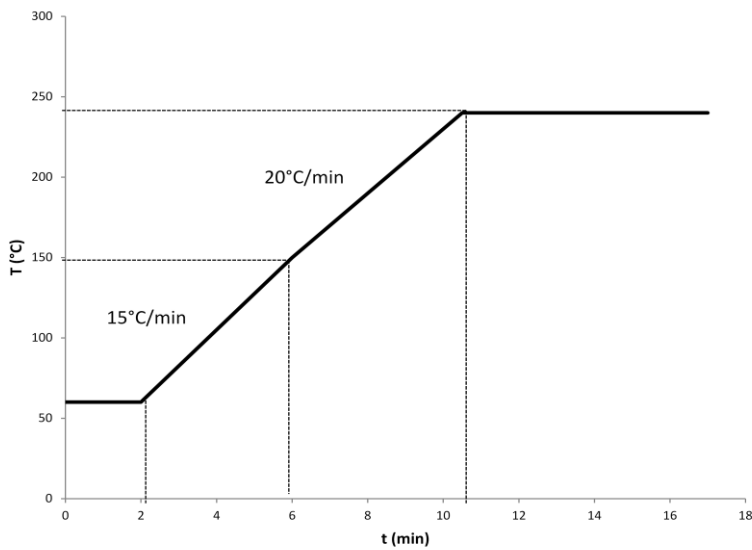


Figura 5: Grafico relativo al programma di temperatura usato per l'analisi GC.

Utilizzando questo metodo i composti analizzati, ovvero il tetracloroetilene e il metanolo, escono con i tempi di ritenzione riportati in Tabella 3.

VOC	t_r (min)
C_2Cl_4	13.1
CH_3OH	7.4

Tabella 3: Tempi di ritenzione dei VOC analizzati.

Per entrambi i composti la retta di taratura è stata costruita preparando delle miscele di VOC a concentrazione nota in azoto (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm) in una beuta a capacità nota, V_b (2.59 L), dotata di collo filettato e chiusa da un tappo a vite autosaldante.

Per il calcolo del volume, V_a , del composto liquido da prelevare per ottenere la concentrazione in aria desiderata, C , si usa la seguente formula:

$$V_a(\mu L) = \frac{C(ppm) \cdot PM(g/mol) \cdot V_b(L)}{d(g/ml) \cdot 24450(mL/mol)}$$

La procedura per la preparazione e l'analisi delle miscele a concentrazione nota può essere descritta come segue:

- lasciare la beuta sotto flusso di azoto per 20 minuti, agitando con ancoretta magnetica, in modo da eliminare umidità e CO₂ presenti nell'aria ambiente
- iniettare il VOC liquido nella beuta e lasciare la miscela sotto agitazione per 15 minuti per favorire la volatilizzazione dell'analita
- prelevare 0.5 mL dalla beuta usando la siringa da gas e iniettarli al GC (almeno 4 iniezioni per ogni concentrazione)

La retta di taratura viene poi costruita plottando l'area del VOC ottenuta al FID in funzione della concentrazione effettiva di VOC.

2.2.2 Analisi FT-IR

L'analisi FT-IR è stata impiegata per monitorare la formazione di ozono prodotto dalla scarica e seguire l'andamento di alcuni prodotti di decomposizione come CO₂, CO ed eventuali derivati del VOC trattato.

Per tale analisi è stato utilizzato uno spettrofotometro FT-IR Nicolet 5700 collegato direttamente all'uscita del reattore in modo da poter eseguire le analisi durante il trattamento dell'inquinante. Lo spettrofotometro è dotato di una cella da gas lunga 10 cm, con finestre di NaCl munita di due raccordi che permettono l'entrata e l'uscita del flusso di gas. Gli spettri sono stati acquisiti registrando l'assorbanza nell'intervallo compreso tra 400 e 4000 cm⁻¹ eseguendo 24 scansioni con risoluzione pari a 0.5 (data spacing 0.06 cm⁻¹). Lo scomparto in cui è posta la cella viene mantenuto sotto flusso di azoto in modo da limitare le interferenze dovute alla presenza di umidità e CO₂ nell'aria ambiente. All'inizio di ogni analisi viene comunque sempre registrato lo spettro del background che viene poi automaticamente sottratto allo spettro del campione dal programma di elaborazione dei dati dello strumento (OMNIC). Gli spettri IR vengono registrati

prima e dopo l'accensione della scarica in modo da poter individuare le bande relative all'inquinante in esame e poterle distinguere da quelle dei prodotti.

Gli spettri IR sono stati registrati solo per gli studi di decomposizione in aria secca e non per quelli in aria umida, in quanto l'umidità potrebbe danneggiare le finestre di NaCl.

L'analisi FT-IR ha permesso di determinare in modo quantitativo la formazione di anidride carbonica e monossido di carbonio derivanti dalla decomposizione dei composti trattati.

Per tale determinazione è stata precedentemente eseguita la calibrazione di entrambe le specie usando delle bombole a concentrazione nota (49.2 ppm, 249.8 ppm e 498.56 ppm per CO₂ e 49.2 ppm, 249.8 ppm e 498.5 ppm per CO). Le bombole sono state collegate alla linea di introduzione dei VOC del reattore e per ognuna sono stati registrati gli spettri IR ogni 5 minuti per 40 minuti. Nel passaggio da una bombola all'altra è stata flussata aria secca a 500 mL/min in modo da pulire la cella IR. Per la CO₂ la taratura è stata eseguita considerando l'area della banda a 2350 cm⁻¹, mentre per il CO, dato che negli esperimenti di decomposizione la sua banda è parzialmente sovrapposta sia a N₂O che a O₃, è stata seguita considerata l'altezza a 2176 cm⁻¹.

2.2.3 Analisi GC/MS

L'analisi GC/MS è stata effettuata usando un gascromatografo Agilent 6850 accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent 5973 con sorgente a impatto elettronico ed analizzatore a quadrupolo, dotato di colonna capillare (5% difenil 95% dimetil-polisilossano) lunga 30 m, con un diametro interno di 0.25 mm e spessore del film di 0.25 µm. Il gas di trasporto è costituito da elio, mentre l'iniettore è di tipo split/splitless con un rapporto di splittaggio fissato a 1:50.

Il programma di temperature usato per l'analisi è riportato come grafico in Figura 6.

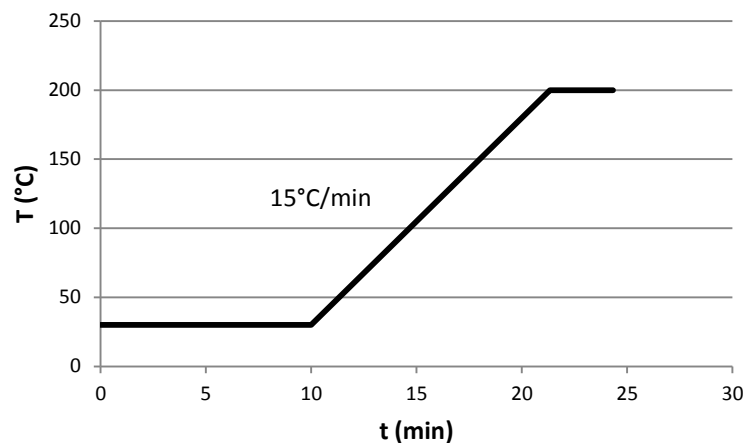


Figura 6: Grafico relativo al programma di temperatura usato per le analisi GC/MS.

L'analisi è stata ripetuta usando un altro sistema costituito da uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5975C VL MSD accoppiato ad un gascromatografo Agilent Technologies 7890A dotato di una colonna PLOT Q e una colonna PLOT Molesieve collegate in serie, proprio come il gascromatografo usato per gli studi di decomposizione. In questo modo è stato possibile usare lo stesso programma di temperature (vedi Figura 5), impostando un "solvent delay" di 2.5 minuti.

2.2.4 Analisi HPIC

La cromatografia ionica (HPIC, *High Pressure Ionic Chromatography*) è stata utilizzata per determinare i cloruri che si formano dai prodotti di decomposizione clorurati del tetracloroetilene quando il gas in uscita dal reattore viene fatto gorgogliare in acqua.

Per l'analisi HPIC è stato usato un cromatografo DIONEX ICS-900 dotato di rivelatore elettrochimico con cella conduttimetrica e soppressore avente come rigenerante acido solforico 50 mN.

La fase mobile usata è costituita da Na_2CO_3 4.5 mM e NaHCO_3 1.4 mM, il flusso è pari a 1.2 mL/min e il volume iniettato è pari a 10 μL .

La colonna usata è una Dionex IonPac AS22 (4 x 250 mm), mentre la precolonna è una Dionex IonPac AG22 (4 x 50 mm).

Prima di effettuare l'analisi lo strumento è stato calibrato preparando una soluzione standard di cloruri con concentrazione pari a 1000 ppm, dalla quale sono state

preparate per diluizione le soluzioni usate per la costruzione della retta di taratura (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm). Per ogni soluzione standard sono state eseguite tre misure e la retta di taratura è poi stata calcolata plottando l'area del picco dei cloruri in funzione della concentrazione effettiva. Nelle condizioni descritte il tempo di ritenzione dei cloruri è pari a 4.27 minuti.

2.2.5 Analisi spettroscopica

Per gli studi di spettroscopia di emissione ottica è stato utilizzato uno spettrografo ad alta risoluzione ARC SP 2558 - Princeton Instruments affacciato al reattore tramite una fibra ottica in quarzo di lunghezza pari a 1 m e diametro di 600 μm . Un'estremità della fibra è montata direttamente sulla fenditura d'ingresso dello spettrografo mediante un connettore SMA 605, mentre l'altra è interfacciata al reattore da cui raccoglie la radiazione emessa dal plasma attraverso una lente di focalizzazione, come mostrato in Figura 7.

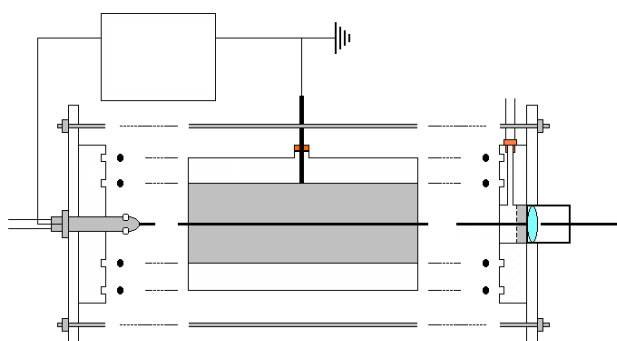


Figura 7: Schema del reattore abbinato alla fibra ottica.

La fenditura di ingresso è regolabile manualmente da 10 μm a 3 mm. Per le misure eseguite è stata fissata a 50 μm .

Lo spettrografo è in configurazione Czerny-Turner: la luce entra attraverso la fenditura d'ingresso e viene collimata da uno specchio sferico collimatore, successivamente viene dispersa da un mezzo disperdente, un reticolo a riflessione, e raccolta da uno specchio sferico, che la rifocalizza sulla fenditura di uscita.

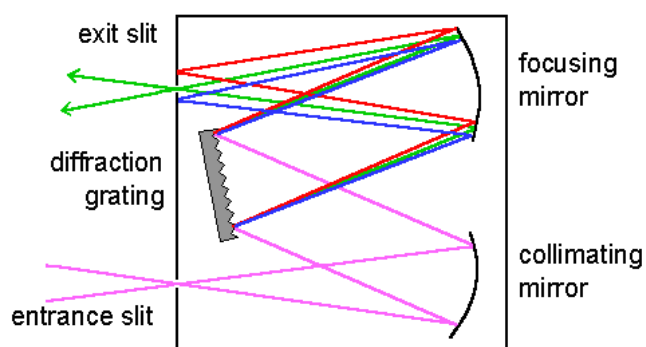


Figura 8: Schema della configurazione Czerny-Turner.

In questo caso lo strumento è stato equipaggiato con due reticoli disperdenti a riflessione “holographic blazed”, ovvero con scanalature meccanico-olografiche, montati su una torretta rotante ad alta precisione. In funzione dell’angolo di rotazione del reticolo, si acquisisce il segnale relativo a diverse regioni spettrali. Un reticolo è dotato di 2400 scanalature/mm “UV-Vis blazed”, ovvero ottimizzato nella regione spettrale dell’ultra-violetto (UV) e del visibile (Vis), e l’altro di 1800 scanalature/mm “500 nm blazed”, ovvero ottimizzato per la regione spettrale nel visibile (Vis) e nel vicino infra-rosso(NIR)

Il rivelatore accoppiato allo spettrografo è una camera CCD ad alta efficienza quantica (60%) PIXES: 100B_eXcelon. Si tratta di una camera CCD lineare la cui superficie sensibile è costituita da una matrice di 1340x100 pixels da 20 μm x 20 μm , 16 bit di range dinamico e raffreddata a -75°C per ridurre il rumore di fondo dovuto al moto termico degli elettroni. Il rivelatore è inoltre rivestito da un film sottile che permette di estendere la sensibilità dello strumento alla regione dell’UV (UV coating).

2.3 Procedure sperimentali

2.3.1 Preparazione della miscela gassosa e taratura della linea di introduzione del gas

Tutti gli esperimenti descritti in questa tesi sono stati realizzati ad un flusso di 500 mL/min. La concentrazione iniziale dei VOC invece è stata variata, ad esempio nel caso del tetracloroetilene tra 100 e 750 ppm. La regolazione della temperatura dei VOC liquidi contenuti nei gorgogliatori e dei valori di flusso ottimali per ottenere la concentrazione desiderata è stata eseguita tramite prove successive analizzando la miscela ottenuta con GC-FID e facendo riferimento alla retta di taratura. In Tabella 4 sono riportate le condizioni di temperatura e di flusso impiegate negli esperimenti di decomposizione dei VOC:

VOC	Concentrazione (ppm)	T (°C)	Flusso 1 (mL/min)	Flusso 2 (mL/min)
PCE	100	5	500	7
	250	5	500	13
	500	10	475	22
	750	10	475	34
MeOH	250	-15	490	8
	500	-15	475	14

Tabella 4: Condizioni di temperatura e flusso usate per gli studi svolti sui singoli VOC.

Nel caso degli esperimenti riguardanti i due composti in miscela, eseguiti con entrambi i VOC alla concentrazione iniziale di 250 ppm e con flusso totale di 500 mL/min, le condizioni di flusso sono state variate come riportato in Tabella 5.

VOC	Concentrazione (ppm)	T (°C)	Flusso 1 (mL/min)	Flusso 2 (mL/min)
PCE	250	5	240	13
MeOH	250	-15	250	8

Tabella 5: Condizioni di temperatura e flusso usate per gli studi svolti sui VOC in miscela.

La procedura per la preparazione delle miscele seguita nelle varie prove può essere descritta come segue:

- accendere il criostato impostando la temperatura desiderata e, una volta raggiunta, aspettare 20 minuti in modo da permetterne lo stabilizzazione
- regolare i due flussimetri in modo che la somma dei due flussi sia pari a circa 500 mL/min
- aspettare 25 minuti in modo da creare delle condizioni omogenee di concentrazione all'interno del reattore
- prelevare 0.5 mL dalla cella di prelievo e iniettarli al GC (almeno 3 iniezioni)
- pulire il reattore flussando aria secca a 500 mL/min per 15 minuti

2.3.2 Studi di decomposizione dei VOC

La decomposizione dei VOC è stata seguita tramite analisi gascromatografica, prelevando il gas in uscita dal reattore prima e dopo 10 minuti dall'accensione della scarica.

Le analisi FT-IR e GC/MS hanno invece permesso l'identificazione dei prodotti di decomposizione.

La procedura utilizzata nel caso di studi in condizioni di aria secca è riportata di seguito:

1. pulire il reattore flussando aria secca a 500 mL/min per 15 minuti
2. acquisire il background all'IR
3. regolare i flussimetri in modo da ottenere la concentrazione di VOC desiderata (vedi Tabella 4) e far flussare per 25 minuti
4. registrare uno spettro IR e fare un'iniezione al GC in modo da verificare che la concentrazione sia quella desiderata; in caso contrario aggiustare il valore dei flussi
5. accendere la scarica partendo dalla tensione più bassa e registrare i valori di tensione e corrente effettiva dopo 10 secondi, 5 minuti e 10 minuti dall'accensione. Inoltre registrare gli spettri IR dopo 5 e 10 minuti e fare un'iniezione al GC dopo 10 minuti dall'accensione della scarica. Nel caso di analisi GC/MS prelevare (dopo 10 minuti) 0.1 mL e iniettarli.

6. spegnere la scarica e far fluire aria secca a 500 mL/min per 15 minuti per permettere lo svuotamento del reattore dai prodotti di decomposizione
7. ripetere la procedura per le tensioni successive. Nel caso di polarità negativa le tensioni nominali utilizzate sono 13 kV, 14 kV, 15.5 kV, 17 kV, 19 kV e 21.5 kV, mentre nel caso di polarità positiva le tensioni utilizzate sono 14 kV, 15.5 kV, 17 kV, 19 kV e 21.5 kV.

Nel caso degli studi in condizioni di aria umida la procedura è analoga ma richiede anche la regolazione del flusso che attraversa il gorgogliatore riempito con acqua milliQ:

1. pulire il reattore fluendo aria secca a 500 mL/min per 15 minuti
2. regolare i flussimetri in modo da ottenere la concentrazione di VOC desiderata
3. regolare il flusso del gas che gorgoglia in acqua milliQ in modo da ottenere la percentuale di umidità relativa desiderata, in particolare per ottenere un grado di umidità relativa pari al 40% sono state usate le condizioni riportate in Tabella 6.

RH	Flusso acqua	Flusso totale
40%	300 mL/min	500 mL/min

Tabella 6: Condizioni usate per ottenere un grado di umidità del 40%.

4. far fluire la miscela per 30 minuti
5. fare un'iniezione al GC per controllare la concentrazione
6. accendere la scarica partendo dalla tensione più bassa e registrare i valori di tensione e corrente effettiva dopo 10 secondi, 5 minuti e 10 minuti dall'accensione. Dopo 10 minuti dall'accensione fare un'iniezione al GC e una al GC/MS.
7. spegnere la scarica e far fluire aria secca a 500 mL/min per 15 minuti
8. ripetere la procedura per le tensioni successive. Nel caso di polarità negativa le tensioni nominali utilizzate sono 13 kV, 14 kV, 15.5 kV, 17 kV, 19 kV e 21.5

kV, mentre nel caso di polarità positiva le tensioni utilizzate sono 14 kV, 15.5 kV, 17 kV, 19 kV e 21.5 kV.

Per gli studi di decomposizione in aria umida non sono state effettuate le analisi FT-IR al gas sin uscita dal reattore in modo da non danneggiare le finestra di NaCl della cella IR.

2.4 Materiali

Di seguito vengono riportati i materiali usati per gli esperimenti svolti in questa Tesi:

- Aria sintetica (80% azoto e 20% ossigeno) con impurezze di acqua (<3 ppm) e C_nH_m (<0.5 ppm) certificate, Air Liquide
- C_2Cl_4 (Sigma Aldrich): PM = 165.83 g/mol; d = 1.622 g/mL; purezza>99%
- CH_3OH (HiPerSolv CHROMANORM, per HPLC): PM = 32.04 g/mol; d=0.79 g/mL, purezza=99.80%
- CO_2 49.2 ppm in aria, Air Liquide
- CO_2 249.8 ppm in aria, Sapio
- CO_2 498.5 ppm in aria, Sapio
- CO 50.5 ppm in aria, Air Liquide
- CO 233.8 ppm in aria, Sapio
- CO 514.6 ppm in aria, Sapio

Capitolo 3: Risultati

3.1 Decomposizione di VOC

Lo studio della decomposizione dei VOC comprende il calcolo dell'efficienza del processo in diverse condizioni sperimentali e l'analisi qualitativa, e possibilmente anche quantitativa, dei prodotti di decomposizione, in modo da comprendere quali sono le reazioni principali che portano alla degradazione dell'inquinante.

Studi di letteratura [7] ed esperimenti eseguiti in precedenza nel gruppo di ricerca dove è stata svolta questa Tesi hanno mostrato che la decomposizione dei VOC segue una legge cinetica del primo ordine espressa dalla relazione (1), che descrive la variazione della concentrazione dell'inquinante in funzione del tempo di trattamento.

$$[VOC] = [VOC]_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

Tuttavia per poter confrontare l'efficienza del processo con quella ottenuta con apparati strumentali diversi risulta preferibile esprimere la variazione della concentrazione dell'inquinante in funzione dell'energia fornita al sistema (E).

Anche in questo caso si ottiene un decadimento esponenziale della concentrazione del VOC (equazione 2), la cui efficienza viene espressa tramite la costante di energia, k_E :

$$[VOC] = [VOC]_0 \exp(-k_E E) \quad (2)$$

L'energia E è pari a

$$E = V \cdot i \cdot t$$

dove V è il potenziale applicato all'elettrodo attivo, i è la corrente registrata durante la scarica e t è il tempo di trattamento, che si ottiene dividendo il volume del

reattore per il flusso di gas (F). Per rendere l'energia indipendente dal volume del reattore conviene fare riferimento all'energia specifica (SIE, Specific Input Energy), ovvero all'energia spesa per il trattamento di un volume unitario di gas, calcolabile tramite l'espressione (3)

$$SIE (kJ/L) = \frac{V(kV) * i(mA) * 60}{F (mL/min)} \quad (3)$$

In linea di principio l'energia specifica fornita al reattore può essere quindi variata sia modificando il valore di tensione applicata al reattore che il flusso di gas, dal quale dipende il tempo di residenza del gas all'interno del reattore e quindi il tempo di trattamento.

In questo lavoro di Tesi l'energia è stata variata modificando la tensione applicata al reattore e mantenendo il flusso di gas costante, pari a 500 mL/min.

La costante di energia del processo di decomposizione viene poi calcolata dall'interpolazione esponenziale dei dati ottenuti plottando la frazione residua dell'inquinante ($[VOC]/[VOC]_0$) in funzione dell'energia specifica secondo l'espressione:

$$\frac{[VOC]}{[VOC]_0} = e^{-k_E SIE} \quad (4)$$

dove k_E ha le dimensioni di $L \cdot kJ^{-1}$.

L'efficienza di decomposizione dipende sia dal tipo di alimentazione elettrica del reattore (polarità positiva o negativa) sia dalla composizione del gas trattato (natura del VOC, presenza di umidità, presenza di VOC in miscela).

In questo capitolo verranno affrontati gli studi di decomposizione del tetracloroetilene e del metanolo nelle diverse polarità della scarica, a diversa concentrazione iniziale e in condizioni sia di aria secca che di aria umida con grado di umidità relativa pari al 40%.

Successivamente verrà descritta la decomposizione dei due inquinanti in miscela per capire come la loro combinazione può influenzare la decomposizione di entrambi.

3.2 Decomposizione di tetracloroetilene

3.2.1 Cinetica di decomposizione in aria secca

I primi esperimenti di decomposizione del tetracloroetilene, denominato in seguito anche PCE (percloroetilene), sono stati eseguiti con una miscela contenente una concentrazione iniziale pari a 500 ppm. Questa concentrazione è la stessa utilizzata in passato nel gruppo di ricerca con altri composti organici ed è stata quindi scelta per permettere il confronto dell'efficienza con quella ottenuta nella decomposizione di altri VOC (cfr paragrafo 3.2.2). In Figura 9 sono riportati in grafico gli andamenti della frazione residua dell'inquinante ($[VOC]/[VOC]_0$) in funzione dell'energia specifica (SIE), calcolata attraverso l'espressione (3), ottenuti in polarità positiva (DC+, Fig. 9a) e negativa (DC-, Fig. 9b).

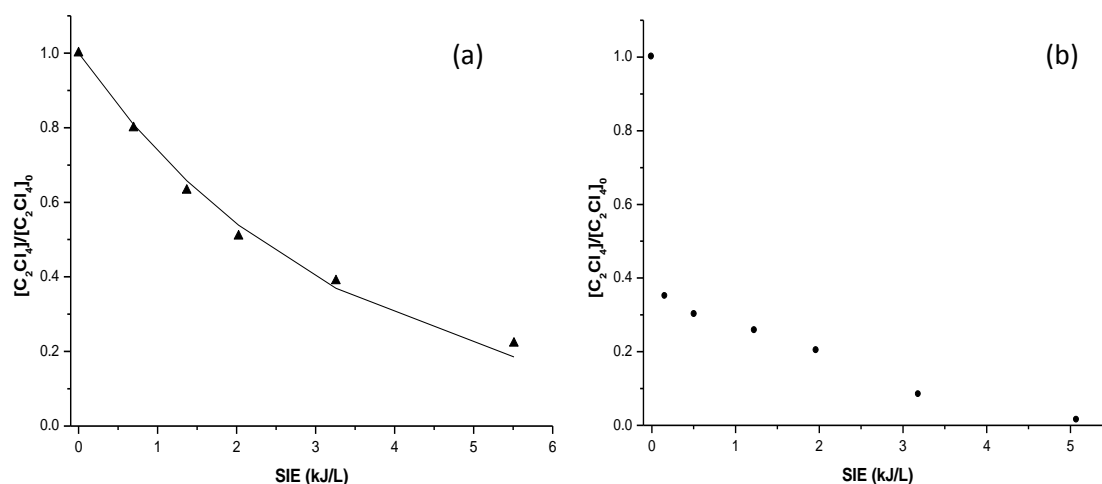


Figura 9: Decomposizione del PCE 500 ppm in aria secca (a) in DC+ e (b) in DC-.

In polarit  positiva la decomposizione segue il tipico andamento esponenziale e i punti sperimentali vengono interpolati molto bene dall'espressione (4) ($R^2=0.99$). La costante di energia risulta pari a $0.31 \text{ L}\cdot\text{kJ}^{-1}$.

In polarit  negativa invece la decomposizione non segue affatto un andamento esponenziale: si ha un rapido decadimento iniziale a bassi valori di energia seguito da un significativo rallentamento in corrispondenza delle energie pi  elevate. L'esperimento   stato ripetuto pi  volte per accertarsi che l'andamento anomalo non fosse dovuto ad errori sperimentali, ma   risultato riproducibile. Non potendo interpolare i punti con l'equazione esponenziale (4), non   stato dunque possibile calcolare la costante di energia k_E in polarit  negativa.

3.2.2 Effetto della concentrazione iniziale di VOC

E' noto dalla letteratura [23,24], ed   stato anche osservato con altri VOC nel gruppo di ricerca presso cui   stata svolta la Tesi [19], che l'efficienza dei processi al plasma dipende dalla concentrazione iniziale di VOC: in particolare, generalmente l'efficienza aumenta al decrescere della concentrazione iniziale e k_E aumenta linearmente con $1/[\text{VOC}]_0$. In letteratura   stato descritto un modello cinetico che rende conto di questo effetto considerando la competizione con il VOC per le specie ossidanti da parte degli intermedi di reazione [23].

La dipendenza dalla concentrazione iniziale implica che i confronti di efficienza possano essere eseguiti solo a parit  di concentrazione iniziale, inoltre tale dipendenza deve essere tenuta in considerazione quando si vogliono eseguire studi

di decomposizione di miscele binarie di VOC. Gli esperimenti in miscela, che verranno descritti nel paragrafo 3.4, sono stati quindi effettuati con una concentrazione iniziale di entrambi i VOC di 250 ppm, mentre gli esperimenti con i singoli VOC sono stati realizzati sia a concentrazione iniziale di 500 ppm che di 250 ppm. Bisogna infatti considerare tre possibili situazioni quando i composti sono trattati in miscela:

1. i due VOC reagiscono con specie ossidanti diverse, per cui non si influenzano reciprocamente e la loro k_E in miscela a 250 ppm è uguale alla loro k_E ottenuta quando sono trattati singolarmente a 250 ppm;
2. i due VOC reagiscono con la/le stesse specie ossidante/i, per cui la loro competizione per essa/e può essere valutata confrontando la loro k in miscela a 250 ppm con quella ottenuta quando sono trattati singolarmente a 500 ppm. In questo modo è come se l'autocompetizione (250 ppm di $VOC_1 + 250$ ppm di VOC_1) venisse considerata il riferimento per valutare la competizione reciproca (250 ppm di $VOC_1 + 250$ ppm di VOC_2);
3. l'efficienza dei VOC aumenta o diminuisce quando sono trattati in miscela perché un VOC o una specie da esso derivante reagisce con l'altro VOC. In questo caso è utile valutare i valori di tutte le k_E a disposizione.

In questo paragrafo viene riportato l'esperimento eseguito in DC+ a 250 ppm per lo scopo appena esposto, mentre in DC-, oltre all'esperimento a 250 ppm, sono stati eseguiti e vengono riportati anche due esperimenti a 100 e 750 ppm, rispettivamente, utili per indagare l'andamento anomalo osservato a 500 ppm (Fig. 9b).

In Figura 10 è mostrato e interpolato l'andamento della frazione residua di tetracloroetilene in funzione della SIE nell'esperimento eseguito in DC+ con concentrazione iniziale pari a 250 ppm.

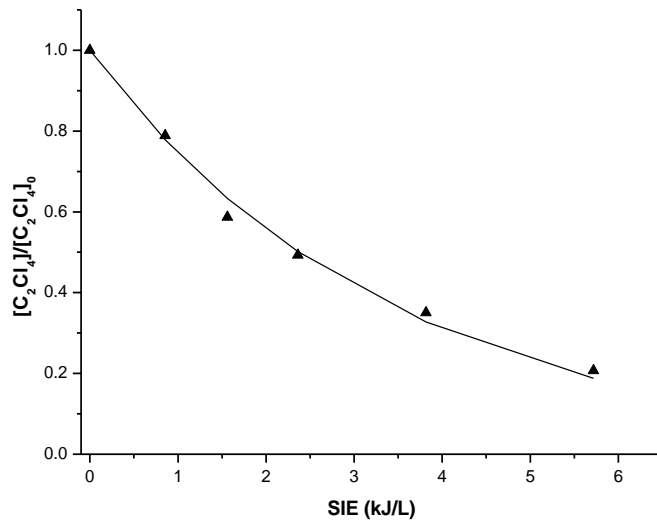


Figura 10: Decomposizione del PCE alla concentrazione iniziale di 250 ppm in DC+.

Come si può notare, anche a questa concentrazione i dati ricavati per la polarità positiva vengono interpolati molto bene dall'equazione esponenziale ($R^2=0.99$). Il valore di k_E ottenuto è pari a $0.29 \text{ L}\cdot\text{kJ}^{-1}$ e non risulta dunque particolarmente dipendente dalla concentrazione iniziale ($k_E(500 \text{ ppm}) = 0.31 \text{ L}\cdot\text{kJ}^{-1}$). Infatti la differenza percentuale tra i due valori di k_E del 6.7% e risulta quindi compresa nell'errore sperimentale (la riproducibilità degli esperimenti è di circa il 10%).

In Figura 11 sono riportati i risultati ottenuti nel trattamento del tetracloroetilene in DC- alle concentrazioni iniziali di 100, 250, 500 e 750 ppm.

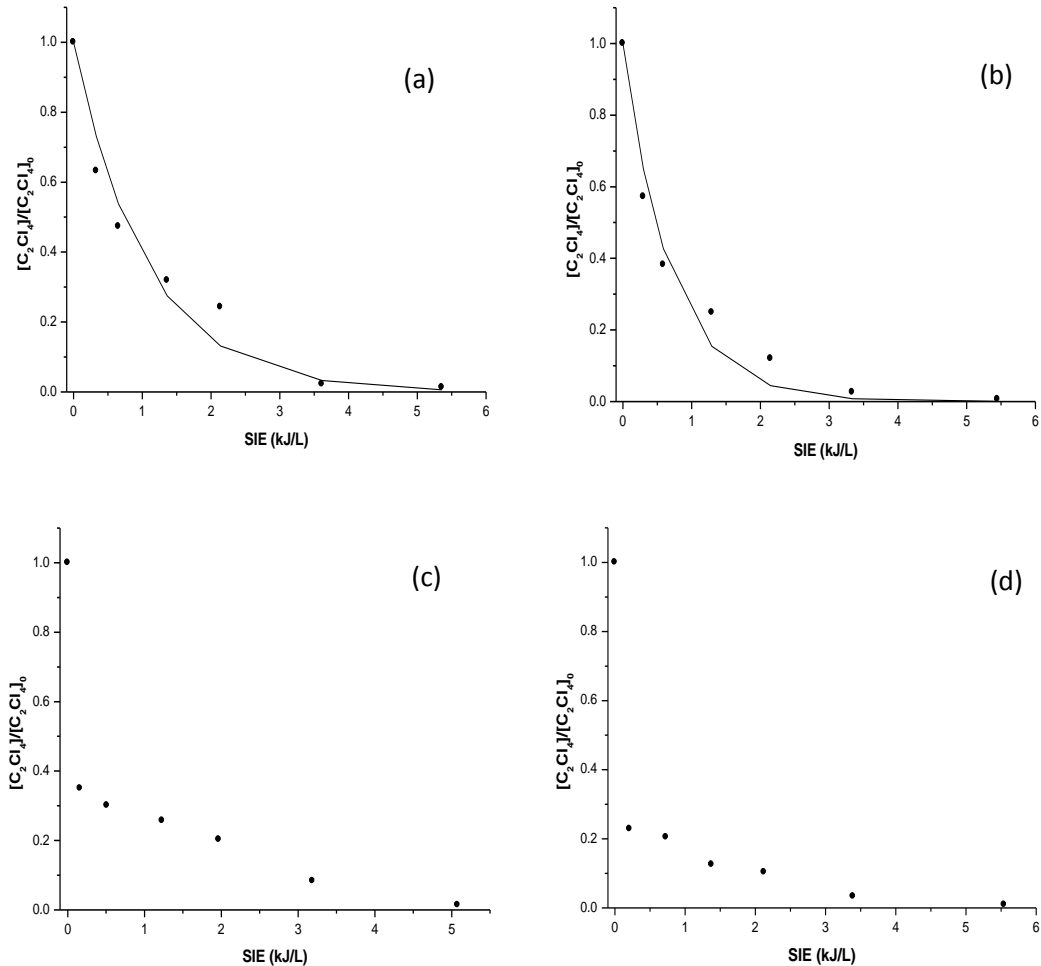


Figura 11: Decomposizione in DC- del PCE in aria secca a concentrazione iniziale pari a (a) 100 ppm, (b) 250 ppm, (c) 500 ppm e (d) 750 ppm.

Come si può notare, nel caso della concentrazione iniziale di 750 ppm si osserva lo stesso andamento anomalo riscontrato per la concentrazione di 500 ppm, ma ancora più accentuato, per cui non è stato possibile fittare i punti con l'espressione (4) e ricavare quindi il valore della k_E .

Nel caso delle concentrazioni più basse (100 e 250 ppm) invece, l'andamento della decomposizione è più simile a quello esponenziale ($R^2=0.96$ per i 100 ppm e $R^2=0.90$ per i 250 ppm). Anche se l'interpolazione non risulta particolarmente buona, è stato comunque ricavato un valore di k_E per questi due casi, considerato indicativo.

I valori di k_E ricavati dall'interpolazione esponenziale nei vari casi sono riportati in Tabella 7.

Concentrazione PCE (ppm)	k_E (L·kJ ⁻¹) (DC-)	k_E (L·kJ ⁻¹) (DC+)
100	0.95	non determinata
250	1.18	0.29
500	non calcolabile	0.31
750	non calcolabile	non determinata

Tabella 7: Valori di k_E ricavati per il PCE in condizioni di aria secca.

Come si può parzialmente dedurre dalla Tabella 7 e come si può osservare in Figura 12, in cui le curve di decomposizione ottenute alle diverse concentrazioni iniziali sono state riunite in un unico grafico, in polarità negativa la k_E aumenta all'aumentare della concentrazione iniziale e questa tendenza è evidente anche se l'andamento della curva di decomposizione non è esponenziale come si può vedere in Figura 12.

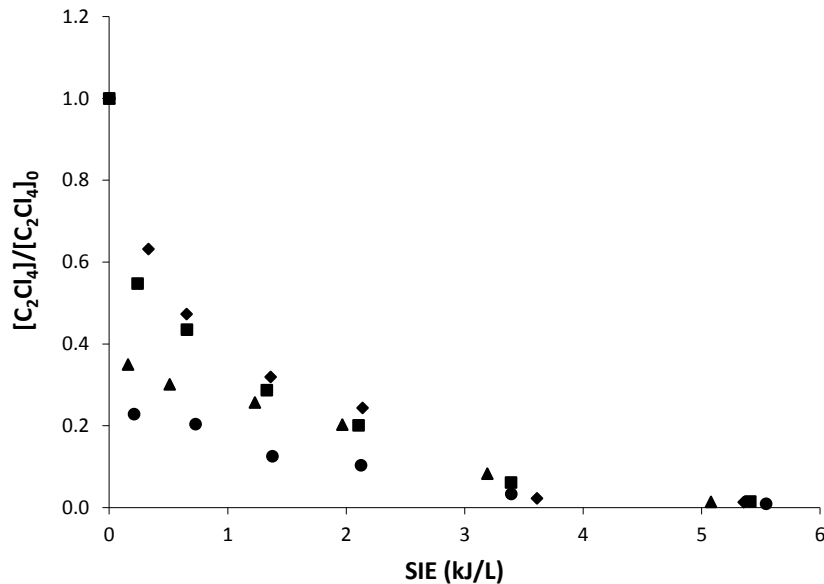


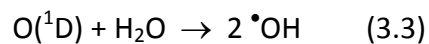
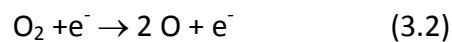
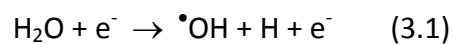
Figura 12: Decomposizione in DC- del PCE in aria secca a concentrazione iniziale pari a 100 ppm (◆), 250 ppm (■), 500 ppm (▲) e 750 ppm (●).

La prima ipotesi che è stata considerata ed indagata per spiegare l'andamento non esponenziale della decomposizione del tetracloroetilene considera la possibilità che, in seguito all'applicazione della scarica elettrica in polarità negativa, il composto o le specie da esso derivanti aderiscano alla pareti di acciaio del reattore causando quel brusco calo che si nota inizialmente. Questo fenomeno potrebbe non risentire particolarmente della tensione elettrica applicata, e potrebbe essere più accentuato in presenza di una maggiore concentrazione iniziale di tetracloroetilene. Per verificare questa ipotesi è stata eseguita la prova seguente: il tetracloroetilene è stato trattato in DC- a 13 kV per 10 minuti, il reattore è stato quindi flussato con aria secca per 15 minuti (il tipico tempo di pulizia del reattore) e la scarica è stata riaccesa in aria a 21.5 kV, per vedere se l'eventuale tetracloroetilene aderito sulle pareti del reattore veniva rilasciato come tale o sottoforma dei tipici prodotti della sua decomposizione. Il gas in uscita durante la scarica in aria è stato quindi analizzato sia tramite FT-IR che GC. In particolare, il primo spettro IR è stato registrato dopo soli 30 secondi dall'applicazione della scarica, il tempo minimo per assicurarsi che la cella di campionamento dello strumento contenesse effettivamente il gas trattato, ma non è stato rilevato nessun segnale dovuto al PCE o ai suoi prodotti di decomposizione, dimostrando che l'ipotesi formulata non è valida e che il PCE non rimane aderito alle pareti del reattore e non viene quindi rilasciato durante la scarica. Una seconda ipotesi, che verrà valutata in futuro, attribuisce il fatto che l'andamento della percentuale di decomposizione in funzione dell'energia specifica non è esponenziale ad una variazione del regime di scarica al variare della tensione applicata e dunque alla variazione delle caratteristiche fisiche della scarica. Era stato infatti osservato anche nel caso di altri VOC uno scostamento dal decadimento esponenziale dovuto a questo motivo, anche se tale scostamento era molto meno marcato [16].

3.2.3 Effetto dell'umidità

Come anticipato nel paragrafo 3.2, lo studio di decomposizione del tetracloroetilene è stato effettuato anche in condizioni di aria umida con umidità relativa pari al 40% e concentrazione iniziale di VOC di 500 ppm.

Lo studio dell'effetto dell'umidità risulta particolarmente interessante per applicazioni pratiche in quanto l'aria ambiente contiene sempre una certa percentuale di umidità. Studi precedenti hanno mostrato che la maggior parte dei VOC non risente dell'umidità quando vengono trattati in DC+, mentre subisce un significativo aumento di efficienza quando sono trattati in DC- [16,18,19]. L'effetto in DC- è attribuibile all'aumento di concentrazione del radicale ossidrilico che si verifica quando aumenta la concentrazione di acqua nel sistema. Il radicale $\bullet\text{OH}$ si forma infatti in seguito all'applicazione della scarica tramite due reazioni che coinvolgono entrambe la molecola di acqua, vale a dire la dissociazione elettronica dell'acqua (reazione 3.1) e la reazione dell'acqua con atomi di ossigeno eccitato $\text{O}(^1\text{D})$, derivanti dalla dissociazione dell'ossigeno molecolare (reazioni 3.2-3.3) [17].



Gli esperimenti in aria umida permettono dunque di valutare il ruolo del radicale ossidrilico nella degradazione dei VOC attivata da plasma atmosferico.

In Figura 13 vengono riportate le curve di decomposizione ottenute con umidità relativa pari al 40% in entrambe le polarità, messe a confronto con quelle ricavate in aria secca.

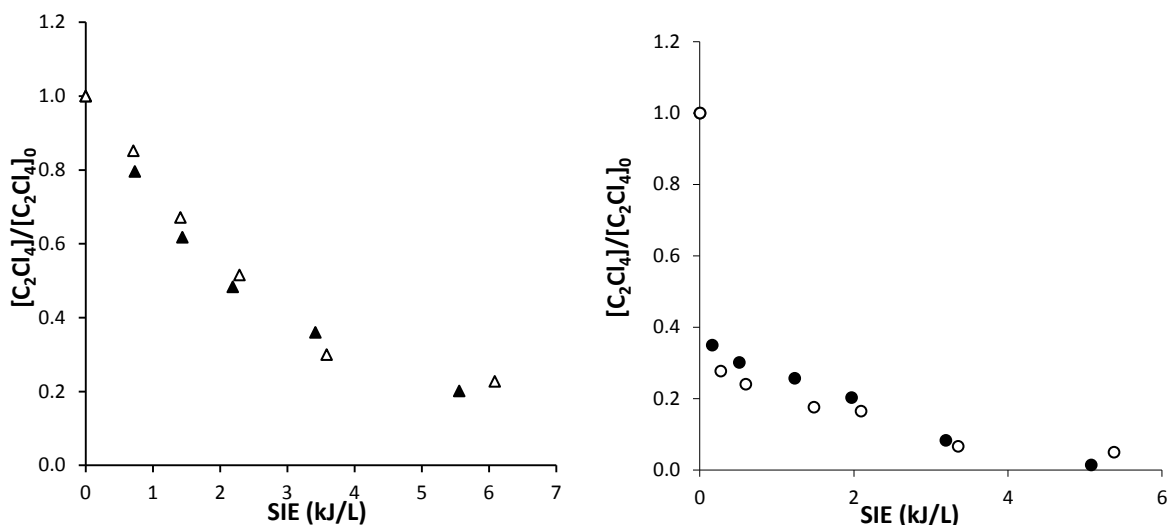


Figura 13: Decomposizione in DC+ di PCE 500 ppm (a) in aria secca (▲) e aria umida (△); decomposizione in DC- di PCE 500 ppm (b) in aria secca (●) e aria umida (○).

Appare subito chiaro che la presenza di umidità non causa alcuna variazione dell'efficienza di decomposizione del tetracloroetilene: le curve di decomposizione in aria secca e in aria umida infatti risultano quasi perfettamente sovrapponibili in entrambe le polarità. La costante di energia, calcolata anche in questo caso solo per la polarità positiva, è pari a $0.29 \text{ L}\cdot\text{kJ}^{-1}$ e differisce da quella ottenuta in aria umida di un valore inferiore all'errore sperimentale. In DC+ questo risultato è analogo a quello ottenuto con i VOC studiati in precedenza nel gruppo di ricerca ed è attribuibile al fatto che la quantità di radicale ossidrilico che si produce durante la scarica in DC+ è molto bassa [17] e quindi non è tale da poter modificare in modo evidente l'efficienza di decomposizione. È noto invece che la scarica in polarità negativa produce una grande quantità di radicale ossidrilico per cui il risultato ottenuto suggerisce che il tetracloroetilene non reagisca con quest'ultimo.

3.2.4 Studio spettroscopico del radicale ossidrile

Studi di spettroscopia di emissione ottica (OES, Optical Emission Spectroscopy) hanno permesso di osservare ed analizzare alcune specie eccitate prodotte dal plasma in presenza e in assenza di tetracloroetilene. Come riportato nell'Introduzione, gli elettroni generati dal plasma infatti sono abbastanza energetici da eccitare gli atomi e le molecole con cui collidono. Le specie eccitate possono poi diseccitarsi tramite trasferimento di energia ad altri atomi o molecole in seguito a collisioni, processi chimici oppure radiativamente emettendo fotoni. Il plasma è dunque un mezzo gassoso luminoso che può essere studiato attraverso diversi metodi spettroscopici [25].

La spettroscopia di emissione ottica è la tecnica che viene comunemente usata per analizzare la radiazione emessa dal plasma e studiare le specie e i parametri del plasma, nella regione dell'UV del visibile e del NIR [26]. Trattandosi di una tecnica in situ, non rende necessaria la preparazione del campione, che può essere analizzato in continuo, fornendo quindi informazioni in tempo reale [27].

Le misure spettroscopiche e le elaborazioni dei dati presentate nella Tesi sono state realizzate con lo strumento descritto nel paragrafo 2.2.5 affiancando un'assegnista esperta in spettroscopia di emissione ottica dei plasmi.

Le specie principali che sono state identificate sono riportate in Tabella 8.

Specie osservate	λ (nm)
OH	306 - 309
O	777.5 ; 844.6
N ₂ ⁺	391.4
N ₂	367.19; 371.05; 375.54 ; 380.49; 394.3

Tabella 8: specie eccitate osservate tramite spettroscopia

Lo studio si è focalizzato sul radicale ossidrilico che è una delle specie reattive principali che si formano nel plasma in aria e che generalmente contribuisce in larga misura alla decomposizione dei VOC, soprattutto in DC-. Le informazioni ottenute dallo studio spettroscopico, integrate con quelle ottenute dagli studi di decomposizione, possono essere utili per comprendere il ruolo svolto dal radicale ossidrilico nella decomposizione dei VOC e, nel caso specifico, del tetracloroetilene.

La banda roto-vibrazionale del radicale ossidrilico, corrispondente alla transizione $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ($\Delta v=0$), è visibile e risulta distinta da altre bande, in particolare da quelle dell'azoto, per cui la sua intensità può essere analizzata integrando la regione compresa tra 306 e 309 nm [26].

In Figura 14 è riportato un esempio degli spettri acquisiti nella regione spettrale in cui si colloca tale banda (Figura 14.a) e un ingrandimento della stessa nell'intervallo di lunghezza d'onda in cui è stata integrata per le analisi (Figura 14.b).

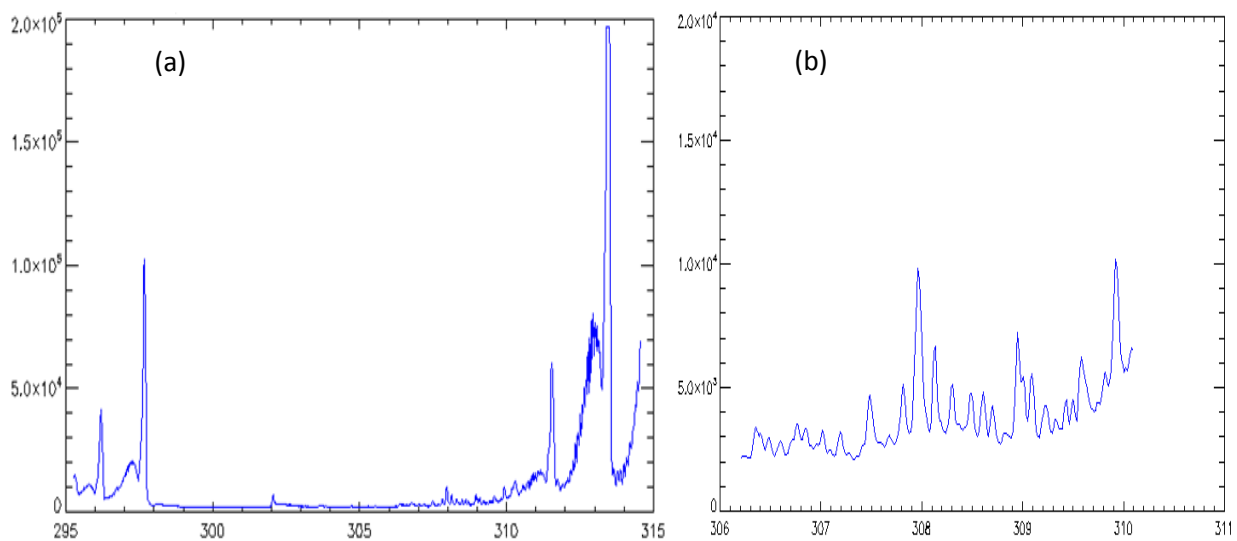


Figura 14: Spettro acquisito dallo spettrografo (a) e ingrandimento della regione in cui si colloca la banda del radicale ossidrilico (b).

L'andamento dell'emissività del radicale ossidrilico eccitato in funzione dell'energia specifica è stato seguito sia in polarità negativa che in polarità positiva in aria secca e in condizioni di umidità relativa pari al 40%, sia in presenza che in assenza di tetracloroetilene (concentrazione iniziale pari a 500 ppm e flusso totale pari a 500

mL/min). Il valore dell'area della banda è stato poi messo in grafico in funzione dell'energia specifica, come mostrato in Figura 15.

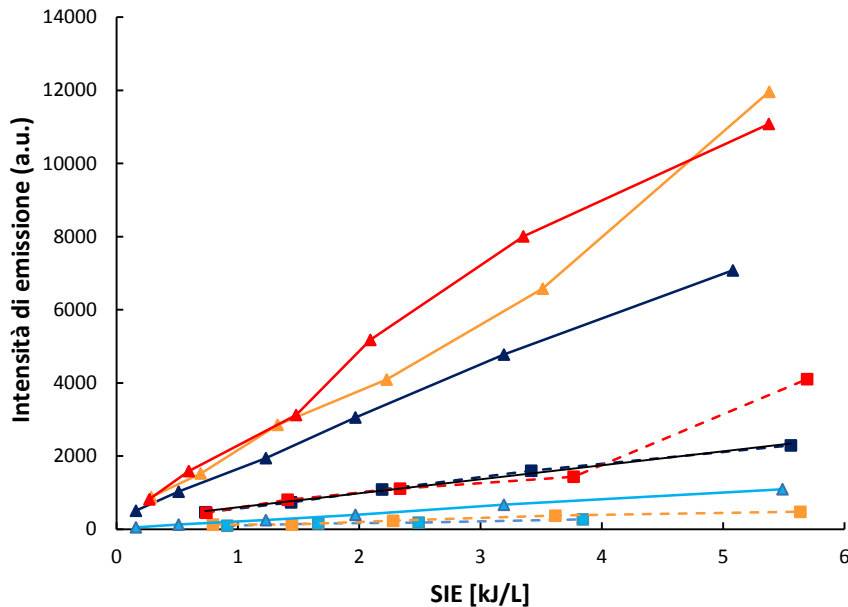


Figura 15: andamento del radicale ossidrilico in DC+ aria secca (■); DC+ aria secca con PCE (■); DC+ aria umida (■); DC+ aria umida con PCE (■); DC- aria secca (▲); DC- aria secca con PCE (▲); DC- aria umida (▲); DC- aria umida con PCE (▲)

Si può notare che in DC+ l'intensità di emissione del radicale ossidrilico rimane all'incirca costante al variare dell'umidità, mentre sia in aria secca che in aria umida è leggermente maggiore in presenza dell'inquinante.

In polarità negativa invece l'intensità della banda del radicale ossidrilico aumenta significativamente all'aumentare dell'umidità relativa, sia in assenza che in presenza di inquinante. La presenza del tetracloroetilene non ha effetti significativi in aria umida, mentre comporta un forte aumento dell'intensità di emissione del radicale eccitato in aria secca.

In generale, l'emissività di una specie è proporzionale alla densità della specie stessa al livello fondamentale e alla sezione d'urto del processo di eccitazione che dipende a sua volta dai parametri di plasma (densità e temperatura elettronica). Per tale motivo non è possibile dare un valore assoluto della concentrazione del radicale. I risultati ottenuti sono stati dunque integrati con quelli di esperimenti svolti

precedentemente all'interno del gruppo di ricerca, nei quali è stato usato il monossido di carbonio come "probe" per la stima della concentrazione relativa del radicale OH. Il CO nel plasma, infatti, reagisce selettivamente con il radicale ossidrile, dando anidride carbonica e idrogeno atomico secondo la seguente reazione[5]:

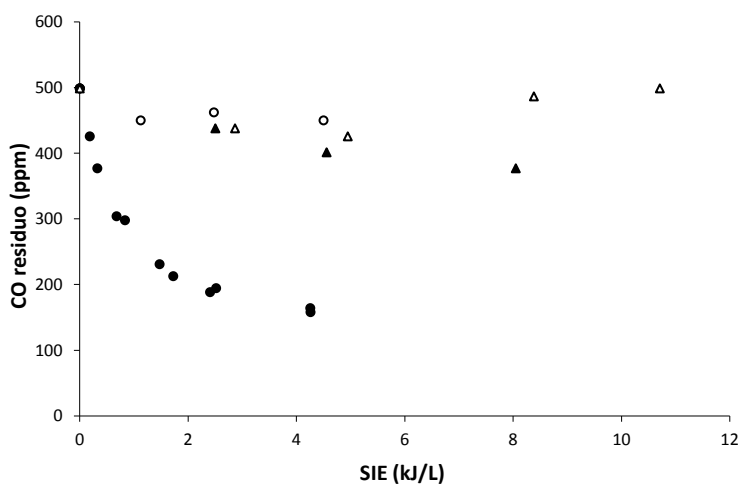
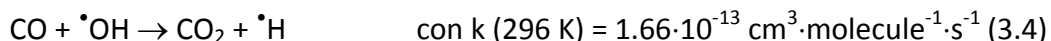


Figura 16: CO residuo in DC- aria secca (○); DC- aria umida (●); DC+ aria secca (△); DC+ aria umida (▲).

L'aumento di efficienza della trasformazione di CO in CO₂ osservato in aria umida (Figura 16) ha dimostrato che la produzione di radicale ossidrile aumenta con l'umidità. L'entità di questo aumento non è quantificabile ma risulta molto maggiore in DC- rispetto che in DC+. Da questo punto di vista i risultati ottenuti tramite analisi spettroscopica sono coerenti con gli esperimenti eseguiti in passato. Al contrario, l'aumento dell'intensità di emissione di $\cdot\text{OH}$ eccitato in presenza di tetracloroetilene, osservato in DC+ e in DC- in condizioni di aria secca, è di difficile interpretazione. Nel caso in cui il tetracloroetilene reagisse con $\cdot\text{OH}$, ci si aspetterebbe una diminuzione dell'intensità della banda di emissione di quest'ultimo. Il fatto che tale diminuzione non si verifichi potrebbe dunque

confermare che il tetracloroetilene non reagisce con il radicale $\bullet\text{OH}$, come dedotto dagli studi di decomposizione. Tuttavia, è difficile correlare un aumento di intensità della banda con i risultati relativi alla decomposizione. In linea di principio questo aumento potrebbe essere imputato al contributo di una reazione di formazione di $\bullet\text{OH}$ aggiuntiva, che si verifica solo in presenza di tetracloroetilene. L'unico processo ritenuto realistico è la reazione tra acqua e Cl (reazione 3.5), ma ha una costante di velocità molto bassa; inoltre, dovrebbe essere favorita in aria umida.



Una seconda ipotesi considera la possibilità che in presenza del tetracloroetilene e dei processi che lo coinvolgono ad essere favorita non sia la formazione di $\bullet\text{OH}$ ma unicamente la sua eccitazione e che esista dunque un meccanismo che promuove la transizione opposta a quella di rilassamento che viene poi rivelata tramite spettroscopia di emissione.

3.2.5 Studio dei prodotti di decomposizione

L'obiettivo ideale del trattamento di VOC mediante tecniche al plasma è la completa conversione del carbonio organico in CO₂. Tuttavia, nel caso di molti VOC l'alimentazione elettrica in continuo non si è dimostrata sufficientemente efficiente da ossidare completamente i composti organici in esame, ma è stata rilevata la formazione di CO e altri prodotti di ossidazione parziale. Se da un lato questo comporta l'inapplicabilità della tecnica tal quale, dall'altro permette lo studio dei meccanismi di decomposizione dei VOC, in quanto consente di rilevare, e talvolta anche di quantificare, gli intermedi del processo di ossidazione e di risalire di conseguenza alle reazioni che li hanno generati.

Nei cromatogrammi acquisiti tramite GC-FID per quantificare il tetracloroetilene è stato rilevato un solo picco relativo a prodotti di decomposizione. Esso è stato identificato tramite l'analisi GC-FID/MS eseguita con il cromatografo descritto nel paragrafo 2.2.3, su cui è montata la stessa colonna (PLOT Q) impiegata per le analisi GC-FID, ed è stato attribuito a cloroformio ($t_r = 11.5$ min).

Altri prodotti di decomposizione sono stati invece individuati tramite analisi GC/MS eseguita con il cromatografo descritto nel paragrafo 2.2.3, su cui è montata una colonna capillare (5% difenil 95% dimetil-polisilossano), e analisi FT-IR. L'identificazione si è basata sul confronto degli spettri ottenuti con quelli riportati nelle banche dati, NIST [28] nel caso degli spettri di massa, e sia NIST che Ansyco [29] nel caso degli spettri IR. CO e CO₂ sono stati individuati e quantificati tramite FT-IR, come descritto nel paragrafo 2.2.2, mentre per gli altri prodotti di decomposizione, identificati tramite GC/MS e FT-IR, è stato seguito unicamente l'andamento relativo in funzione della SIE.

In Figura 17 sono riportate le concentrazioni di CO e CO₂, ottenute rispettivamente dalla misura dell'altezza della banda a 2176 cm⁻¹ e dall'integrazione della banda a 2350 cm⁻¹.

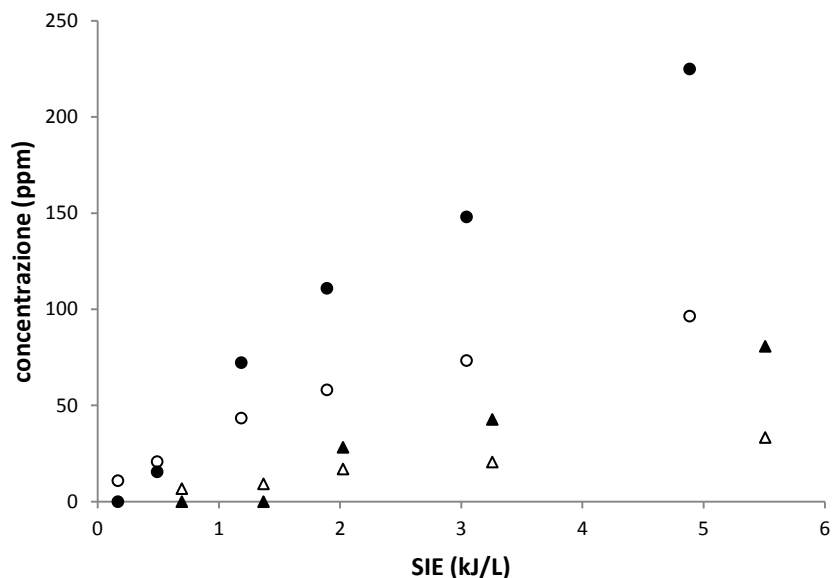


Figura 17: Andamento della formazione di CO in DC- (●), CO₂ in DC- (○), CO in DC+ (▲), CO₂ in DC+ (△).

Come si può notare dal grafico, in polarità negativa si forma una concentrazione maggiore sia di anidride carbonica che di monossido di carbonio rispetto alla polarità positiva, in accordo con il fatto che in DC- la decomposizione del tetracloroetilene è molto più efficiente.

Inoltre in entrambe le polarità la quantità di monossido di carbonio prodotta risulta maggiore a quella di anidride carbonica. Dal momento che la conversione di CO a CO₂ nel plasma è dovuta prevalentemente alla reazione con il radicale $\bullet\text{OH}$, che in condizioni di aria secca è presente in concentrazione bassa, si può considerare che la CO₂ quantificata derivi direttamente dall'ossidazione del tetracloroetilene e non di CO e si può prevedere che in condizioni di aria umida venga convertita in CO₂.

Oltre a CO e CO₂ l'analisi FT-IR ha permesso di identificare altri due importanti prodotti di decomposizione del tetracloroetilene, vale a dire fosgene e tricloroacetilcloruro (Figura 18), riportati in letteratura come i prodotti di decomposizione principali del tetracloroetilene [21,30,31,32].

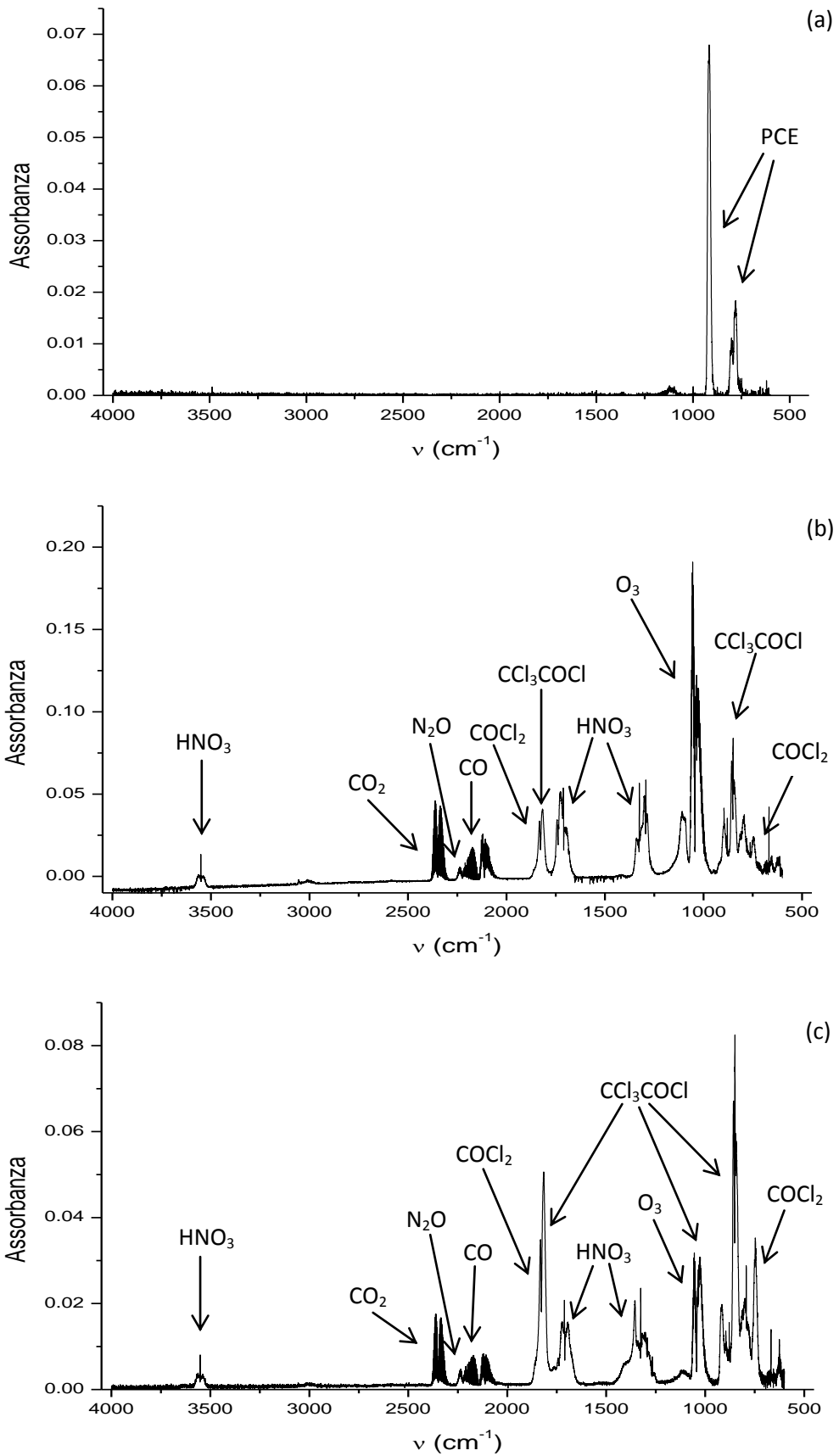


Figura 18: Spettri IR del PCE (concentrazione iniziale 500 ppm)(a) prima dell'accensione della scarica e in seguito a trattamento al plasma (b) in DC- a 21.5 kV e (c) in DC+ a 21.5 kV.

Dal confronto degli spettri IR ottenuti nelle due polarità appare chiaro che essi si formano sia in DC+ che in DC-, con la differenza che in DC-, in cui, a parità di tensione applicata alla scarica, l'efficienza di decomposizione risulta maggiore sono presenti in maggior quantità. Dato che le bande IR di questi prodotti risultano sovrapposte o tra di loro o con il PCE, il loro andamento durante la decomposizione è stato seguito considerando l'altezza a 745 cm^{-1} per il fosgene e l'altezza a 860 cm^{-1} per tricloroacetilcloruro, in cui le bande non sono sovrapposte a nessun altro composto.

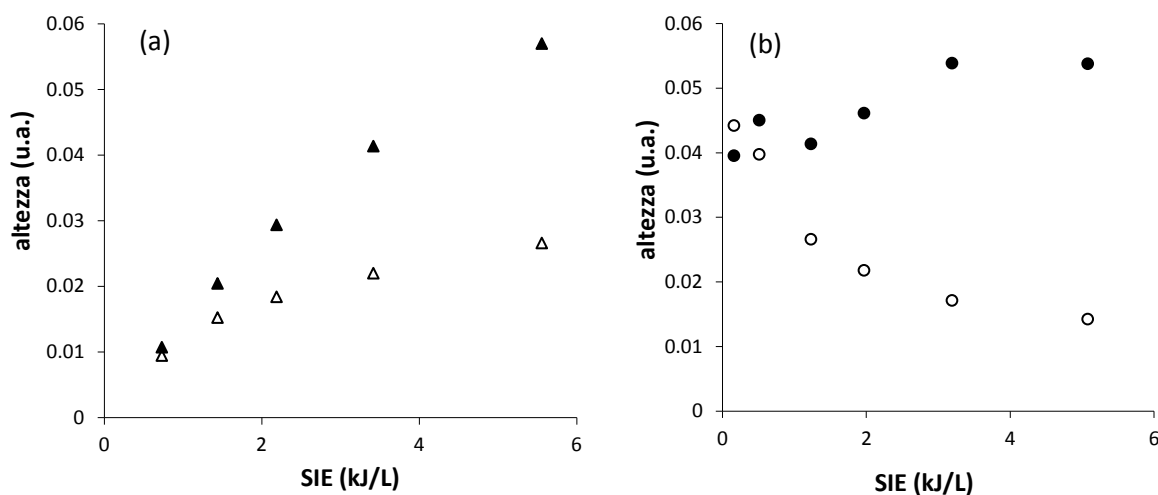


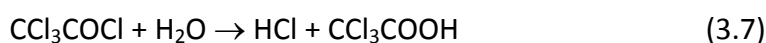
Figura 19: (a) Andamento della formazione in DC+ (a) di tricloroacetilcloruro (▲) e fosgene (△) e in DC- (b) di tricloroacetilcloruro (●) e fosgene (○).

Come si può notare dai grafici presentati nella Figura 19 i due composti presentano andamenti diversi a seconda della polarità della scarica: in polarità positiva aumentano all'aumentare dell'energia specifica, al contrario in polarità negativa il fosgene diminuisce all'aumentare dell'energia mentre il tricloroacetilcloruro sembra rimanere all'incirca costante. Considerando il potere ossidante del plasma ci si aspetta che si tratti di intermedi di decomposizione, cioè che vengano anch'essi decomposti nel sistema: effettivamente il fosgene in DC- viene decomposto contemporaneamente al tetracloroetilene. Nel caso del fosgene in DC+ e del tricloroacetilcloruro in entrambe le polarità la loro concentrazione potrebbe diminuire e annullarsi dopo aver raggiunto un valore di concentrazione massimo. D'altra parte, non potendo aumentare ulteriormente la tensione di scarica applicata

al reattore per verificare che effettivamente il fosgene e il tricloroacetilcloruro vengano decomposti quando viene applicata un'energia maggiore, si è tentato di eliminarli facendo gorgogliare il gas in uscita in acqua. In realtà questa procedura viene considerata la più efficace anche in letteratura quando il tetracloroetilene viene trattato tramite fasci di elettroni ad alta energia (e-beams) e fotolisi, dato che anche questi processi danno luogo alla formazione degli stessi prodotti osservati nel trattamento al plasma [6]. Il fosgene è un composto più tossico del suo precursore, il tetracloroetilene, ma può essere facilmente trasformato in acido cloridrico e anidride carbonica per reazione con acqua (reazione 3.6).



Anche il tricloroacetilcloruro può essere idrolizzato in acqua trasformandosi in acido tricloroacetico e acido cloridrico secondo la reazione:



La prima prova per eliminare questi prodotti dal gas in uscita dal reattore è stata effettuata facendo gorgogliare il gas trattato in DC+ a 21.5 kV in 100 mL di acqua milliQ. È stata scelta la polarità positiva poiché in questo caso la formazione di fosgene aumenta con l'energia fornita al sistema, mentre nel caso della polarità negativa diminuisce. Alla tensione scelta la decomposizione del tetracloroetilene è pari a circa l'80%.

La prova è stata monitorata tramite analisi FT-IR registrando gli spettri del gas in uscita prima e dopo il gorgogliamento. Come si può osservare negli spettri, riportati in Figura 20, in seguito al gorgogliamento la banda relativa al fosgene scompare, mentre quella relativa al tricloroacetilcloruro cala leggermente di intensità. Viene contemporaneamente osservato un aumento del segnale relativo a CO₂. È inoltre importante sottolineare che la banda relativa al tetracloroetilene rimane invariata.

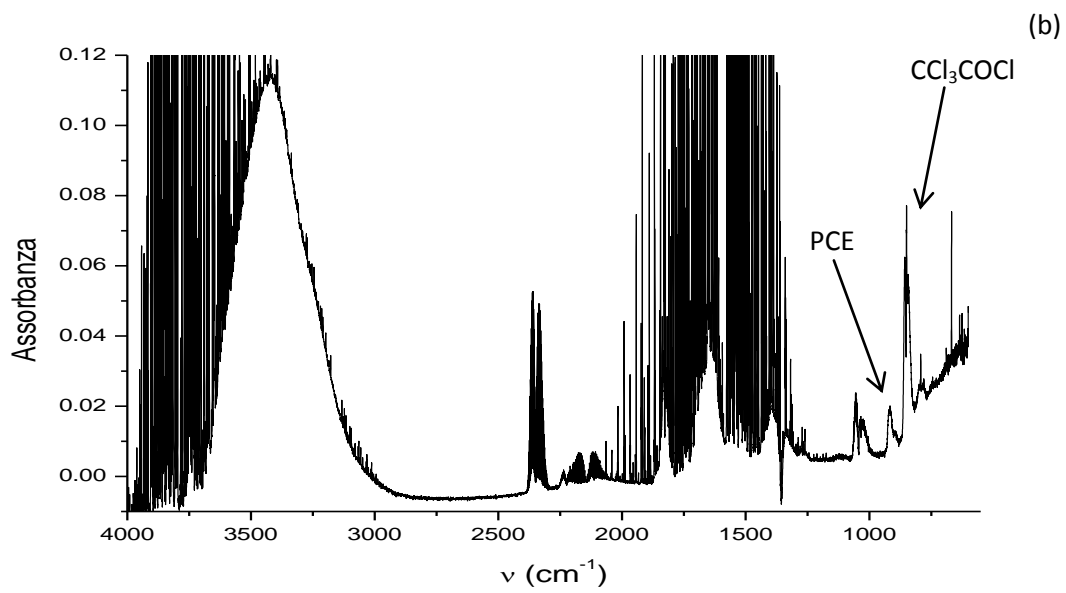
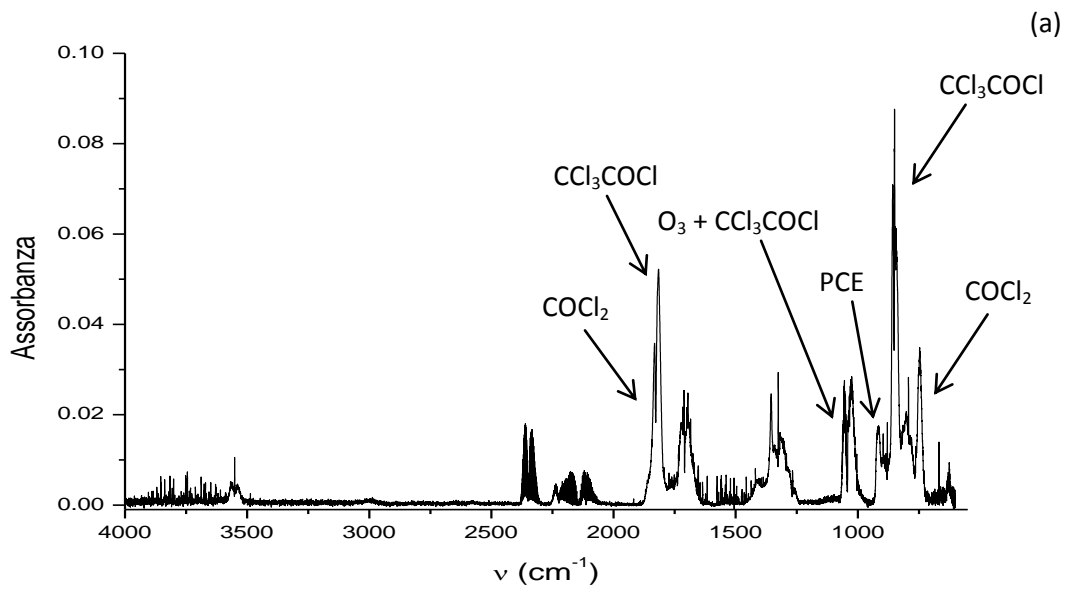


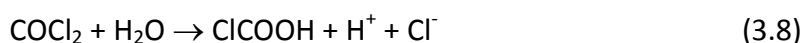
Figura 20: Spettri IR del gas in uscita dal reattore prima del gorgogliamento (a) e durante il gorgogliamento (b).

Per avere una stima della concentrazione di cloruro liberato in acqua, la soluzione ottenuta in seguito a gorgogliamento per 5 minuti è stata analizzata tramite cromatografia ionica. La concentrazione risultante è riportata in Tabella 9 e confrontata con la concentrazione massima (C_{max}) attesa nel caso in cui tutto il cloro derivante dalla frazione di tetracloroetilene decomposto fosse convertita in cloruro e dissolta in acqua.

Condizioni	C (M)	$C_{teorica}$ (M)	$C/C_{teorica} \times 100$
acqua milliQ	$3.69 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	22.52%
soluzione $5 \cdot 10^{-3}$ M NaOH	$5.43 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	33.14%

Tabella 9: Concentrazione di cloruri ottenuta dopo il gorgogliamento del gas in uscita dal reattore.

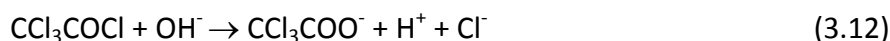
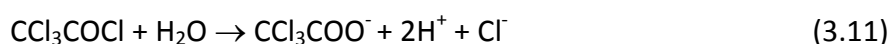
La concentrazione di cloruri ottenuta risulta molto minore rispetto a quella massima, sia perché parte del tricloroacetilcloruro non viene idrolizzato sia perché se viene idrolizzato ad acido tricloroacetico ogni molecola rilascerà in soluzione solo un quarto del cloro di cui è composta. L'esperienza è stata dunque ripetuta facendo gorgogliare il gas in uscita in una soluzione basica (100 mL contenenti NaOH $5 \cdot 10^{-3}$ M), in quanto l'anione idrossido è in grado di catalizzare sia l'idrolisi del fosgene che quella del cloroformio derivante dal tricloroacetilcloruro. In condizioni neutre l'idrolisi del fosgene è un processo a due stadi (reazioni 3.8 e 3.9),



in cui la formazione dell'acido carbonico monoclorurato costituisce lo stadio che limita la velocità del processo e risulta lento a pH neutro ($k \approx 10 \text{ s}^{-1}$ [33,34] ma veloce in soluzione basica ($k = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ in soluzione 1 M di NaOH [34]). La presenza di OH^- modifica infatti lo stadio che determina la velocità (reazione 3.10).



La decomposizione in acqua del tricloroacetato derivante dal tricloroacetilcloruro in condizioni basiche è un processo unimolecolare in seguito al quale si ha la formazione di cloroformio. In condizioni fortemente basiche è possibile idrolizzare anche il cloroformio secondo le reazioni 3.15-3.17.



La concentrazione e la percentuale di cloruro ottenuta nell'esperimento di gorgogliamento a pH basico è riportata in Tabella 9.

Come si può vedere, la concentrazione ottenuta risulta leggermente maggiore rispetto a quella ottenuta precedentemente ma comunque molto minore di quella massima. Probabilmente la concentrazione di NaOH impiegata per rendere la soluzione di gorgogliamento basica non era sufficiente per riuscire a catalizzare l'idrolisi del cloroformio (3.15). Inoltre, confrontando le velocità di idrolisi del fosgene (reazione 3.10) e del tricloroacetilcloruro (reazione 3.12) a pH neutro riportate in letteratura, contrariamente a quanto osservato negli spettri IR, ci si sarebbe aspettati una maggiore difficoltà ad idrolizzare il fosgene piuttosto che il tricloroacetilcloruro. D'altra parte bisogna considerare che l'efficienza nell'eliminazione di fosgene e tricloroacetilcloruro tramite gorgogliamento in soluzione acquosa dipende anche dalla loro concentrazione, dalla velocità del flusso gassoso, dal volume della soluzione e quindi, più in generale, dall'efficienza del loro trasferimento dalla fase gassosa a quella liquida. E' probabile dunque che il tricloroacetilcloruro rivelato tal quale in seguito al gorgogliamento non sia stato sottoposto a condizioni favorevoli per il suo trasferimento in acqua.

Un ultimo fattore da considerare è che oltre a fosgene e tricloroacetilcloruro, si formano altri composti clorurati, che, anche se presenti in concentrazione minoritaria, contribuiscono tuttavia a complicare il bilancio del cloro nel processo. Tali prodotti sono stati identificati tramite GC/MS e sono elencati in Tabella 10, unitamente a fosgene e tricloroacetilcloruro, che sono stati rivelati anche con questa tecnica.

t_r (min)	specie
1.4	fosgene
2.3	cloroformio
2.9	tetracloruro di carbonio
6.3	tetracloroetilene ossido
7.7	tricloroacetilcloruro

Tabella 10: Prodotti di decomposizione individuati tramite analisi GC/MS.

Gli spettri di massa dei prodotti osservati sono riportati in Figura 21.

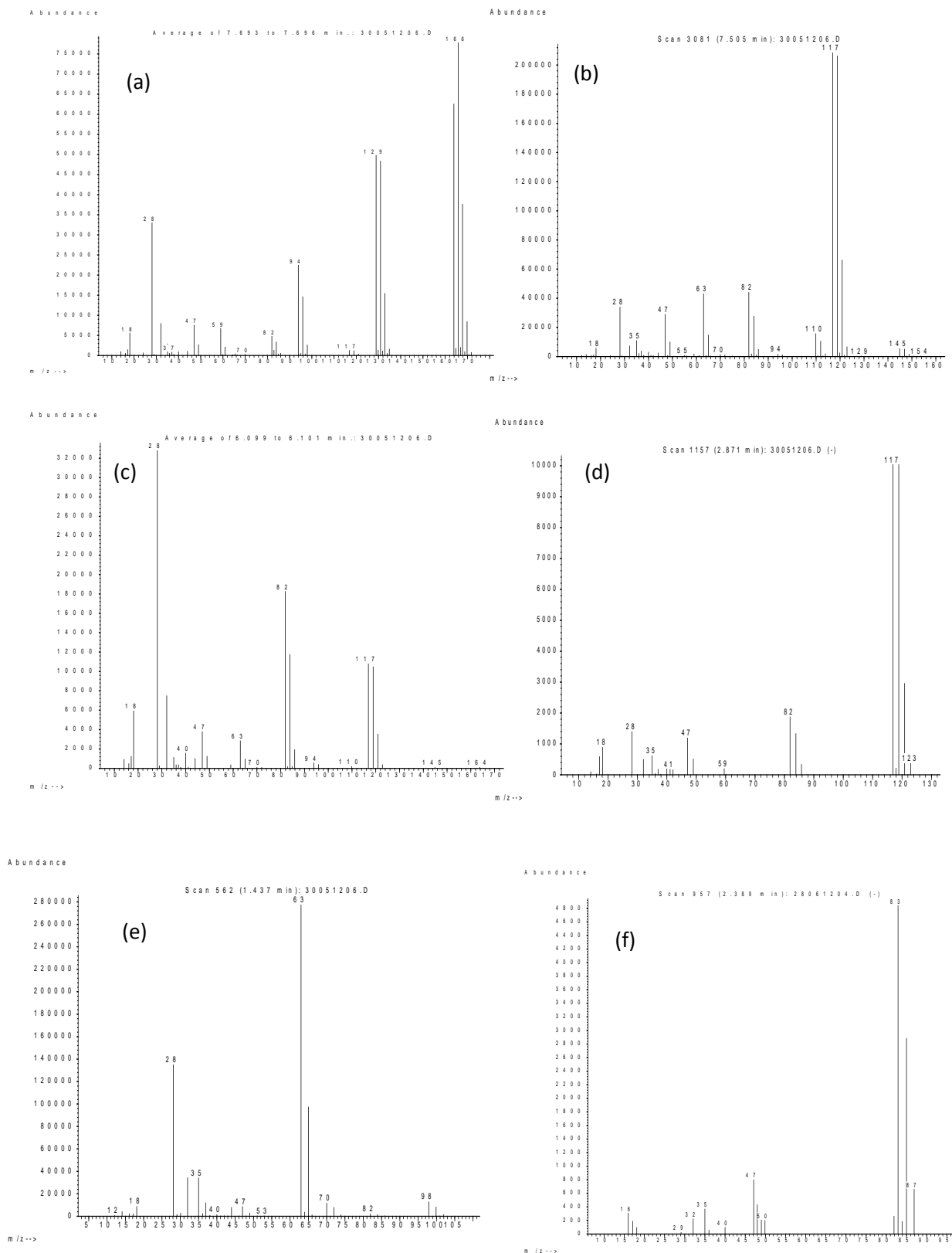
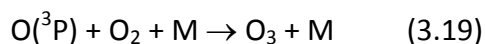
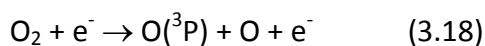


Figura 21: Spettri di massa di (a) tetracloroetilene, (b) tricloroacetilcloruro, (c) tetracloroetilene ossido, (d) tetracloruro di carbonio, (e) fosgene, (f) cloroformio.

3.2.6 Formazione di ozono

L'ozono si forma per effetto dell'applicazione della scarica in aria per reazione dell'ossigeno molecolare con l'ossigeno atomico allo stato fondamentale $O(^3P)$, derivante a sua volta dalla dissociazione dell'ossigeno molecolare (reazioni 3.18-3.19) [18].



La formazione di ozono è stata monitorata quantitativamente tramite analisi FT-IR integrando la banda dell'ozono centrata a 1050 cm^{-1} . La calibrazione per la determinazione della concentrazione di ozono era stata svolta precedentemente dal gruppo di ricerca tramite titolazione iodometrica [5].

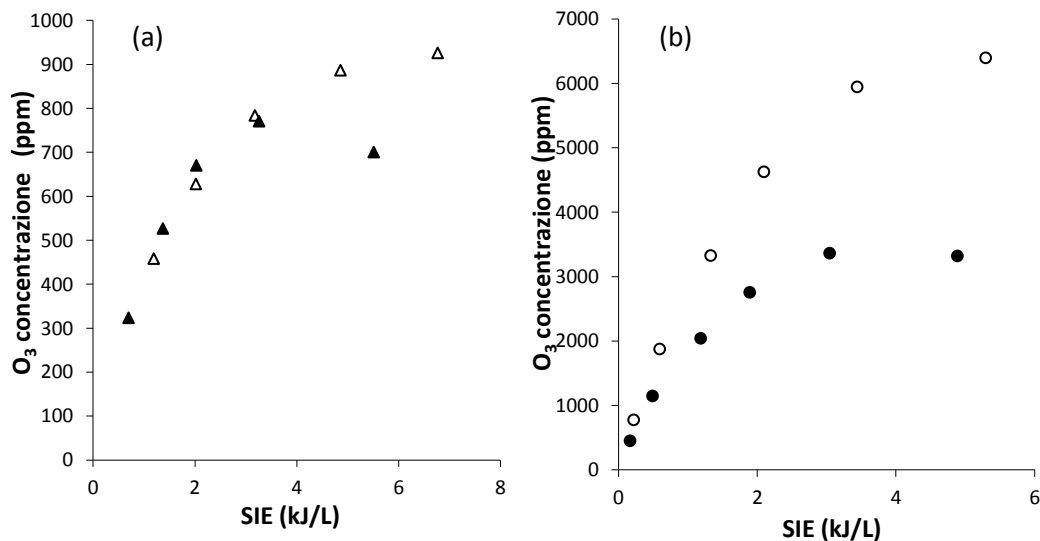
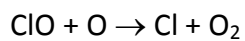
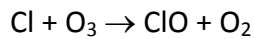


Figura 22: Andamento della formazione di ozono in DC+ (a) in aria secca (Δ) e in aria contenente PCE (\blacktriangle) e in DC- (b) in aria secca (\circ) e in aria contenente PCE (\bullet).

In Figura 22 è riportato l'andamento della concentrazione di ozono in funzione della SIE in assenza e in presenza di tetracloroetilene. Come si può notare, in polarità negativa si forma molto più ozono rispetto alla polarità positiva, circa 7 volte tanto se si considera l'aria senza inquinante. E' noto che la scarica in polarità negativa infatti è molto più efficiente nella produzione di ozono [9].

In presenza di tetracloroetilene in polarità negativa si assiste ad una significativa diminuzione della concentrazione di ozono che potrebbe indicare che quest'ultimo reagisce con il tetracloroetilene oppure che il tetracloroetilene reagisce con $O(^3P)$ deprimendo di conseguenza la sua reazione con l'ossigeno molecolare e dunque la formazione di ozono. Una terza possibilità considera che l'ozono sia decomposto per reazione con cloro atomico secondo le reazioni [2]:



Si tratta delle stesse reazioni responsabili della distruzione dell'ozono stratosferico, descritta nell'Introduzione.

In polarità positiva invece la concentrazione di ozono prodotta rimane all'incirca la stessa anche in presenza dell'inquinante. Questo comportamento però potrebbe essere dovuto al fatto che la banda dell'ozono usata per la calibrazione risulta parzialmente sovrapposta ad una delle bande del tricloroacetilcloruro. In DC- questa sovrapposizione non risulta particolarmente evidente poiché si forma una grande quantità di ozono e il suo segnale è quindi molto più intenso rispetto a quello del tricloroacetilcloruro. In polarità positiva invece si forma molto meno ozono e il segnale del tricloroacetilcloruro risulta abbastanza intenso. La sovrapposizione è di conseguenza più evidente, come si può notare anche dalla forma della banda dell'ozono, per cui è molto probabile che la concentrazione di ozono sia stata sovrastimata e che sia questo il motivo per cui le due curve risultano quasi sovrapponibili.

3.3 Studi di decomposizione di metanolo

3.3.1 Cinetica di decomposizione in condizioni di aria secca

Gli esperimenti di decomposizione di metanolo in aria secca sono stati eseguiti, come per il tetracloroetilene, a due diverse concentrazioni iniziali, rispettivamente di 250 e 500 ppm.

In Figura 23 sono riportati i grafici ottenuti per entrambe le concentrazioni sia in DC+ che in DC-.

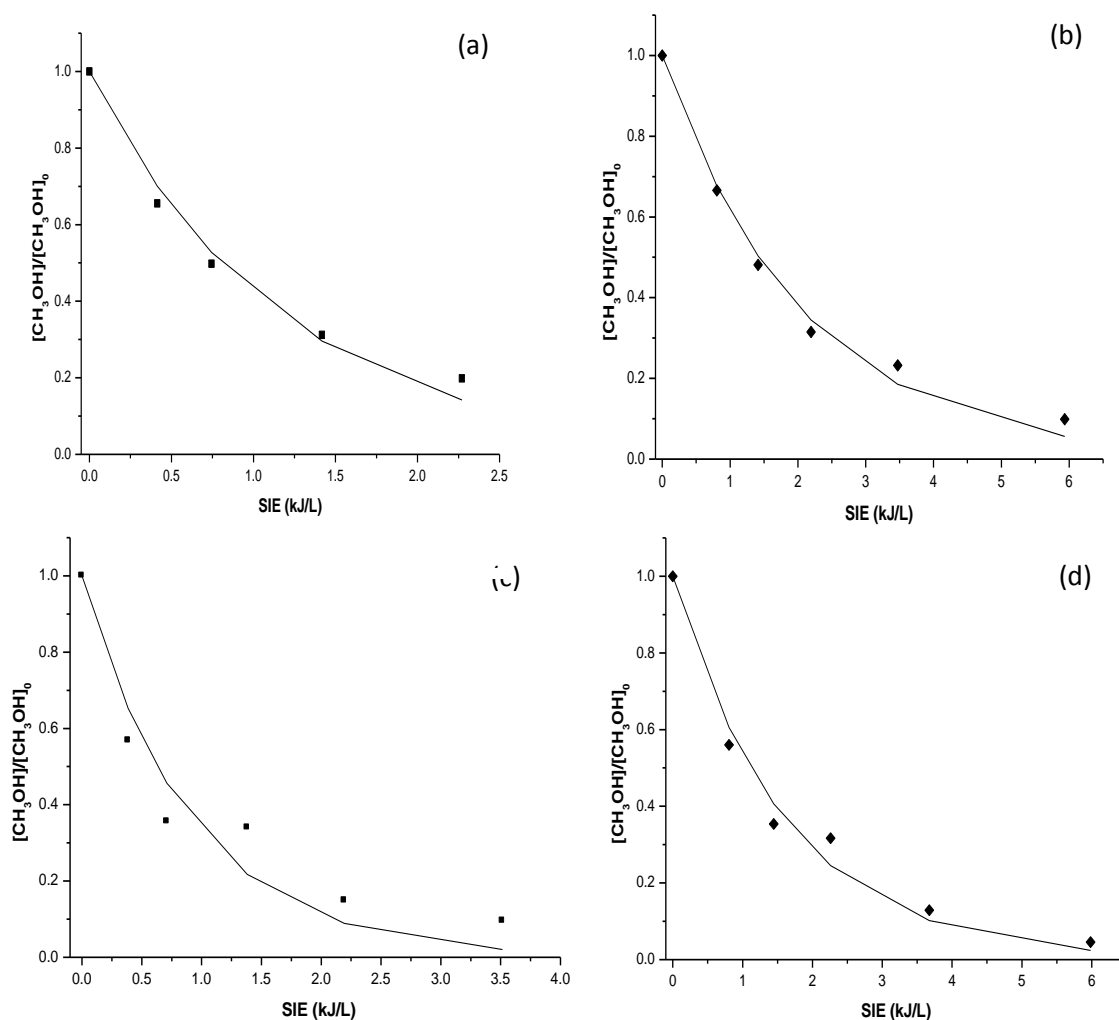


Figura 23: Decomposizione di metanolo 500 ppm in aria secca in DC- (a) e DC+ (b); decomposizione di metanolo 250 ppm in aria secca in DC- (c) e DC+ (d).

In tutti i casi esaminati la curva di decomposizione del metanolo segue un andamento esponenziale, per cui è stato possibile ricavare le costanti di energia tramite interpolazione esponenziale. I valori di k_E ricavati sono riportati in Tabella 11.

Concentrazione MeOH (ppm)	k_E (DC-)	k_E (DC+)
250	1.30	0.62
500	0.86	0.49

Tabella 11: Valori di k_E ricavati per il metanolo in condizioni di aria secca.

Si può notare che la k_E risulta sempre più alta in DC- rispetto al DC+ e che dunque, anche nel caso del metanolo, la decomposizione in polarità negativa risulta più efficiente rispetto alla polarità positiva. Inoltre la k_E diminuisce all'aumentare della concentrazione come generalmente riscontrato in questo tipo di trattamenti [19].

3.3.2 Effetto dell'umidità

Lo studio di decomposizione del metanolo è stato effettuato partendo da una concentrazione iniziale di 500 ppm anche in condizioni di aria umida con umidità relativa pari al 40% in entrambe le polarità.

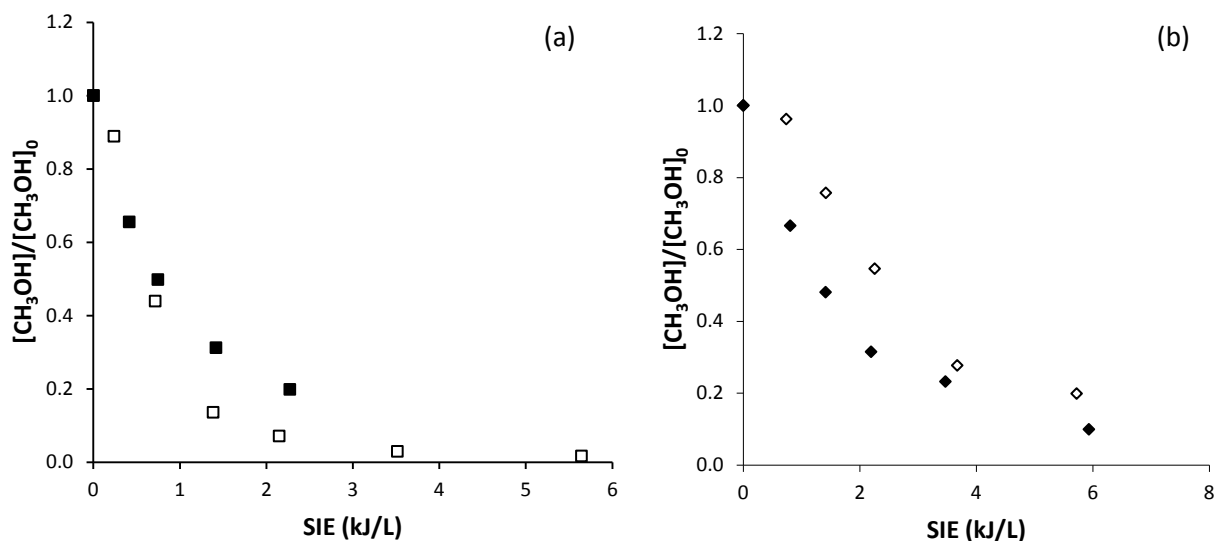


Figura 24: : Decomposizione in DC- di metanolo 500 ppm (a) in aria secca (■) e aria umida (□); decomposizione di metanolo 500 ppm in DC+ (b) in aria secca (◆) e aria umida (◇).

In Figura 24 e in Tabella 12 gli andamenti e le k_E ottenuti in aria umida sono messi a confronto con quelli in aria secca in entrambe le polarità.

Come si può notare, in DC- l'efficienza di decomposizione aumenta in presenza di umidità, mentre in DC+ diminuisce.

MeOH 500 ppm	k_E (L·kJ ⁻¹) (DC+)	k_E (L·kJ ⁻¹) (DC-)
Aria secca	0.49	0.86
Aria umida (RH = 40%)	0.27	0.98

Tabella 12: Valori di k_E ricavati per il metanolo a 500 ppm.

3.3.3 Studio dei prodotti di decomposizione

Come per il tetracloroetilene, anche per il metanolo il gas in uscita dal reattore è stato analizzato tramite GC-FID, FT-IR e GC/MS.

L'analisi FT-IR ha permesso di monitorare e quantificare la formazione di anidride carbonica e monossido di carbonio, considerando rispettivamente l'area della banda a 2350 cm⁻¹ e l'altezza a 2176 cm⁻¹.

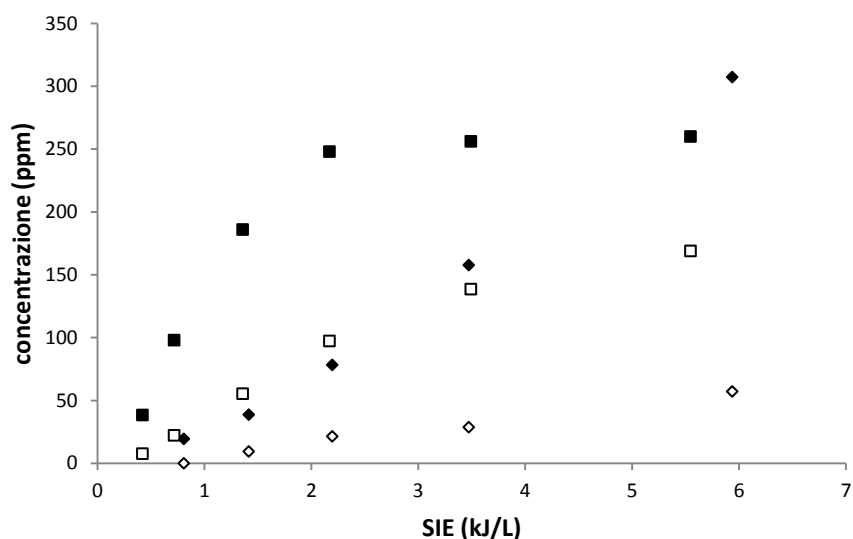


Figura 25: Andamento della formazione di CO in DC- (■), CO₂ in DC- (□), CO in DC+ (◆) e CO₂ in DC+ (◇).

In Figura 25 sono riportati i risultati ottenuti. Come si può notare, anche in questo caso in polarità negativa si ha una maggiore produzione sia di anidride carbonica che di monossido di carbonio rispetto alla polarità positiva, in accordo con il fatto che in DC- la decomposizione risulta molto più efficiente. Anche in questo caso inoltre la quantità di monossido di carbonio che si forma risulta maggiore rispetto a quella di anidride carbonica in entrambe le polarità.

L'analisi FT-IR non ha invece permesso di distinguere bande relative a sottoprodotti. In Figura 26 sono riportati come esempio gli spettri della miscela iniziale di metanolo e della miscela trattata con una tensione nominale di 21.5 kV in polarità positiva e negativa. Oltre a quanto già evidenziato, si può notare che la decomposizione del metanolo porta alla formazione di una grande quantità di acqua.

Anche la banda relativa all' ozono risulta completamente sovrapposta a una delle bande del metanolo, per cui non è stato possibile monitorare la sua formazione né quantitativamente né qualitativamente.

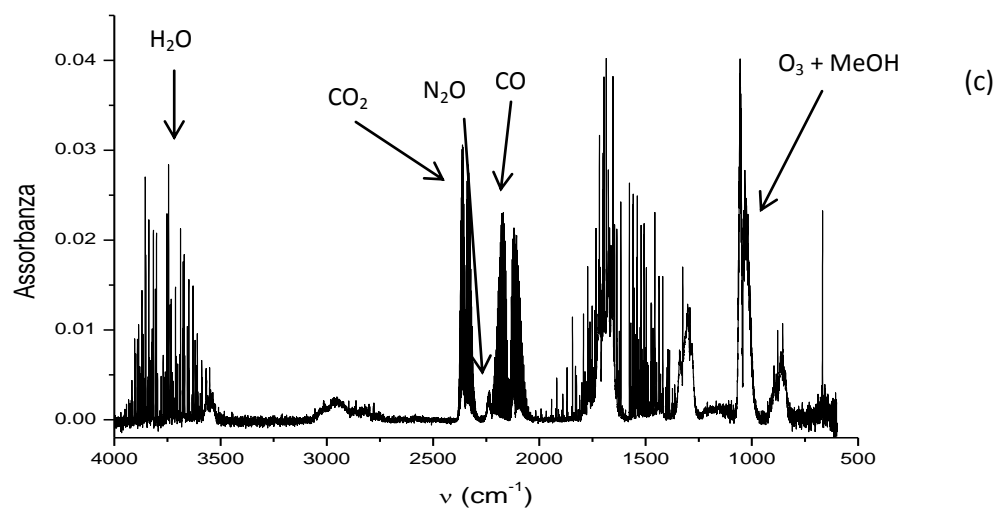
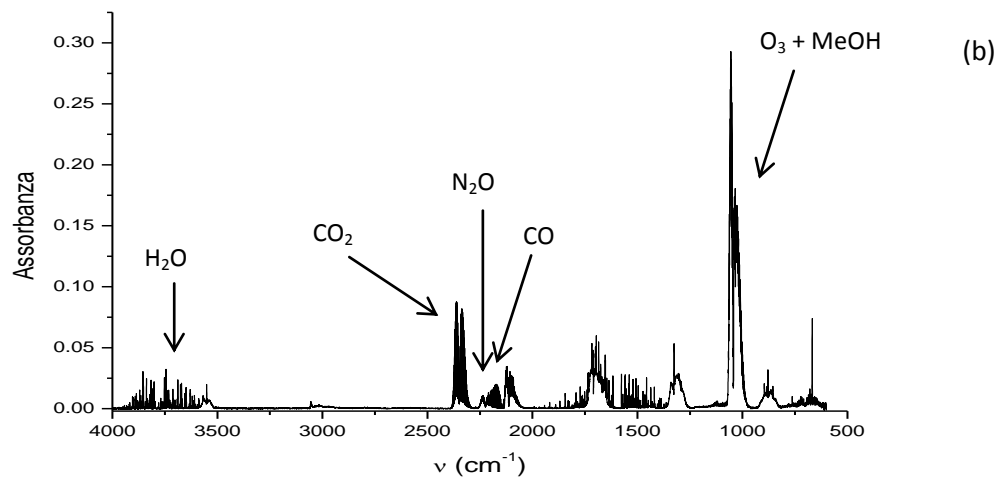
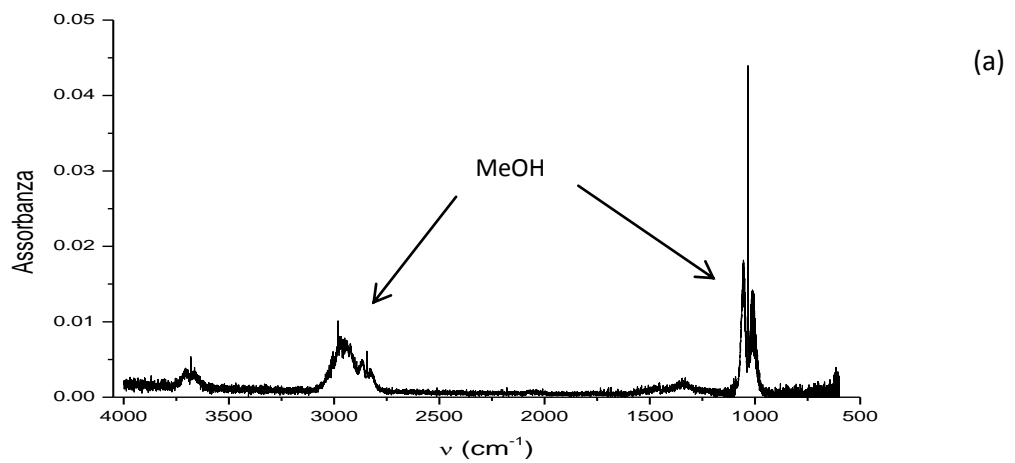


Figura 26: Spettri IR di metanolo 500 ppm prima dell'accensione della scarica (a) e dopo trattamento al plasma in DC- a 21.5 kV (b) e in DC+ a 21.5 kV (c).

L'analisi GC/MS, eseguita unicamente nel trattamento in polarità negativa a 21.5 kV ha permesso di rivelare acido formico ($t_r=1.63$ min) quale prodotto di decomposizione del metanolo.

3.4 Decomposizione di una miscela di tetracloroetilene e metanolo

3.4.1 Cinetica di decomposizione in aria secca

Come anticipato nel paragrafo 3.2.1, gli esperimenti di trattamento di tetracloroetilene e metanolo in miscela sono stati eseguiti in condizioni di aria secca ad una concentrazione iniziale di 250 ppm per entrambi i VOC .

In Figura 27 sono riportate le curve di decomposizione ottenute sia in DC+ che in DC-.

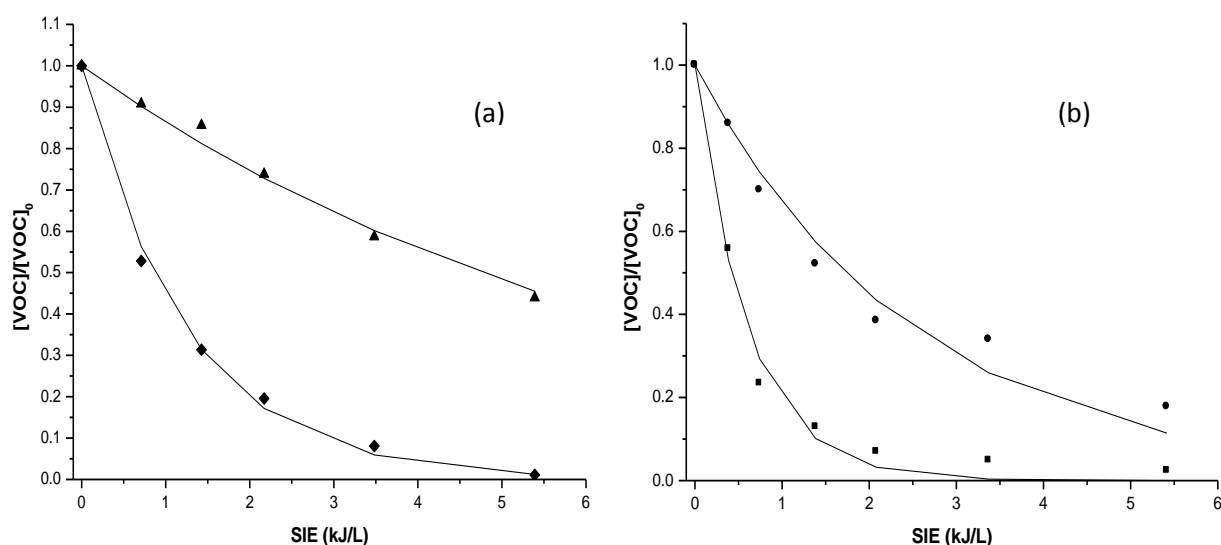


Figura 27: Studio di decomposizione (a) in DC+ di una miscela di PCE (▲) e metanolo (◆) in miscela e (b) in DC- di una miscela di PCE (●) e metanolo (■).

Come si può notare, quando i due VOC sono trattati in miscela, la decomposizione di entrambi gli inquinanti segue un andamento esponenziale sia in DC+ che in DC-. E' stato quindi possibile ricavare le costanti di energia k_E in tutte le condizioni sperimentali adottate. In Tabella 13 i valori di k_E sono riportati e messi a confronto con quelli ottenuti nel trattamento dei singoli VOC.

	concentrazione	PCE	PCE + MeOH	MeOH	MeOH + PCE
k_E (L·kJ ⁻¹) (DC-)	250 ppm	1.18	0.40	1.30	1.65
	500 ppm	>250 ppm	rallenta	0.86	accelera
k_E (L·kJ ⁻¹) (DC+)	250 ppm	0.29	0.15	0.62	0.81
	500 ppm	0.31	rallenta	0.49	accelera

Tabella 13: Valori di k_E ricavati per PCE e metanolo.

La k_E del tetracloroetilene diminuisce drasticamente quando si trova in miscela con il metanolo, mentre la k_E di quest'ultimo aumenta in presenza del tetracloroetilene. Questo andamento si osserva per entrambe le polarità, ma è più accentuato per la polarità negativa.

3.4.2 Studio dei prodotti di decomposizione

Anche per gli studi di decomposizione in miscela i prodotti di decomposizione l'analisi del gas trattato è stata eseguita tramite GC-FID, GC/MS e FT-IR.

In Figura 28 sono riportati come esempio gli spettri IR della miscela iniziale di tetracloroetilene e metanolo e della miscela trattata con una tensione nominale di 21.5 kV in polarità positiva e negativa.

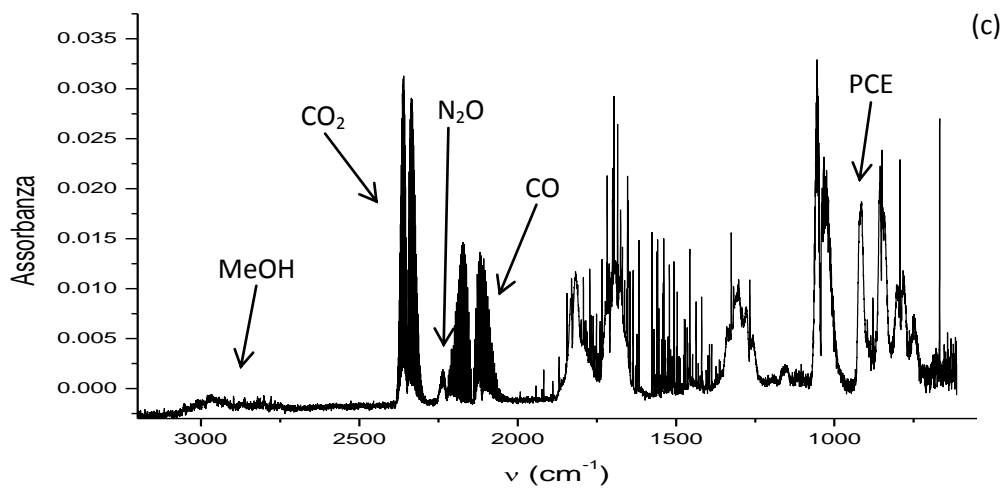
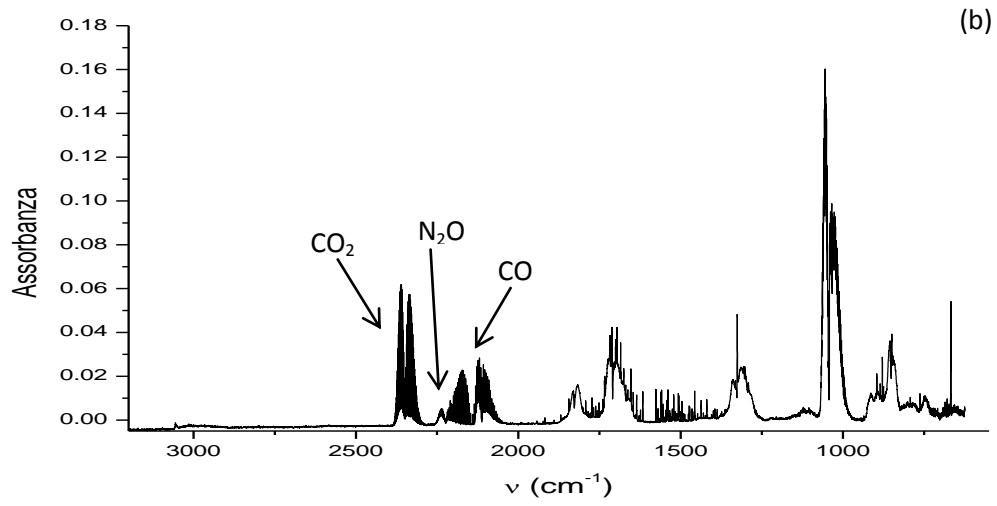
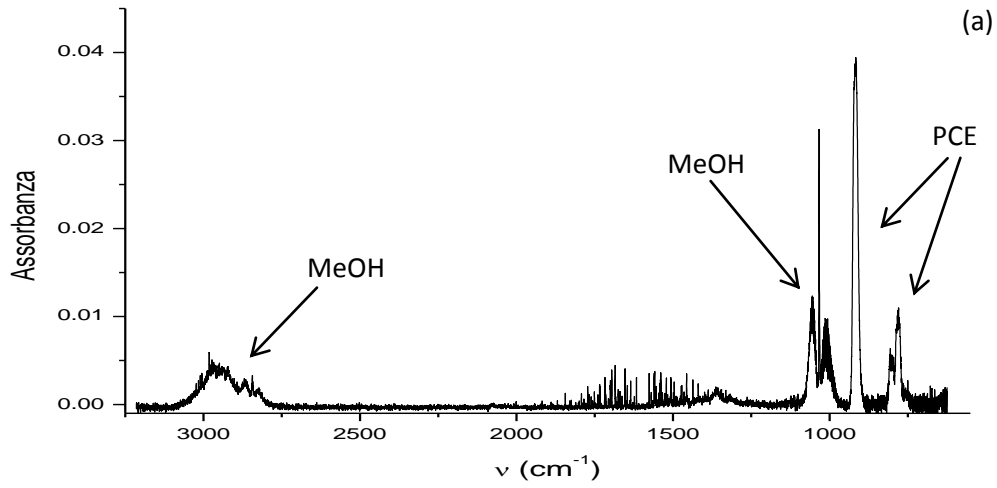


Figura 28: spettri IR del metanolo e del PCE in miscela prima dell'accensione della scarica (a), dopo 10 minuti di scarica in DC- a 21.5 kV (b) e dopo 10 minuti di scarica in DC+ a 21.5 kV (c)

A differenza di quando il tetracloroetilene è trattato singolarmente, le bande relative ai prodotti clorurati sono molto basse, soprattutto in polarità positiva: il segnale relativo al fosgene risulta difficilmente distinguibile dal rumore di fondo, per cui è stato seguito solamente l'andamento del tricloroacetilcloruro, di cui si riesce a discriminare il segnale, anche se è poco intenso (Figura 29).

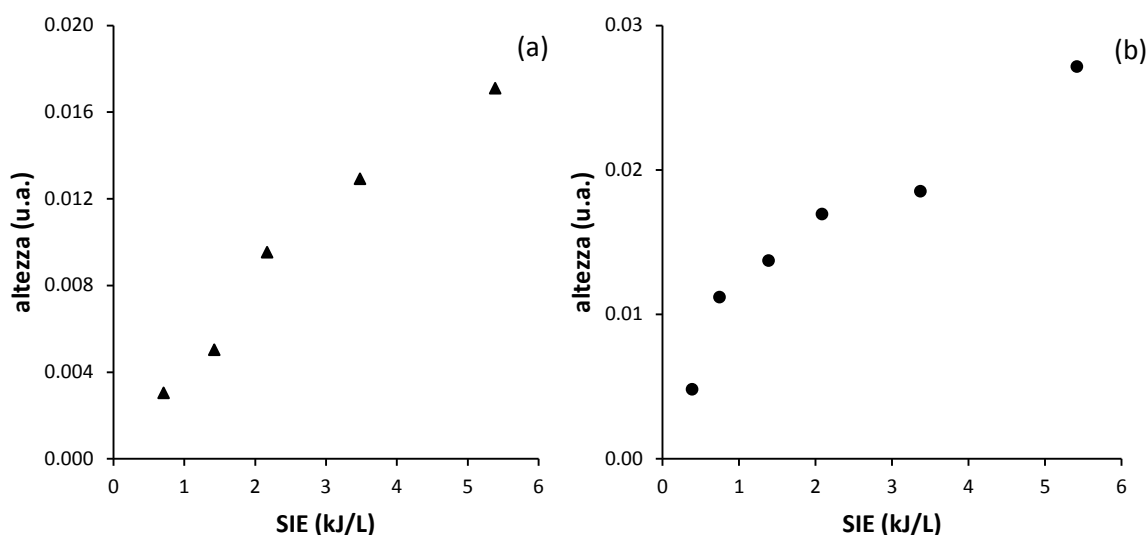


Figura 29: Formazione di tricloroacetilcloruro in miscele di PCE e metanolo in (a) DC+ (a) e (b) DC-.

In polarità negativa si forma leggermente più tricloroacetilcloruro rispetto alla polarità positiva. In entrambe le polarità si ha un andamento crescente all'aumentare della tensione. Nel caso del composto singolo questo andamento era stato osservato solo in DC+, mentre in DC- la concentrazione di tricloroacetilcloruro sembrava essere più o meno costante.

La formazione di anidride carbonica e monossido di carbonio è stata quantificata anche in questo caso tramite e i risultati sono riportati in Figura 30.

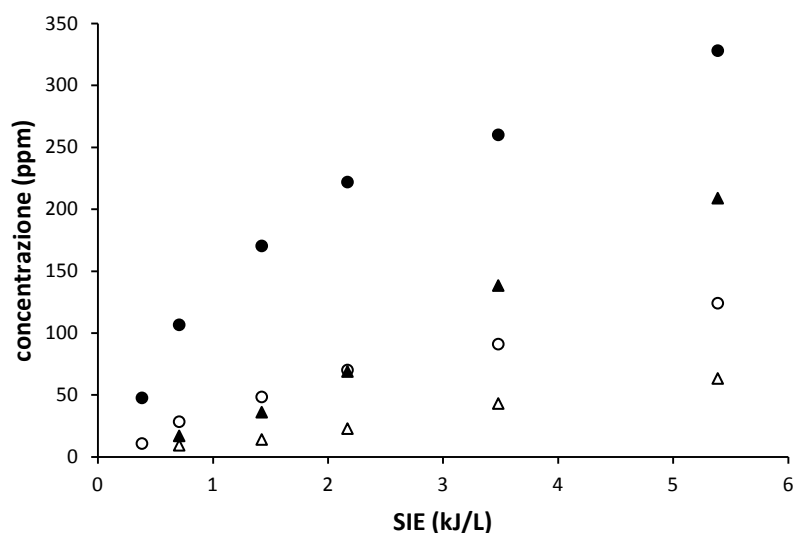


Figura 30: formazione di CO in DC- (●), formazione di CO₂ in DC- (○), formazione di CO in DC+ (▲), formazione di CO₂ in DC+ (△)

Anche per la miscela si osserva lo stesso andamento riscontrato nel caso dei singoli composti: in polarità negativa si ha una maggiore produzione di anidride carbonica e monossido di carbonio rispetto alla polarità positiva, mentre la quantità di monossido di carbonio formato risulta sempre maggiore a quella di anidride carbonica in entrambe le polarità.

Anche in questo caso inoltre non è stato possibile seguire la formazione di ozono tramite FT-IR né quantitativamente né qualitativamente poiché la sua banda a 1050 cm⁻¹ risulta completamente sovrapposta a quella del metanolo.

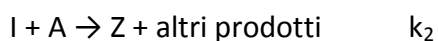
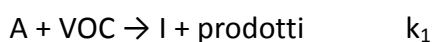
L'analisi GC/MS non è risultata informativa: non sono stati infatti osservati i picchi relativi ai prodotti del PCE, probabilmente per ragioni di sensibilità, e né acido formico derivante dal metanolo, a causa della bassa risoluzione dei picchi iniziali (aria e metanolo).

Capitolo 4: Discussione e conclusioni

4.1 Decomposizione di tetracloroetilene

La decomposizione di tetracloroetilene nel plasma non termico presenta caratteristiche molto simili tra DC+ e DC-. In particolare, l'effetto della concentrazione iniziale è nullo o opposto a quello generalmente osservato nella decomposizione al plasma di VOC, l'effetto dell'umidità è in entrambi i casi trascurabile e i prodotti di decomposizione osservati sono gli stessi nelle due polarità. Questo fa pensare che le reazioni principali responsabili dell'ossidazione del tetracloroetilene siano le stesse.

Un'altra informazione importante è data dal fatto che il modello cinetico pubblicato in letteratura, che rende conto della dipendenza dell'efficienza di decomposizione dei VOC dalla concentrazione iniziale, prevede l'esistenza di un effetto inibitore dovuto alla formazione di intermedi di reazione che competono con l'inquinante durante la decomposizione [23]. Come rappresentato nello Schema 1, infatti, tale modello prevede che l'agente ossidante A, che si forma dal gas di trasporto G (nel nostro caso aria) a velocità costante, reagendo con il VOC, dia luogo alla formazione dell'intermedio I, che reagisce a sua volta con A.



(schema 1)

Indicando con S la velocità di formazione di A si possono scrivere le seguenti leggi cinetiche:

$$d[A]/dt = S - k_1[A][VOC] - k_2[A][I]$$

$$d[VOC]/dt = -k_1[A][VOC]$$

Se si considerano le seguenti ipotesi:

- A costituisce lo stato stazionario
- $k_1 \cong k_2$
- $[Z] \ll [I]$ per cui $[VOC]_0 = [VOC] + [I]$

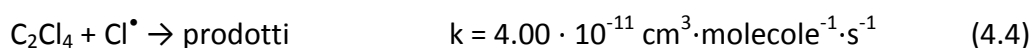
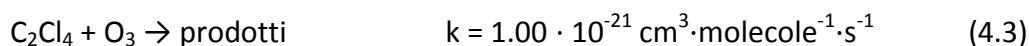
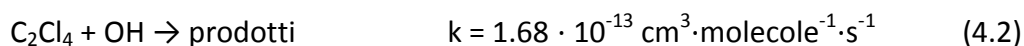
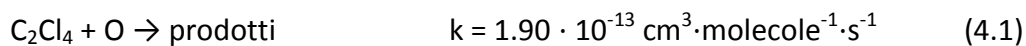
le equazioni differenziali possono essere risolte analiticamente portando alla seguente espressione della legge cinetica:

$$[VOC] = [VOC]_0 \exp\left(-\frac{S}{[VOC]_0} t\right)$$

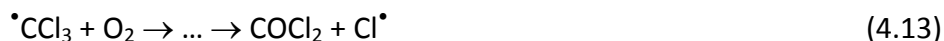
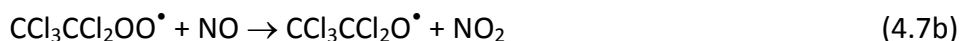
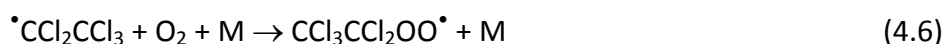
dalla quale si ricava che la costante di velocità della reazione risulta inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale di VOC e direttamente proporzionale a S, ovvero alla velocità di formazione dell'agente A. Poiché la costante cinetica osservata è proporzionale alla costante di energia, questa relazione è valida anche per quest'ultima.

Il fatto dunque che il tetracloroetilene non segua questo modello implica che da questo VOC non si formino intermedi che competono per le specie ossidanti.

Effettivamente, trova riscontro nella letteratura l'ipotesi che la specie principale che reagisce con il tetracloroetilene nel nostro sistema sia il cloro generato dallo stesso VOC[21,30, 35, 36,37]. Se si confrontano le velocità di reazione del tetracloroetilene con le principali specie reattive del plasma in aria e con Cl, si può notare come quest'ultima reazione sia di circa 500 volte più veloce delle reazioni con O e \bullet OH (reazioni 4.1-4.4). Si nota inoltre come la reazione con ozono (4.3) sia molto lenta in confronto ad esse.

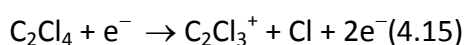
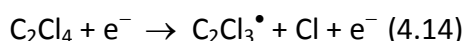


Naturalmente la velocità reale che tali reazioni avranno nel sistema dipende dalla concentrazione di ognuna delle specie reattive, d'altra parte l'ipotesi che il cloro sia la principale specie reattiva è supportata dall'effetto contrario alla concentrazione iniziale osservato (una specie derivante dal VOC accelera il suo processo di decomposizione al posto di inibirlo per competizione) e anche dall'analisi dei prodotti. In particolare tricloroacetilcloruro e fosgene sono i prodotti tipicamente osservati nella reazione tra tetracloroetilene e cloro in presenza di ossigeno (4.5)-(4.8) [21, 30, 35, 36, 37]



Come si può osservare, sia quando si forma tricloroacetilcloruro sia quando si forma fosgene, viene anche liberato cloro atomico, rendendo la decomposizione del tetracloroetilene un processo a catena.

La formazione del cloro iniziale nel sistema può essere attribuita all'interazione del tetracloroetilene con gli elettroni. La rottura del legame C-Cl può infatti aver luogo sia per eccitazione dissociativa della molecola (reazione 4.14) sia per ionizzazione seguita da dissociazione (reazione 4.15)



La ionizzazione e l'eccitazione del tetracloroetilene richiedono l'interazione con elettroni con energie di circa 5 eV [35] e di 9.33 eV [28], rispettivamente. Si tratta

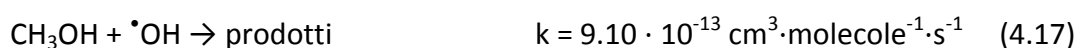
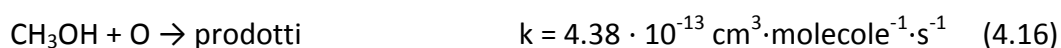
dunque di processi che possono sicuramente avvenire nei plasmi in oggetto, dove gli elettroni, come osservato negli spettri di emissione, sono in grado di ionizzare anche l'azoto, che ha un potenziale di ionizzazione di 15.58 eV [28].

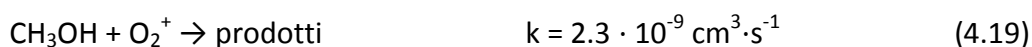
Un'altra via di formazione di Cl^\bullet consiste nella ionizzazione dissociativa del tetracloroetilene per scambio di carica con $\text{O}_2^{+\bullet}$ e $\text{N}_2^{+\bullet}$ [38], reazioni entrambe esotermiche dato che il potenziale di ionizzazione del tetracloroetilene è inferiore a quello di O_2 e N_2 .

Nella decomposizione di tetracloroetilene sono stati inoltre rivelati, tramite GC/MS, alcuni prodotti minoritari, quali cloroformio, tetraclorometano e tetracloroetilene ossido. I primi due possono essere attribuiti a ricombinazione radicalica, rispettivamente di CCl_3^\bullet con H^\bullet derivante dalla dissociazione dell'acqua (presente comunque in tracce in aria secca) e di CCl_3^\bullet con Cl^\bullet . Il tetracloroetilene ossido è invece un prodotto di addizione dell'atomo di ossigeno al doppio legame. Esso è stato osservato sia in DC+ che in DC- e indica che il tetracloroetilene, anche se in misura minoritaria, reagisce anche con O.

4.2 Decomposizione di metanolo

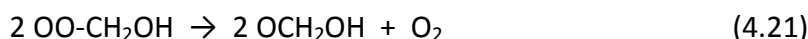
Al contrario del tetracloroetilene, il metanolo ha un comportamento del tutto analogo a quello osservato in passato per gli idrocarburi saturi, il toluene e gli idrocarburi alchilici. In particolare l'efficienza di decomposizione è maggiore in DC- rispetto che in DC+, aumenta con l'umidità in DC-, mentre diminuisce in DC+ e aumenta al diminuire della concentrazione iniziale in entrambe le polarità. Si ipotizza di conseguenza che le principali reazioni che iniziano la decomposizione di questo VOC siano le stesse proposte nel caso degli idrocarburi saturi, del toluene e degli alogenuri alchilici, vale a dire le reazioni con O e con OH^\bullet in DC- (reazioni 4.16-4.17) e le reazioni con gli ioni positivi dell'aria in DC+ (reazioni 4.18-4.19).



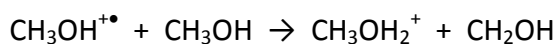


Queste ipotesi sono basate principalmente sull'effetto dell'umidità sull'efficienza di decomposizione: mentre in DC- l'aumento di efficienza con l'aumento della concentrazione di acqua può essere attribuito alla formazione di una maggiore concentrazione di $\cdot\text{OH}$, in DC+ la diminuzione di efficienza con l'aumentare dell'umidità relativa è imputato alla solvatazione degli ioni da parte di molecole di acqua, fenomeno che li rende meno reattivi [39, 40].

Il prodotto principale delle reazioni 4.16 e 4.17 è $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, che, attraverso le reazioni (4.20)-(4.22) darà acido formico, effettivamente osservato quale prodotto di decomposizione del metanolo tramite GC/MS.

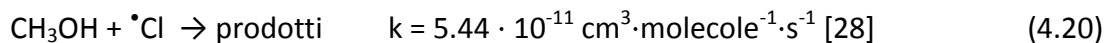


Lo stesso radicale $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ viene prodotto per iniziazione ionica, in quanto la specie ionizzata $\text{CH}_3\text{OH}^{+\bullet}$, che si forma nella reazione del metanolo con $\text{O}^{2+\bullet}$, può reagire con una seconda molecola di metanolo tramite trasferimento di idrogeno:



4.3 Decomposizione di una miscela di tetracloroetilene e metanolo

Quando tetracloroetilene e metanolo sono trattati in miscela in concentrazione iniziale pari a 250 ppm, in entrambe le polarità l'efficienza di decomposizione del tetracloroetilene diminuisce mentre quella del metanolo aumenta. Questa osservazione è valida confrontando i valori di k_E ottenuti in miscela sia con quelli ottenuti nel trattamento dei due VOC singolarmente sia a 250 ppm che a 500 ppm di concentrazione iniziale. Questo implica che si tratta di variazioni di reattività dovute ad una interazione tra i due composti e non ad effetti della concentrazione iniziale. Confrontando la costante di velocità tabulata per la reazione del metanolo con $\cdot\text{Cl}$ con le costanti cinetiche delle reazioni considerate quando il metanolo è trattato da solo, si nota che tale costante è maggiore di due ordini di grandezza rispetto a quelle delle reazioni di metanolo con O e $\cdot\text{OH}$.



Considerando inoltre che l'efficienza di decomposizione del tetracloroetilene diminuisce, si può ipotizzare che il metanolo competa con il tetracloroetilene per la reazione con cloro, deprimendo la sua efficienza di decomposizione.

Il concetto che il tetracloroetilene, così come altri etileni clorurati, possa agire da donatore di $\text{Cl}\cdot$ quando viene degradato in miscela con un secondo inquinante trova riscontro in un lavoro in cui viene studiata la fotoossidazione di alcuni etileni clorurati [35]. Dopo aver analizzato il processo con i singoli composti, gli autori riportano i risultati ottenuti in una miscela di tetracloroetilene e diclorometano o 1,1,1-tricloroetano. A differenza del nostro caso, il diclorometano è in grado di 'restituire' cloro atomico alla fine della reazione, mentre il tricloroetano ha una velocità di reazione con $\text{Cl}\cdot$ minore di due ordini di grandezza rispetto a quella del tetracloroetilene con $\text{Cl}\cdot$. A differenza del nostro caso, dunque, la reattività del tetracloroetilene non viene influenzata dalla presenza del secondo VOC.

4.4 Conclusioni

La Tesi analizza e discute la decomposizione di tetracloroetilene e metanolo, trattati sia singolarmente che in miscela, in un plasma non-termico prodotto per applicazione di una scarica a tensione continua in polarità positiva e negativa. Il reattore impiegato è un prototipo da laboratorio realizzato per lo studio dei meccanismi di degradazione degli inquinanti in funzione del tipo di plasma e dunque del tipo di scarica elettrico applicata per generarlo. Lo studio di metanolo e tetracloroetilene costituisce un'estensione degli studi realizzati in precedenza dal gruppo di ricerca in cui è stata svolta la Tesi, mentre lo studio della miscela dei due composti rappresenta un importante passo avanti per l'applicazione della ricerca alla depurazione dell'aria, dove i sistemi da trattare sono di composizione estremamente più complessa. Anche l'impiego della spettroscopia di emissione ottica costituisce un fattore di novità rispetto agli studi precedenti.

Le conclusioni che possono essere tratte dallo studio dei singoli composti riguardano l'individuazione delle reazioni principali responsabili della loro degradazione. Il metanolo ha dimostrato un comportamento molto simile ai composti studiati in precedenza nel gruppo: la sua efficienza di decomposizione è maggiore in DC+ rispetto che in DC-, aumenta al diminuire della concentrazione, aumenta in presenza di umidità in polarità negativa, mentre diluisce in polarità positiva. E' stato quindi ipotizzato che, analogamente ai VOC studiati in passato, lo stadio iniziale della sua ossidazione in polarità negativa sia dovuto prevalentemente a reazione con neutri (O e/o $\cdot OH$), mentre in polarità positiva a reazione con ioni ($O_2^{+\bullet}$, NO^+ , H_3O^+). Il tetracloroetilene si è invece dimostrato un composto dalla reattività molto particolare in quanto sostenuta da Cl generato dalla molecola stessa. Il tetracloroetilene è soggetto dunque ad un ciclo autocatalitico molto efficiente, a causa del quale le relazioni tra efficienza e concentrazione iniziale e tra efficienza e umidità, generalmente osservate nel plasma, perdono di validità. Infine, la miscela di metanolo e tetracloroetilene rappresenta un caso molto interessante di produzione di una specie reattiva, il cloro atomico, da parte di uno dei due VOC, per la quale entrambi i VOC competono.

Per quanto riguarda la spettroscopia, nella Tesi è stata applicata alla valutazione dell'intensità di emissione del radicale $\bullet\text{OH}$ eccitato confrontando come varia con la polarità della scarica e in presenza di umidità e/o di tetracloroetilene nell'aria. L'effetto dei composti organici sull'emissione di questo radicale nei plasmi in aria è completamente trascurato nella letteratura, ma costituisce senza dubbio un fattore di notevole interesse considerando che il radicale $\bullet\text{OH}$ è una delle specie reattive principali nei plasmi non-termici. I risultati ottenuti sono stati in parte di difficile interpretazione, sia perché il tetracloroetilene è risultato uno dei pochi composti che non reagiscono con $\bullet\text{OH}$ nel sistema in oggetto, sia perché sono probabilmente coinvolti processi di eccitazione vibrazionale che non possono essere indagati sperimentalmente tramite i mezzi a disposizione. In futuro sarà allora importante sfruttare il confronto tra diverse condizioni sperimentali come mezzo di indagine dell'effetto dei VOC sull'emissione di $\bullet\text{OH}$ eccitato, seguendo la stessa logica che permette di trarre conclusioni basate sul confronto dell'efficienza in aria secca ed umida, in polarità positiva e negativa, etc. Sarà infatti interessante osservare se un composto organico che viene decomposto prevalentemente per reazione con $\bullet\text{OH}$ provoca una diminuzione dell'intensità di emissione dell' OH eccitato.

Bibliografia

- [1] Baird, C. *Chimica Ambientale*, **2007**, Zanichelli.
- [2] Koppmann, R. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, **2007**, Blackwell Publishing.
- [3] <http://www.bafu.admin.ch/dokumentation/medieninformation/00962/index.html?lang=it&msg-id=46604>.
- [4] Fridman, A. *Plasma Chemistry* **2008** Cambridge University Press.
- [5] Marotta, E.; Callea, A.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C. A Mechanistic Study of Pulsed Corona Processing Of Hydrocarbons in Air at Ambient Temperature and Pressure. *Int. J. Plasma Env. Sci. Technol.* **2007**, *1*, 39-44.
- [6] Prager, L.; Dowideit, P.; Langguth, H.; Schuchmann, H. P. von Sonntag, C. Hydrolytic removal of the chlorinated products from the oxidative free-radical-induced degradation of chloroethylenes: acid chlorides and chlorinated acetic acids. *J. Chem. Soc.* **2001**, *2*, 1641-1647.
- [7] Kim, H. H. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. *Plasma Proc. Polym.* **2004**, *1*, 91-110.
- [8] Vandenbroucke, A. M.; Morent, R.; De Geyter, N.; Leys, C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials.* **2011**, *195*, 30-54.
- [9] Chen, J.; Davidson, J. H. Model of the Negative DC Corona Plasma: Comparison to the Positive DC Corona Plasma. *Plasma Chem. Plasma Proc.* **2003**, *23*, 83-100.
- [10] Chen, J.; Davidson, J. H. Electron Density and Energy Distributions in the Positive DC Corona: Interpretation for Corona-Enhanced Chemical Reactions. *Plasma Chem. Plasma Proc.* **2002**, *22*, 199-222.
- [11] Futamura, S.; Yamamoto, T. Byproduct identification and mechanism determination in plasma chemical decomposition of trichloroethylene. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **1997**, *33*, 447-453.

- [12] Vitale, S. A.; Hadidi, K.; Cohn, D.R.; Falkos, P. 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.
- [13] Vitale, S. A.; Hadidi, K.; Cohn, D.R.; Falkos, P. Electron beam generated plasma decomposition of 1,1,1-trichloroethane. *Plasma Chem. Plasma Proc.* **1996**, *16*, 651-668.
- [14] Penetrante, B.M.; Hsiao, M.C.; Bardsley, J.N.; Merritt, B.T.; Vogtlin, G.E.; Wallmann, P.H.; Kuthi, A.; Burkhart, C.P., Bayless, J.R. 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.
- [15] Penetrante, B.M.; Hsiao, M.C.; Bardsley, J.N.; Merritt, B.T.; Vogtlin, G.E.; Wallmann, P.H.; Kuthi, A.; Burkhart, C.P., Bayless, J.R. ELECTRON-BEAM AND PULSED CORONA PROCESSING OF CARBON-TETRACHLORIDE IN ATMOSPHERIC-PRESSURE GAS STREAMS. *Phys. Lett. A* **1995**, *209*, 69-77.
- [16] Marotta, E.; Callea, A.; Rea, M.; Paradisi, C. DC corona electric discharges for air pollution control. Part 1. Efficiency and products of hydrocarbon processing. *Env. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5862-5868.
- [17] Marotta, E.; Callea, A.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C. DC corona electric discharges for air pollution control. 2. Ionic intermediates and mechanisms of hydrocarbon processing. *Plasma Process. Polym.* **2008**, *5*, 146-154.
- [18] Schiorlin, M.; Marotta, E.; Rea, M.; Paradisi, C. A comparison of toluene removal in air at atmospheric conditions by different corona discharges. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *24*, 9386-9392.
- [19] Marotta, E.; Schiorlin, M.; Rea, M.; Paradisi, C. Products and mechanisms of the oxidation of organic compounds in atmospheric air plasmas. *J. Phys. D - Appl. Phys.* **2010**, 124011.
- [20] Marotta, E.; Schiorlin, M.; Rea, M.; Paradisi, C. Chemistry of organic pollutants in atmospheric plasmas. In *Industrial Plasma Technology*, edited by Y. Kawai, H.

- Ikegami, N. Sato, A. Matsuda, K. Uchino, M. Kuzuya, A. Mizuno, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010.
- [21] Hasson, A.S.; Smith, I.W.M. Chlorine Atom Initiated Oxidation of Chlorinated Ethenes: Results for 1,1-Dichloroethene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), 1,2-Dichloroethene ($\text{HCIC}=\text{CClH}$), Trichloroethene ($\text{HCIC}=\text{CCl}_2$), and Tetrachloroethene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$). *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 2031-2043.
- [22] Sugasawa, M.; Annadurai, G.; Futamura, S. Reaction Behavior of Toluene-Dichloromethane Mixture in Nonthermal Plasma. *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS*. **2009**, *45*, 1499
- [23] Slater, C.; Douglas-Hamilton, D.H. Electron-beam-initiated destruction of low concentration of vinyl chloride in carrier gases. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 9, 5820-5828.
- [24] Rudolph, R.; Francke, K.P.; Miessner, H. Concentration dependence of VOC decomposition by dielectric barrier discharges. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2002**, *22*, 401-412.
- [25] Thorne, U.A.; Johnsson, S. *Spectrophysics, Principles and Application*, Springer **1999**
- [26] Sarani, A.; Nikiforov, A.Y.; Leys, C. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements. *Phys. Plasmas*, **2010**, *17*.
- [27] Trevino, K.J.; Fisher, E.R. Detection Limits and Decomposition Mechanisms for Organic Contaminants in Water Using Optical Emission Spectroscopy. *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6*, 180–189.
- [28] <http://webbook.nist.gov/chemistry/chemistry>
- [29] IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH, www.ansyco.de, database on-line.
- [30] Olkhov, R.V.; Smith, I.W.M. Time-Resolved Experiments on the Chlorine Atom Initiated Oxidation of tetrachloroethene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$). *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2232-2237.
- [31] Hegedus, M.; Dombi, A. Gas-Phase heterogeneous photocatalytic oxidation of chlorinated ethenes over titanium dioxide: perchloroethene. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *53*, 141-151.

- [32] Hegedus, M.; Dombi, A.; Kiricsi, I. Photocatalytic decomposition of tetrachloroethylene in the gas phase with titanium dioxide as catalyst. *React.Kinet.Catal.Lett* **2001**, *74*, 209-215.
- [33] Manogue, W. H.; Pigford R. L. The Kinetics of the absorption of phosgene into water and aqueous solution. *AiChE J.* **1960**, *6*, 494.
- [34] Mertens, R.; von Sonntag, C.; Lind, J.; Merenyi, G. Angew. A KINETIC-STUDY OF THE HYDROLYSIS OF PHOSGENE IN AQUEOUS-SOLUTION BY PULSE-RADIOLYSIS. *Chem. Org. Chem.* **1994**, *33*, 1259-1261.
- [35] Prager, L.; hartmann, E.; New route for degradation of chlorinated ethylenes in exhaust gases from ground water remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *138*, 177-183.
- [36] Villenave, E., Morozov, I., Lesclaux, R., Kinetics of the Self-Reactions of Peroxy Radicals Arising from Chlorine-Initiated Oxidation of Chloroethenes, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9933-9940
- [37] Thu1ner, L.P, Barnes, I., Becker, K. H., Wallingto, T. J., Christensen, L. K., Orlando, J. J., Ramacher, B. Atmospheric Chemistry of Tetrachloroethene (Cl₂C=CCl₂): Products of Chlorine Atom Initiated Oxidation, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8657-8663
- [38] Mikhailov, V. A., Parkes, M. A., Simpson, M. J., Tuckett, R. P., Mayhew, C. A. Selected Ion Flow Tube Study of the Ion-Molecule Reactions of Monochloroethene, Trichloroethene, and Tetrachloroethene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9012-9022
- [39] Midey, A. J., Arnold, S. T., Viggiano, A. A., Reactions of H₃O⁺(H₂O)_n with Formaldehyde and Acetaldehyde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2706-2709
- [40] Midey, A. J., Williams, S., Arnold, S. T., Viggiano, A. A. Reactions of H₃O⁺(H₂O) with Alkylbenzenes from 298 to 1200 K[†]. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11726-11738