

Insegnare le nanoscienze nella scuola secondaria di secondo grado

Aspetti didattici, curricolari e disciplinari

Scuola Giuseppe Del Re

Eleonora Aquilini e Antonio Testoni

22 Novembre 2021

Velocità di reazione e marmitte catalitiche

Marmitta catalitica:

- Come è fatta e a cosa serve
- Reazioni chimiche coinvolte
- Catalizzatori presenti nelle marmitte
- Utilizzo delle nanoparticelle di Oro

La marmitta catalitica

- La marmitta catalitica è un sistema di controllo delle emissioni che inizialmente (1975) riguardava solo i motori a benzina.
- Questi sistemi catalitici erano in grado di promuovere l'ossidazione catalitica di CO e idrocarburi in condizioni ossidanti.
- Dal 1977 l'introduzione di limiti più severi per le emissioni di NO_x ha portato alla diffusione di tecnologie in grado di convertire anche gli ossidi di azoto.

(M. Livi, F. Trifirò, La Chimica e l'industria, 2007)

Doppio letto catalitico (Dual bed converters)

- Nel primo letto catalitico NO veniva ridotto a N₂ mentre nel flusso in uscita veniva iniettata aria in modo da realizzare le condizioni per l'ossidazione di CO e degli idrocarburi incombusti nel secondo letto catalitico

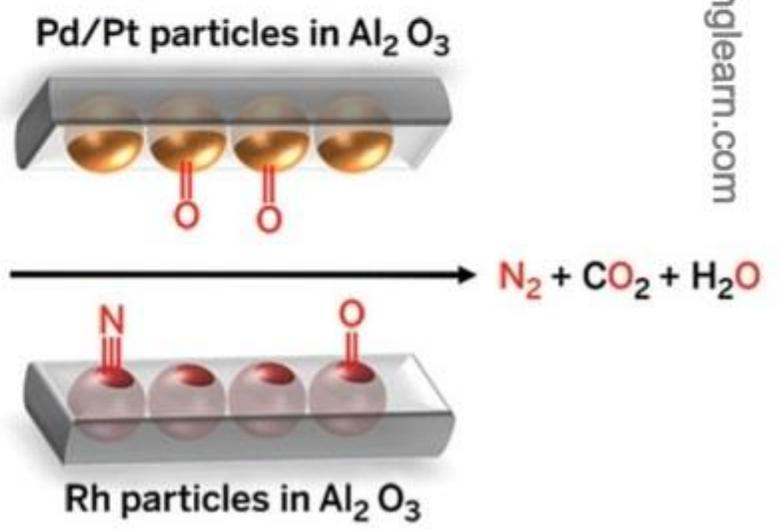
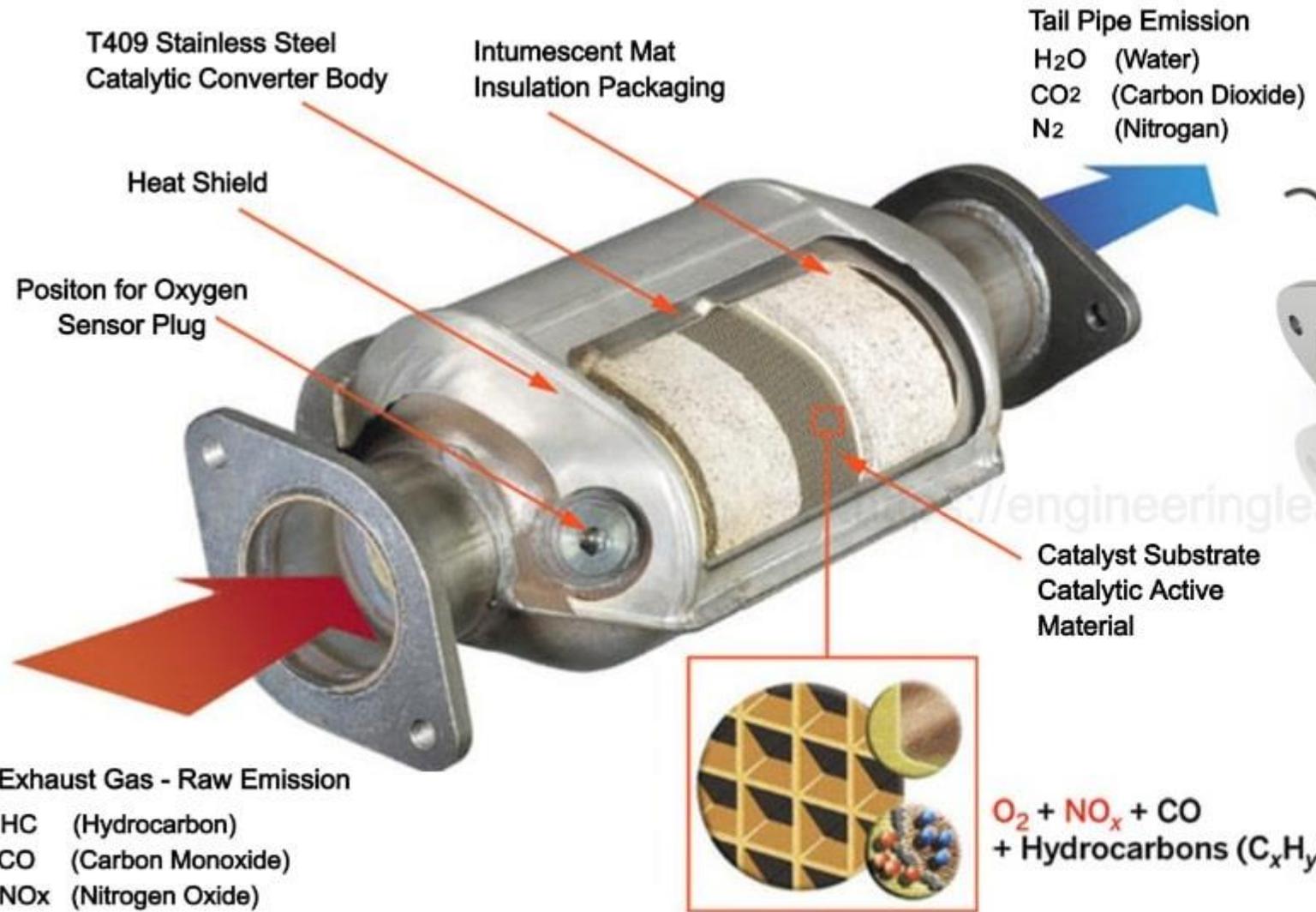


primo letto catalitico riduzione

secondo letto catalitico ossidazione

Three way catalyst (TWC)

- TWC è un sistema a letto singolo capace di **convertire simultaneamente** i 3 principali inquinanti: CO, NO_x, HC.
 - **Il massimo di conversione per i tre inquinanti si ha con un rapporto stechiometrico fra specie ossidanti e riducenti nei gas di scarico** e ciò si ottiene mediante un sistema di controllo del rapporto air/fuel (A/F) che nelle sue forme più moderne utilizza un sensore per l'ossigeno e consente di tenere tale rapporto in un intervallo ben determinato.
 - **Il sensore per l'ossigeno è la Sonda Lambda**
- (M. Livi, F. Trifirò, La Chimica e l'industria, 2007)



What is Catalytic Converter?

Sonda Lambda (cella elettrochimica)

- Con la lettera greca λ (lambda) viene indicato **il rapporto tra l'aria e il combustibile rispetto al rapporto stechiometrico** del combustibile utilizzato, dove:
- $\lambda = 1$, quando la combustione è stechiometrica;
- $\lambda < 1$, quando c'è un eccesso di combustibile (miscela grassa);
- $\lambda > 1$, quando c'è un eccesso d'aria (miscela magra).
- La sonda trasmette poi l'informazione tramite segnale elettrico alla centralina che misura l'errore su lambda e regola l'immissione di carburante e aria all'interno della camera di combustione.

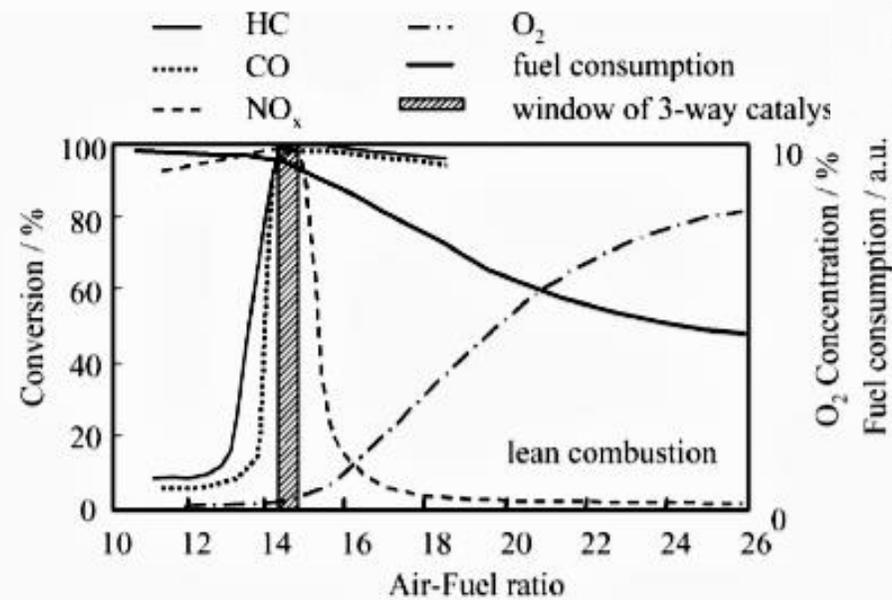
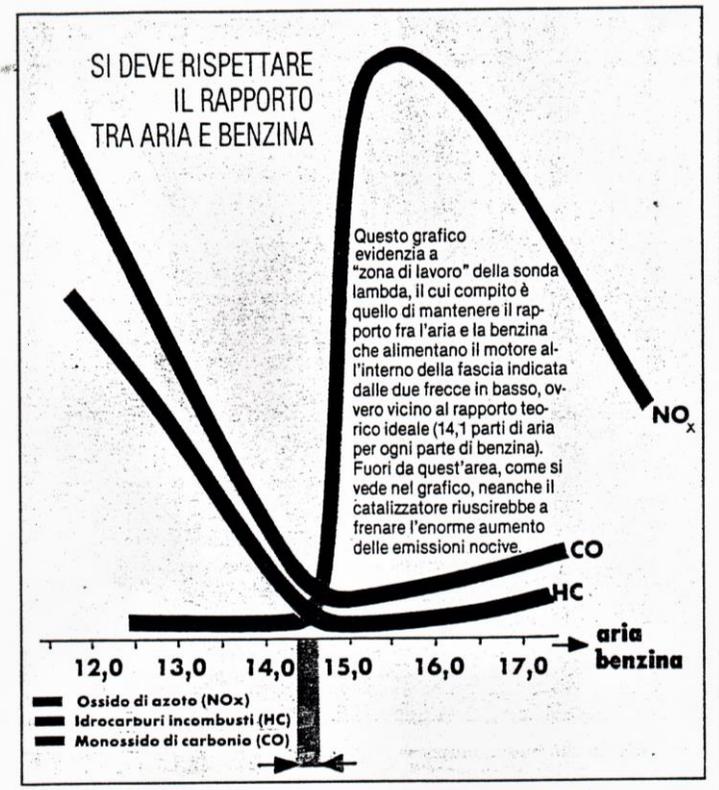
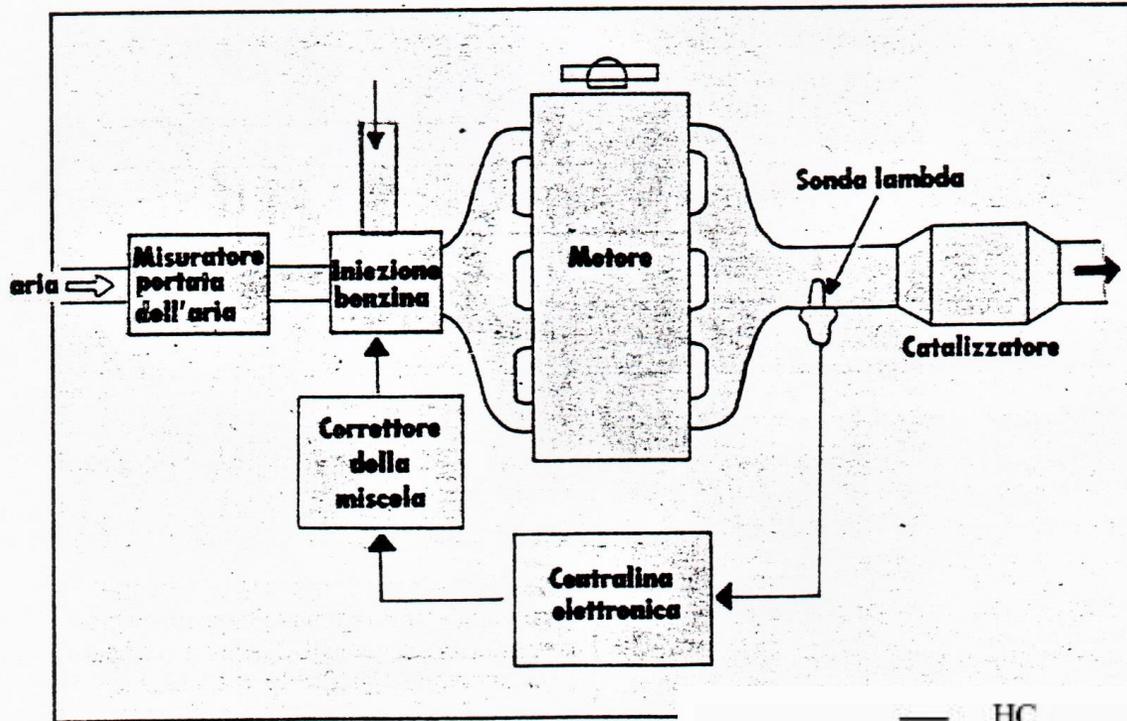


Fig. 1. Fuel consumption and three-way performance of a gasoline engine as a function of the air-fuel (A/F) ratio.

Catalizzatori Pd-Pt-Rh

- Il **Rh** è specifico nella promozione della **riduzione di NO** mentre **Pt e Pd nella ossidazione degli HC e del CO**. Nel periodo 1975-1980 si utilizzavano solo catalizzatori Pd-Pt e successivamente nei veicoli prodotti dalla General Motors è stato inserito il Rh (1981-1992)
- Ciascuno di questi tre metalli deve avere una posizione particolare nella superficie del catalizzatore.
- I TWC hanno una struttura complessa e non sono costituiti solo da metalli nobili. In particolare **sono essenziali supporti per i materiali porosi come Al_2O_3 (impregnanti catalitici-wash coat) su cui si può disperdere il metallo.**

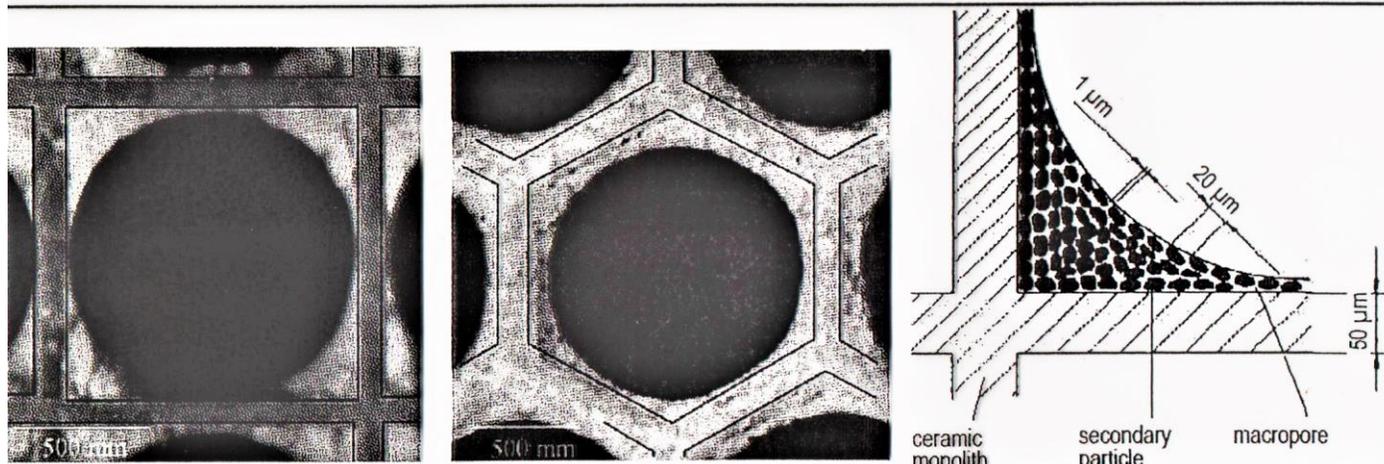


Fig. 1 - Fotografie del monolite a struttura quadrata o esagonale e rappresentazione grafica dello strato sottile di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]

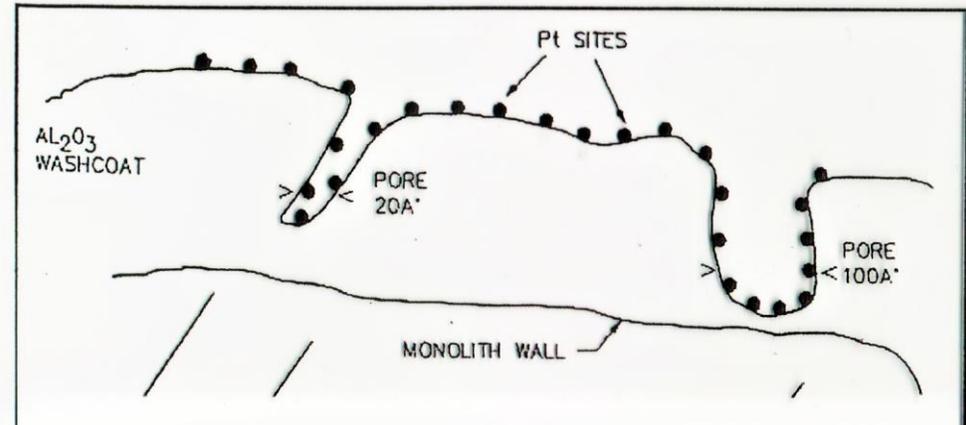


Fig. 2 - Rappresentazione dello strato sottile di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ che fornisce un'alta area superficiale al supporto aumentando la dispersione dei metalli nobili

Gold in catalytic converters

A new technology innovation supported by the World Gold Council, now being implemented by the automotive industry

Most vehicles on the road require a catalytic converter to help remove pollutants generated by burning fuel in an engine.

The catalytic converter itself is made from a heat resistant substrate, with a large internal honeycomb structure covered in a thin coating of tiny particles of metal.

Platinum, palladium and rhodium are the metals commonly used within catalytic converters to help break down pollutants. However, gold can also be used...

- It has been shown that a stable and effective formulation can be obtained when gold, palladium and platinum are combined.
- The pollutant molecules 1. carbon monoxide (CO), 2. nitrogen oxides (NOx) and 3. unburned hydrocarbons (HC) enter the catalytic converter.
- The pollutants come into contact with the hot metals inside the catalytic converter and undergo a simple chemical reaction to form less harmful molecules such as carbon dioxide and water.
- The less harmful molecules exit the catalytic converter.

WORLD GOLD COUNCIL

TWC non utilizzabili nei veicoli diesel (combustione magra-eccesso di Ossigeno)

- Le emissioni del motore diesel presentano una composizione diversa rispetto a quelli a benzina, infatti oltre a NO_x , CO e HC abbiamo anche la **presenza di particolato e elevata quantità di O_2** .
- Per questo motivo sono state studiate tecnologie che potessero ridurre gli NO_x in condizioni ossidanti.
- Per esempio i catalizzatori **NSR (NO_x Storage Reduction)** si basano su un funzionamento in cui si variano le condizioni presenti sulla superficie del catalizzatore, da magre (eccesso di aria) a ricche (eccesso di combustibile). **Durante il periodo di ossidazione magra NO viene ossidato a NO_2 e accumulato reversibilmente come nitrato e poi ridotto a N_2** nel periodo di alimentazione ricca.
- Per l'abbattimento del particolato vengono messi dei filtri.

Problemi di abbattimento delle emissioni

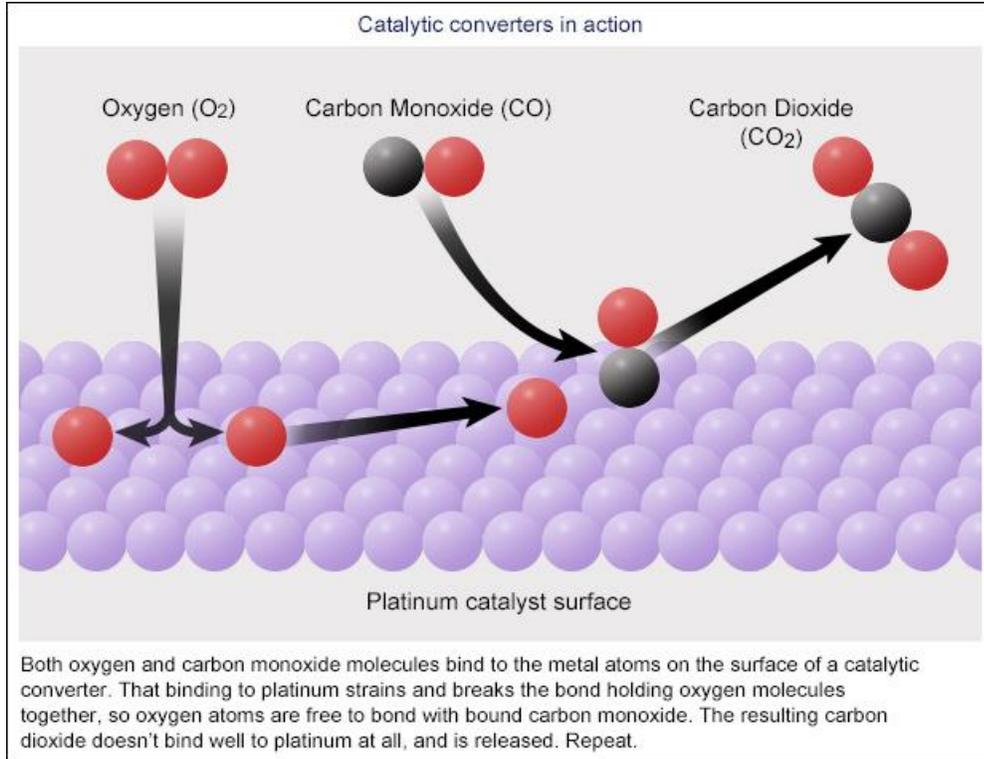
- Considerevoli quantità di inquinanti nelle automobili sono generate entro i primi cinque minuti dopo la partenza del veicolo quando la temperatura del convertitore catalitico non è abbastanza alta per una conversione efficiente. **L'efficienza di conversione dei convertitori catalitici commerciali diminuisce molto a temperature sotto i 350°C** ed è praticamente zero alla partenza e nel periodo di riscaldamento.
- Queste emissioni a freddo costituiscono un serio problema per l'inquinamento e hanno sollecitato ricerche per l'identificazione di catalizzatori che possono operare a bassa temperatura
- **Nanoparticelle d'oro sono in grado di catalizzare l'ossidazione del CO a temperatura ambiente.**

(Zhang, Gold Bull, 2011)

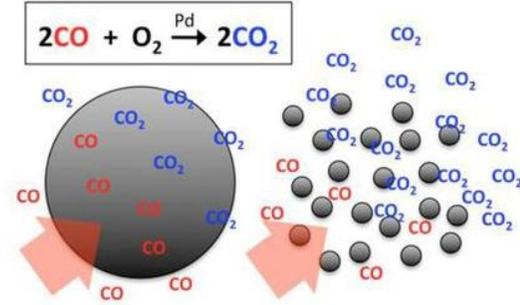
Chemiadsorbimento

- Il chemiadsorbimento è un processo chimico in cui il reagente si prepara per la reazione. Può coinvolgere cambiamenti nella struttura elettronica e creazione di nuovi legami fra il reagente e la superficie di atomi di metallo.
- Più energia viene rilasciata nel processo, più saranno fortemente chemiadsorbite le specie, ma specie che sono chemiadsorbite troppo fortemente, non saranno reattive.

(Bond, in Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology, 2012)



Palladium: A Catalyst



HC (hydrocarbons) & CO require oxygenation \rightarrow CO_2 & H_2O
 NO_x requires reduction \rightarrow N_2 & O_2
 NO_x is an issue at high temperatures and thus not at start-up

The Effect of Dispersion Correction on the Adsorption of CO on Metallic Nanoparticles

Jack B. A. Davis,[†] Francesca Baletto,[‡] and Roy L. Johnston^{*,†}

[†]School of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, West Midlands B15 2TT, United Kingdom

[‡]Department of Physics, Kings College London, London WC2R 2LS, United Kingdom

La reattività di CO aumenta perché l'interazione del metallo riduce l'energia del legame C≡O (e ne allunga la distanza, vedi tabella). L'aumento della superficie aumenta la velocità perché funziona come un effetto di concentrazione



The Journal of Physical Chemistry A

Article

Table 1. Lowest and Highest Energy Sites, Absorption Energies E_{ads} , C–O Bond Lengths, Average M–M Bond Lengths, and M–M Bond Lengths as a Percentage of the Bulk $\%_{\text{Bulk}}$ for the Pt 38-atom TO and 55-atom Ico

structure	xc	site _{min}	site _{max}	E_{ads}/eV	C–O/Å	M–M/Å	$\%_{\text{Bulk}}$
TO	PBE	4	5	−2.248	1.180	2.701	68.92
	DFT+D2	3	5	−2.562	1.182	2.657	67.77
	DFT+D3	4	7	−2.407	1.182	2.704	68.99
	optPBE	4	5	−2.092	1.181	2.696	68.77
Ico	PBE	2	4	−2.458	1.162	2.758	70.36
	DFT+D2	1	6	−2.372	1.165	2.712	69.17
	DFT+D3	3	6	−2.463	1.183	2.742	69.94
	optPBE	3	6	−2.209	1.186	2.771	70.68

Attività dei catalizzatori

- L'attività di un catalizzatore per una data reazione è espressa come la velocità di conversione del reagente o di formazione del prodotto in condizioni specifiche.
- Dipenderà **dal numero di siti attivi** presenti sul catalizzatore e si misura in moli di reagente trasformato per mole di metallo totale per secondo.

Questa è la velocità specifica

- **Un'attività alta richiede che i reagenti siano chemiadsorbiti nella forma che è rilevante per la reazione e nella più alta concentrazione possibile.**

Dipendenza della Frequenza di turnover dal diametro delle particelle di Au

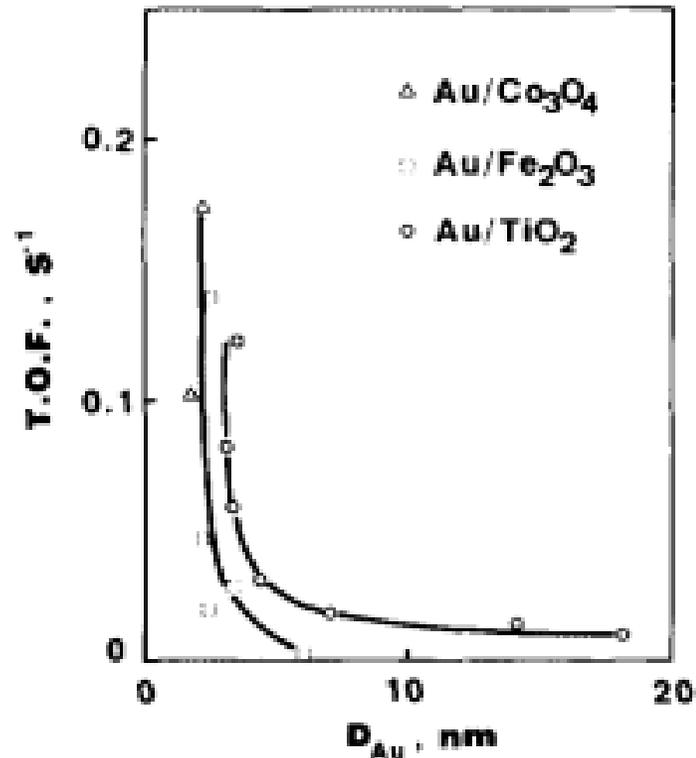


FIG. 9. Turnover frequencies based on surface gold atoms as a function of the mean particle diameters of gold in CO oxidation at 0°C: (Δ) Au/ Co_3O_4 , (\square) Au/ α - Fe_2O_3 , and (\circ) Au/ TiO_2 .

La frequenza di Turnover (TOF) definisce il numero di reazioni molecolari o cicli catalitici che si hanno nel centro catalitico nell'unità di tempo

Nel caso dell'oro non dipende significativamente dal supporto

(Haruta, Journal of Catalysis, 1993)

- L'attività cresce fra dimensioni comprese fra 5 e 2,5 nm perché aumenta il numero di atomi superficiali che sono vacanti e quindi più reattivi.
- Per dimensioni inferiori a 2,5 nm l'attività cresce esponenzialmente: infatti al di sotto di 2,5 nm cessano di comportarsi da metalli e diventano specie non metalliche assumendo un comportamento molecolare «oro molecolare» che favorisce l'interazione con il CO.
- Questo sembra favorire il processo di adsorbimento
- the critical point is located somewhere between 100 and 800 atoms, i.e. between about 2 and 3 nm. The conduction in 4 nm particles is 10^7 times smaller than for the bulk (Bond, The Royal Society of Chemistry, 2011).

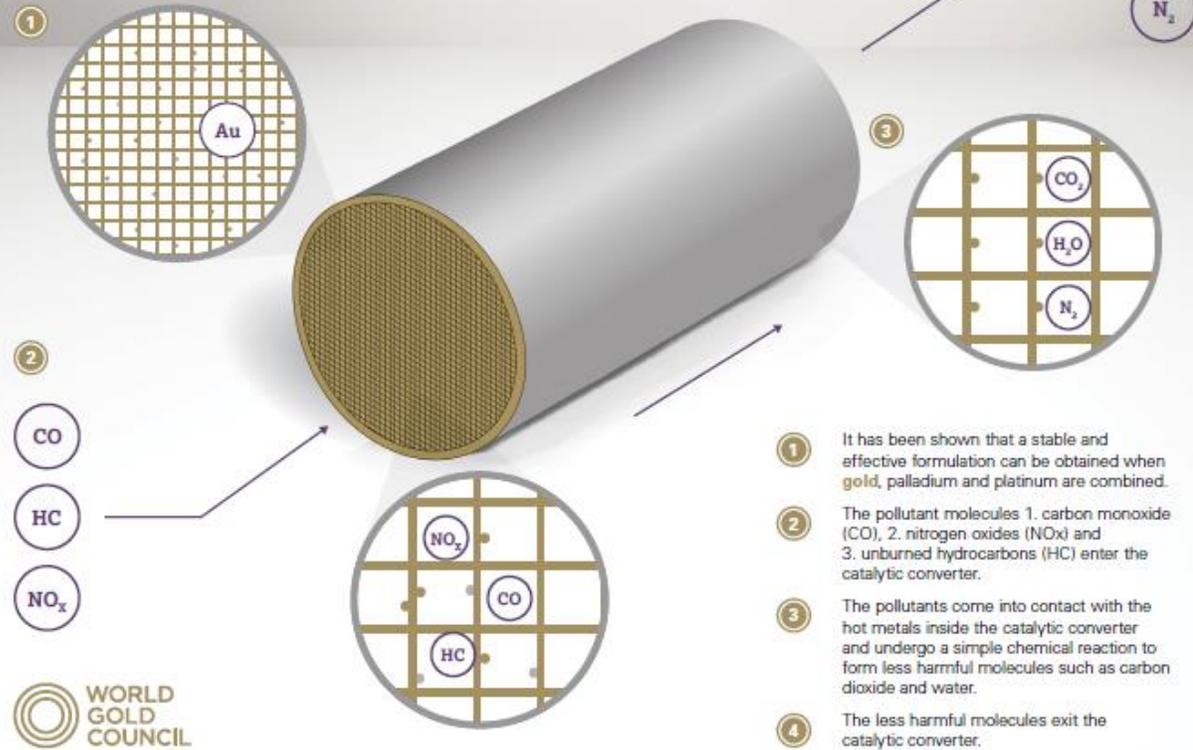
Gold in catalytic converters

A new technology innovation supported by the World Gold Council, now being implemented by the automotive industry

Most vehicles on the road require a catalytic converter to help remove pollutants generated by burning fuel in an engine.

The catalytic converter itself is made from a heat resistant substrate, with a large internal honeycomb structure covered in a thin coating of tiny particles of metal.

Platinum, palladium and rhodium are the metals commonly used within catalytic converters to help break down pollutants. However, **gold** can also be used...



- 1 It has been shown that a stable and effective formulation can be obtained when **gold**, palladium and platinum are combined.
- 2 The pollutant molecules 1. carbon monoxide (CO), 2. nitrogen oxides (NO_x) and 3. unburned hydrocarbons (HC) enter the catalytic converter.
- 3 The pollutants come into contact with the hot metals inside the catalytic converter and undergo a simple chemical reaction to form less harmful molecules such as carbon dioxide and water.
- 4 The less harmful molecules exit the catalytic converter.

Il gecko e le forze di Van der Waals

«... Il gecko può correre su e giù per un albero in qualsiasi modo, anche con la testa verso il basso...»
(Aristoteles, *Historia animalium*, 343 a.C., vol. II, par. 9)

PNAS

Proceedings of the
National Academy of Sciences
of the United States of America

RESEARCH ARTICLE

Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae

Kellar Autumn, Metin Sitti, Yiching A. Liang, Anne M. Peattie,
Wendy R. Hansen, Simon Sponberg, Thomas W. Kenny, Ronald Fearing,
Jacob N. Israelachvili, and Robert J. Full

PNAS September 17, 2002 99 (19) 12252-12256;



- aderisce stabilmente al soffitto
- si muove molto velocemente (fino a 10 m s^{-1})

- La storia di come si è arrivati a capire il mistero dell'agile movimento del gecko su pareti e soffitti ha molto a che fare con le nanotecnologie. Lo scienziato tedesco che ha fatto della comprensione di come facciano i gechi a muoversi sui muri una vera e propria ossessione è **Wolfgang Dietrich Dellit** che ha cominciato a occuparsi del problema nel 1930.
- Le teorie che erano state formulate sino ad allora erano varie

(G.Pacchioni, Nanotecnologie!,2017)

1. Il gecko secerne una colla ?

-Il gecko non ha un tessuto ghiandolare e non può produrre secrezioni collose

2. Il gecko ha sulle dita microscopiche ventose?

-Il gecko resta attaccato alle pareti anche in recipienti in cui è stato fatto il vuoto

3. Il gecko sta attaccato alle pareti grazie a forze elettrostatiche?

-Con un esperimento vennero eliminate accumuli di forze elettrostatiche ma il gecko rimaneva attaccato alla parete

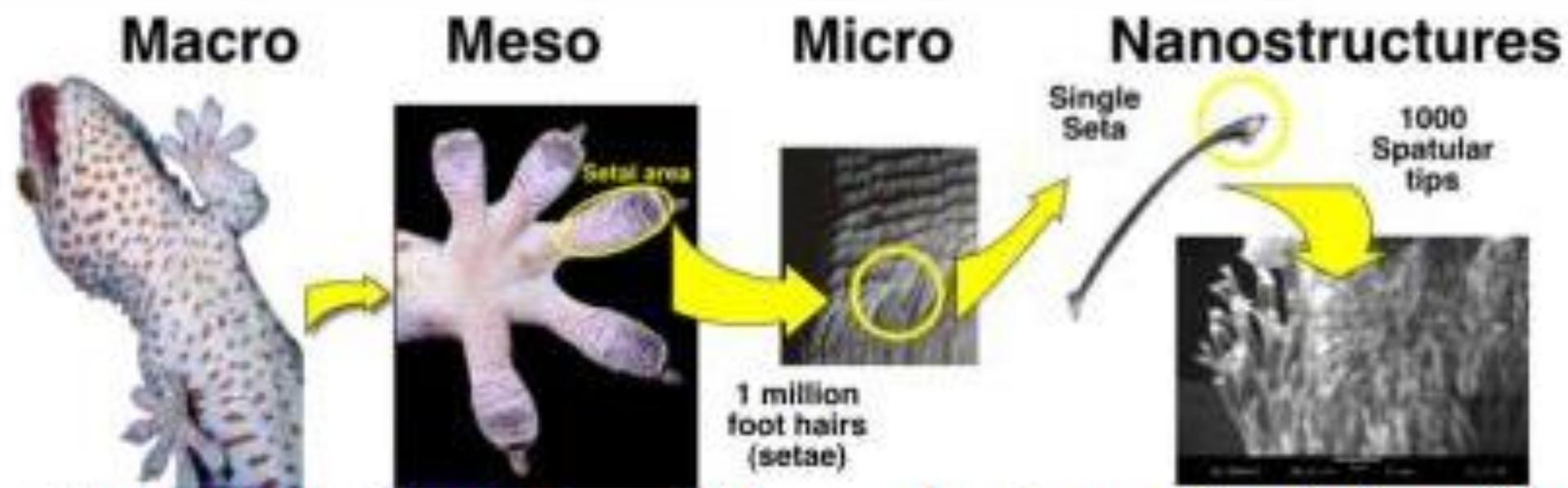
4. Le sottili estremità del gecko possono agire come «ganci» sulla superficie?

-Il gecko resta attaccato sia ad una superficie liscia che di vetro smerigliato

PER CAPIRE IL SEGRETO DEL GECO BISOGNAVA STUDIARE LA FORMA DELLE SUE ZAMPE E LE LORO TERMINAZIONI



- I polpastrelli del geco sono ricoperti di **minuscole setole** e con il **microscopio ottico** è stato possibile osservare che le setole hanno ramificazioni più piccole. Negli anni '50 infatti si scoprì con questo strumento che da ogni ramificazione partono centinaia di altre diramazioni, una sorta di **minuscole spatole**.
- Recentemente, **con il microscopio elettronico** si è scoperto che le terminazioni hanno dimensioni nanometriche.
- LE ZAMPE DEL GECO SONO NANOSTRUTTURATE
- **Questo ha permesso di capire quello che oggi viene identificato come il vero meccanismo dell'adesione del geco alle pareti che si basa sulle debolissime forze di Van der Waals.**



sistema di adesione del geco (fonte: robotics.eecs/berkeley.edu)

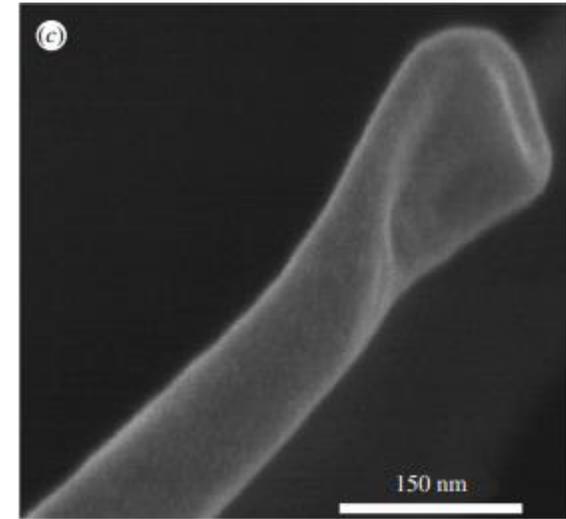
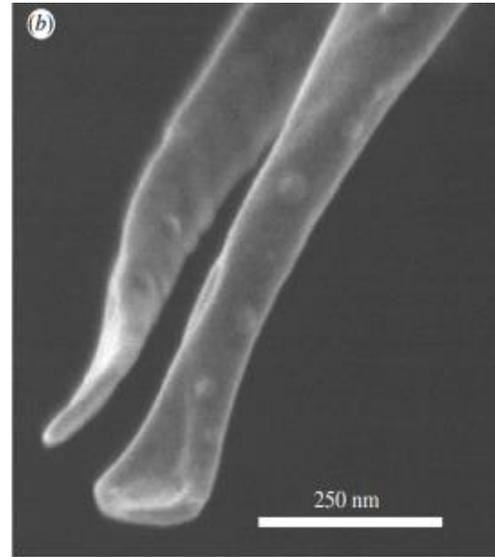
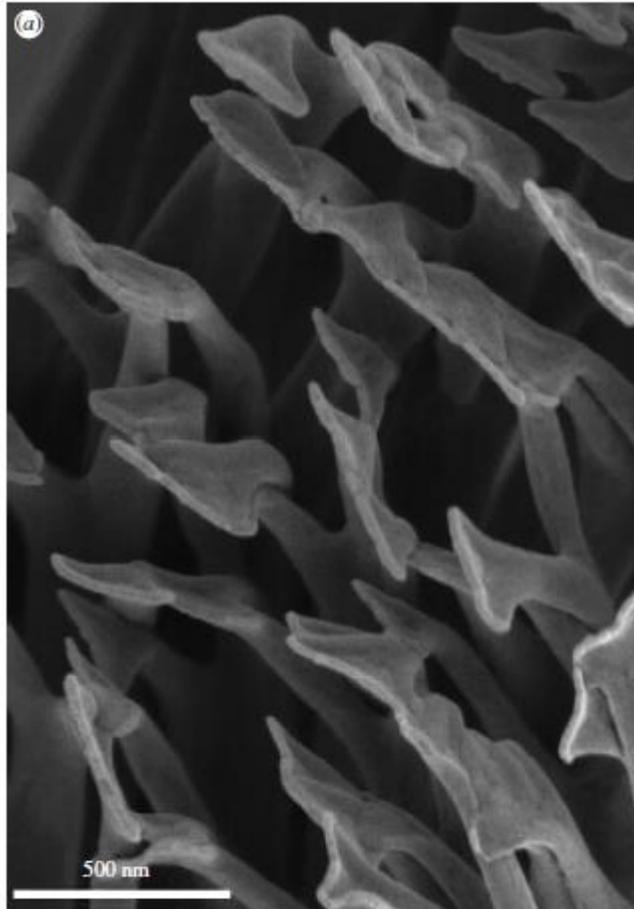
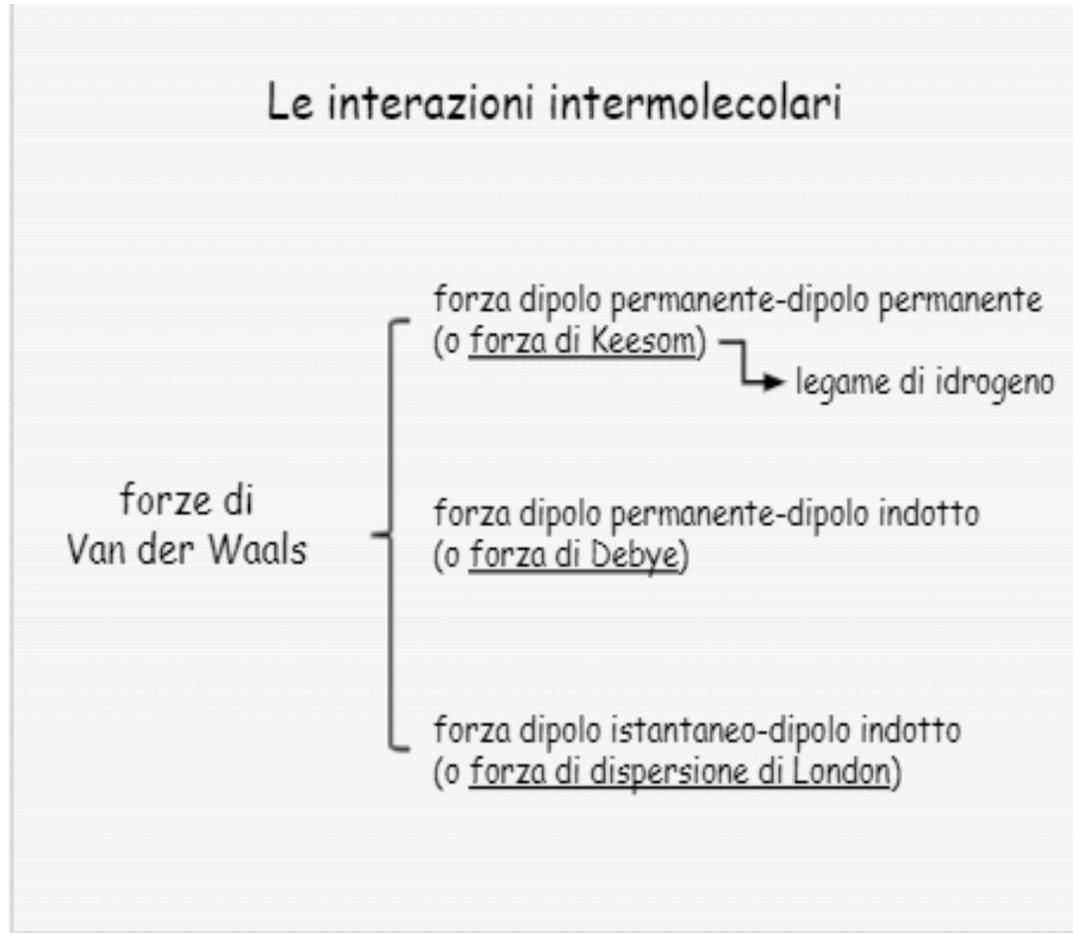


Figure 2. Scanning electron microscopy of the spatulate terminal elements of *Gekko gecko* setae. Detached setae were imaged to show (a) an array of spatulae at the tip of a seta; and (b,c) details of individual spatulae. Separate full-size versions of the electron micrographs shown here can be found in the electronic supplementary material.

Forze di Van der Waals



Energie coinvolte

Ione-ione = 250 kJ/mol

Legame Idrogeno = 20 kJ/mol

Ione-dipolo = 15 kJ/mol

Dipolo-Dipolo (molecole polari stazionarie) = 2 kJ/mol

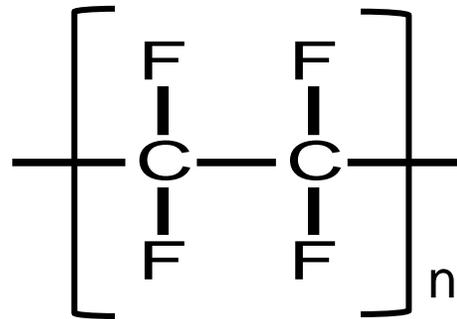
Dipolo-Dipolo (molecole polari rotanti) = 0,3 kJ/mol

London = 2 kJ/mol

(Atkins)

L'interazione gecko-superficie è dovuta prevalentemente alle forze di dispersione di London

- ❑ il gecko aderisce a superfici di SiO_2 (polare) –
- ❑ il gecko aderisce a superfici di AsGa (apolare) –
- ❑ il gecko non aderisce a superfici di Teflon (PTFE) – si confermano le forze di London; la superficie fatta di atomi di F è pochissimo polarizzabile.



- Se invece di due molecole ne consideriamo tantissime, milioni e miliardi, la forza complessiva diventa apprezzabile.
- Ogni nanospatola all'estremità delle setole nelle zampe del geco è larga circa 200 nm e a contatto con una superficie genera una forza di circa 7 milionesimi di Newton, un'intensità minuscola.
- Le setole però sono 14000 per millimetro quadrato.
- In totale si appoggiano circa 3 milioni di spatole su un'area di contatto di 200 mm² tra il geco e la parete.
- L'insieme delle forze di Van der Waals è pari a circa 20 newton, capace di sostenere 2 Kg, venti volte il peso del geco.

(G.Pacchioni,Nanotecnologie!,2017)

Spiderman e l'effetto gecko



Un progetto del Politecnico di Torino vuole sfruttare le capacità dei gechi di aderire alle superfici per creare un guanto capace di sostenere il corpo umano
[@01]

Forse Spiderman ci salverà...

- <https://youtu.be/L58i8JCDY84>