



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE,
CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

AICIng

Associazione Italiana di
Chimica per Ingegneria

AICIng 2018

Atti del XI Congresso Nazionale dell'Associazione Italiana di Chimica per Ingegneria



9 - 12 settembre 2018 | Bologna

Ossidazione fotocatalitica selettiva di idrossimetilfurfurale in sospensione acquosa di nitruro di carbonio (C_3N_4) puro e trattato con H_2O_2 in un impianto pilota solare

Giuseppe Marci, Elisa I. García-López, Leonardo Palmisano

Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione e modelli Matematici (DEIM), Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy

giuseppe.marci@unipa.it

Keywords: Fotocatalisi solare, nitruro di carbonio, idrossimetilfurfurale, ossidazione fotocatalitica selettiva

Introduzione

La fotocatalisi eterogenea, particolarmente in presenza di TiO_2 , si è dimostrata una eccellente tecnologia per mineralizzare in modo non selettivo molti inquinanti. Tuttavia, essa è anche in grado di ossidare o ridurre selettivamente determinati substrati per produrre prodotti ad alto valore aggiunto. In presenza di ossidi semiconduttori la formazione di radicali ossidrilici (OH^*) che attaccano non selettivamente le specie organiche fino alla loro mineralizzazione a CO_2 ed a H_2O è alla base di questa tecnologia. L'uso di materiali fotocatalitici alternativi con una minore capacità ossidante risulta una buona strategia per ottenere un'ossidazione parziale dei substrati. Il nitruro di carbonio polimerico (C_3N_4) è un materiale semiconduttore che viene utilizzato come fotocatalizzatore eterogeneo. Si tratta di un materiale stratificato simile al grafene. Presenta legami C-N coniugati formando una rete bidimensionale. Combina resistenza chimica e termica (stabile fino a $600^\circ C$) e si prepara facilmente mediante polimerizzazione termica di precursori ricchi in N e C, come urea o melammina. Alcuni dei polimorfi di C_3N_4 mostrano "band gap" appropriati per scopi fotocatalitici (2,7-2,8 eV) sovrapponendosi allo spettro solare permettendo un'applicazione particolarmente rilevante per la chimica sostenibile.

In fotocatalisi eterogenea l'assorbimento di fotoni da parte di un semiconduttore quando esso viene irradiato da un'energia uguale o maggiore del suo "band-gap" permette la promozione degli elettroni dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB) formandosi coppie buca/elettrone, responsabili rispettivamente dei processi ossidativi e di quelli riduttivi. La posizione dei potenziali delle bande del C_3N_4 permettono la riduzione dell' O_2 per formare il radicale superossido $O_2^{\cdot-}$ o H_2O_2 , tuttavia, il potenziale della buca generata nella banda di valenza non è in grado di ossidare i gruppi OH- a radicali OH^* . Questo permette l'utilizzo del nitruro di carbonio in reazioni di ossidazione parziale [1]. L'idrossimetilfurfurale (HMF) è una "molecola piattaforma" che, ottenuta da biomassa, può essere precursore per ottenere altre molecole ad alto valore aggiunto. L'ossidazione selettiva di HMF a furandicarbossilaldeide (FDC) avviene in maniera relativamente facile in solventi organici, dove i radicali OH^* non vengono prodotti [2], ma effettuare la stessa reazione in acqua è un'operazione più complicata. L'utilizzo di TiO_2 poco cristallino porta ad una selettività in sospensione acquosa di 30-40% massimo. In cambio l'utilizzo di C_3N_4 non soltanto permette di aumentare questo valore fino a 50%, ma anche di usare efficientemente la luce solare naturale [3]. Un ulteriore miglioramento nella selettività della reazione verso la produzione di FDC è stata realizzata modificando la superficie del C_3N_4 con H_2O_2 , formando un complesso superficiale [4]. In questo lavoro, viene confrontata l'attività del C_3N_4 sia puro che trattato con H_2O_2 per la conversione selettiva di HMF a FDC in mezzo acquoso e utilizzando un reattore solare su scala pilota.

Materiali e metodi

Il nitruro di carbonio grafittico g- C_3N_4 (BCN) è stato preparato da condensazione termica ($520^\circ C$) a partire dalla melammina [3]. Il BCN ottenuto ha subito un successivo trattamento termico ($520^\circ C$) in aria, per ottenere C_3N_4 termoesfoliato (TE) con caratteristiche fisico-chimiche migliorate rispetto a BCN [3,5]. Successivamente una parte della polvere di TE è stata trattata con H_2O_2 a circa $70^\circ C$ [4], e il solido finale ottenuto è stato denominato come TEO. Tutte e due le polveri TE e TEO sono state ampiamente caratterizzate da un punto di vista chimico-fisico [4,6]. Gli esperimenti fotocatalitici sono stati effettuati

in un fotoreattore solare con collettori parabolici situato presso la Plataforma Solar de Almería (Spagna). Il volume totale di sospensione è stato di 15,5 L, mentre il volume irradiato è stato di 11,6 L. Durante le prove solari la sospensione reagente ha raggiunto una temperatura di ca. 42-45 °C. Per gli esperimenti sono state utilizzate soluzioni acquose di HMF (0,5, 1, 2 e 4 mM) a pH naturale. Le quantità di TE e TEO nel fotoreattore variarono tra 0,1 e 0,4 g/L e le sospensioni furono irradiate per 5 h con luce solare. A tempi determinati di reazione, aliquote di sospensione prelevate dal reattore sono state filtrate e la concentrazione del substrato e quella dei prodotti di reazione è stata analizzata mediante HPLC. Inoltre, è stata anche monitorata l'evoluzione di H₂O₂ durante la reazione.

Risultati e discussione

Da prove preliminari, l'adsorbimento dei substrati sui solidi è risultato trascurabile e la fotolisi (in assenza di fotocatalizzatore) di soluzioni di HMF 0.5 mM mostrarono una decomposizione dell'organico di ca. il 10% durante 5 h senza alcuna selettività a FDC. Durante la foto-ossidazione di HMF in presenza di TE o TEO si è sempre ottenuto FDC insieme a piccole quantità di acido 5-formil-2-furoico (FFA) e la concentrazione di FDC aumenta con l'energia fotonica cumulativa entrante nel reattore (nel caso di prove solari questo parametro è più significativo rispetto al tempo). Le prove fotocatalitiche di ossidazione parziale di HMF hanno indicato che la quantità ottimale di fotocatalizzatore, sia TE che TEO è di 0,33 g/L. Di conseguenza è stato fatto uno studio sistematico di confronto dell'attività dei due materiali a differenti concentrazioni iniziali di HMF utilizzando sempre 0.33 g/L di fotocatalizzatore.

Tabella 1. Risultati di fotoreattività in presenza di 0,33 g/L di TEO e TE a diverse concentrazioni iniziali di HMF. Conversione HMF (X), selettività a FDC (S) e diminuzione del carbonio organico disciolto in sospensione (DOC) dopo 45 kJ /L di energia cumulativa entrante nel fotoreattore.

HMF	X [%]		S [%]		DOC [%]	
	TEO	TE	TEO	TE	TEO	TE
0.5	47	77	71	28	4	13
1	26	69	70	24	2	11
2	26	57	61	22	2	9
4	20	49	45	21	2	6

Dai risultati riportati in tabella 1 si osserva che il fotocatalizzatore TE mostra una maggiore conversione di HMF rispetto a TEO, tuttavia quest'ultimo è più selettivo per la formazione di FDC. La mineralizzazione di HMF, indicata dalla variazione del carbonio organico disciolto in sospensione (DOC), confermano la maggiore capacità ossidante del TE rispetto al TEO. La selettività in presenza di TEO è stata sempre superiore al 45% e, in alcuni casi, durante le prime fasi della reazione, è stata compresa tra l'80 e il 90%. In generale, durante la reazione, la selettività a FDC diminuisce con l'aumento della conversione di HMF, e ciò è particolarmente evidente nel caso del fotocatalizzatore TE. Inoltre, durante le prove fotocatalitiche si è sempre notata la formazione di H₂O₂, che comunque non proviene da un rilascio da parte del catalizzatore TEO. Infatti, si è osservata una maggiore formazione di perossido di idrogeno in presenza di TE che non di TEO. Questo indica che esso si forma durante la reazione e quindi è stato ipotizzato un meccanismo radicalico che attraverso la formazione di superossido, O₂^{•-}, genera H₂O₂ contestualmente all'FDC.

Bibliografia

- [1] Bellardita M., García-López E.I., Marci G., Krivtsov I., García J.R., Palmisano L. *Appl. Catal. B* 2018, 220, 222.
- [2] H. Zhang, Q. Wu, C. Guo, Y. Wu, T. Wu, *ACS Sus. Chem. Eng.* **5**, 3517-3523, (2017).
- [3] I. Krivtsov, E.I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, Z. Amghouz, J.R. García, S. Ordóñez, E. Díaz, *Appl. Catal. B* **204**, 430-439, (2017).
- [4] M. Ilkaeva, I. Krivtsov, E.I. García-López, G. Marci, O. Khainakova, J.R. García, L. Palmisano, E. Díaz, S. Ordóñez, *J. Catal.* **359** 212-222, (2018).
- [5] Akhundi A., García-López E.I., Marci G., Habibi A., Palmisano L., *Res. Chem. Interm.* **43** 5153-5168, (2017).
- [6] M. Ilkaeva, I. Krivtsov, E.I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, J. R. García, S. Ordóñez, I. Maldonado, S. Malato, *Catal Today*, in press.