

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN
“INGEGNERIA per l’AMBIENTE e il TERRITORIO”

Tesi di laurea specialistica

“Processi di Ossidazione Fotocatalitica di alcoli in aldeidi tramite il sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ”

RELATORI:

Prof. Roberto Andreozzi

Prof. Raffaele Marotta

CANDIDATI:

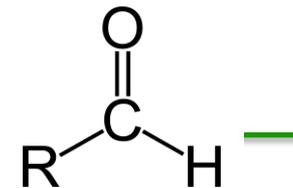
Brunella Barbero 324/211

CORRELATORE

Ing. Danilo Spasiano

Anno Accademico 2010/2011

PRODUZIONE DI ALDEIDI



Intermedi di sintesi

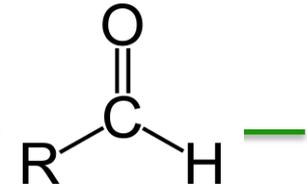


FINE CHEMICALS

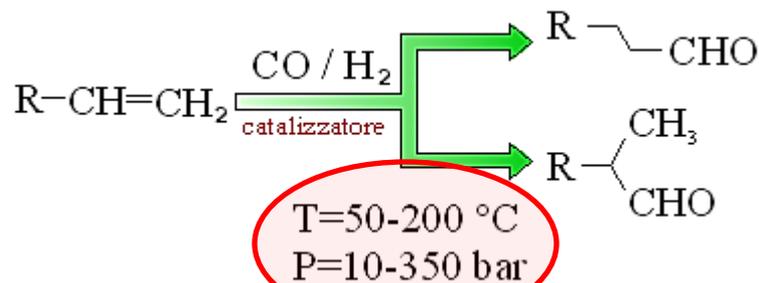
**ESTRAZIONE DA FONTI
NATURALI**

PROCESSI CHIMICI

PRODUZIONE DI ALDEIDI

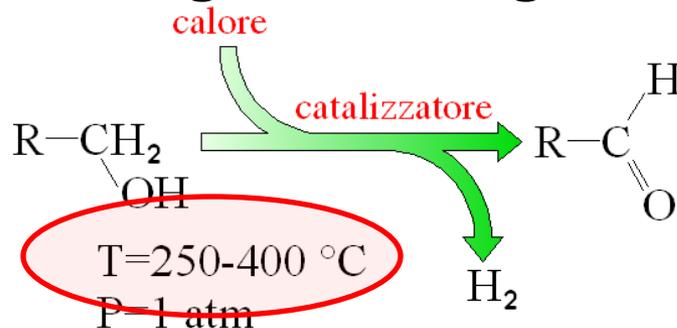


- **Idroformilazione delle olefine (OXO-SINTESI)**



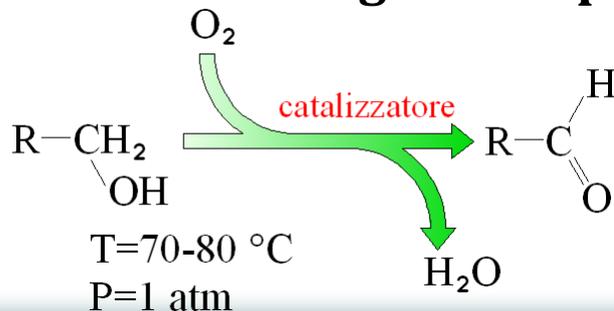
Catalizzatori a base di
Rh, Ru, Co

- **Deidrogenazione degli alcoli primari**



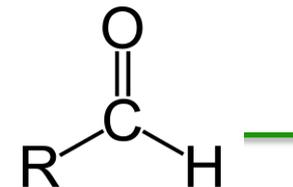
Catalizzatori a base di
Rh, Ag, Zn, Co, Cr

- **Ossidazione degli alcoli primari**



Catalizzatori a base di
Mn, Co, Cr

PRODUZIONE DI ALDEIDI



Catalizzatori dannosi

(Ni, Cr, Mn, Fe, Pb, Ru, Rh, Co)

Condizioni di processo

(T e P spesso elevate)

PROBLEMI AMBIENTALI

Reagenti pericolosi

Solventi organici inquinanti

SOLUZIONI PROPOSTE

Catalizzatori a basso impatto ambientale e più economici
es. TiO_2

Condizioni operative meno drastiche
T e P ambiente

GREEN CHEMISTRY

Solventi bassa tossicità e meno infiammabili
Acqua, CO_2 supercritica, Liquidi Ionici



Reagenti a basso impatto ambientale

Utilizzo energie rinnovabili
Radiazione Solare

PROCESSI FOTOCATALITICI

PROCESSI DI OSSIDAZIONE

T e P ambiente

ENERGIA



***RADIAZIONE UV
SOLARE***

OSSIDANTE



OSSIGENO

CATALIZZATORE



Ossido di un metallo
semiconduttore (SC)

BIOSSIDO DI TITANIO

ALTRI UTILIZZI:

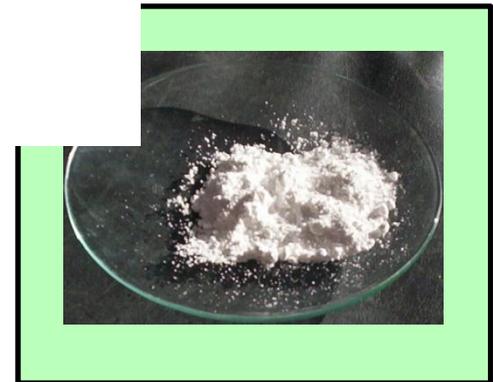
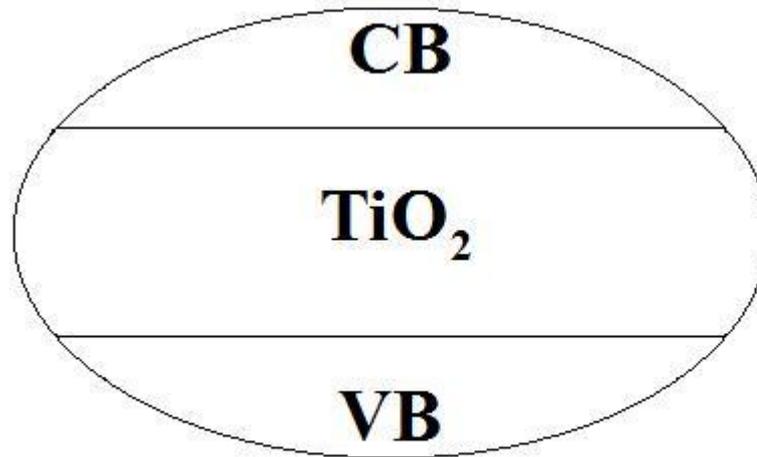
- DISINQUINAMENTO AMBIENTALE (AOP)
- UTILIZZO NON SELETTIVO
- EDILIZIA (SUPERFICI AUTOPULENTI)
- CEMENTI “MANGIASMOG”



TiO₂

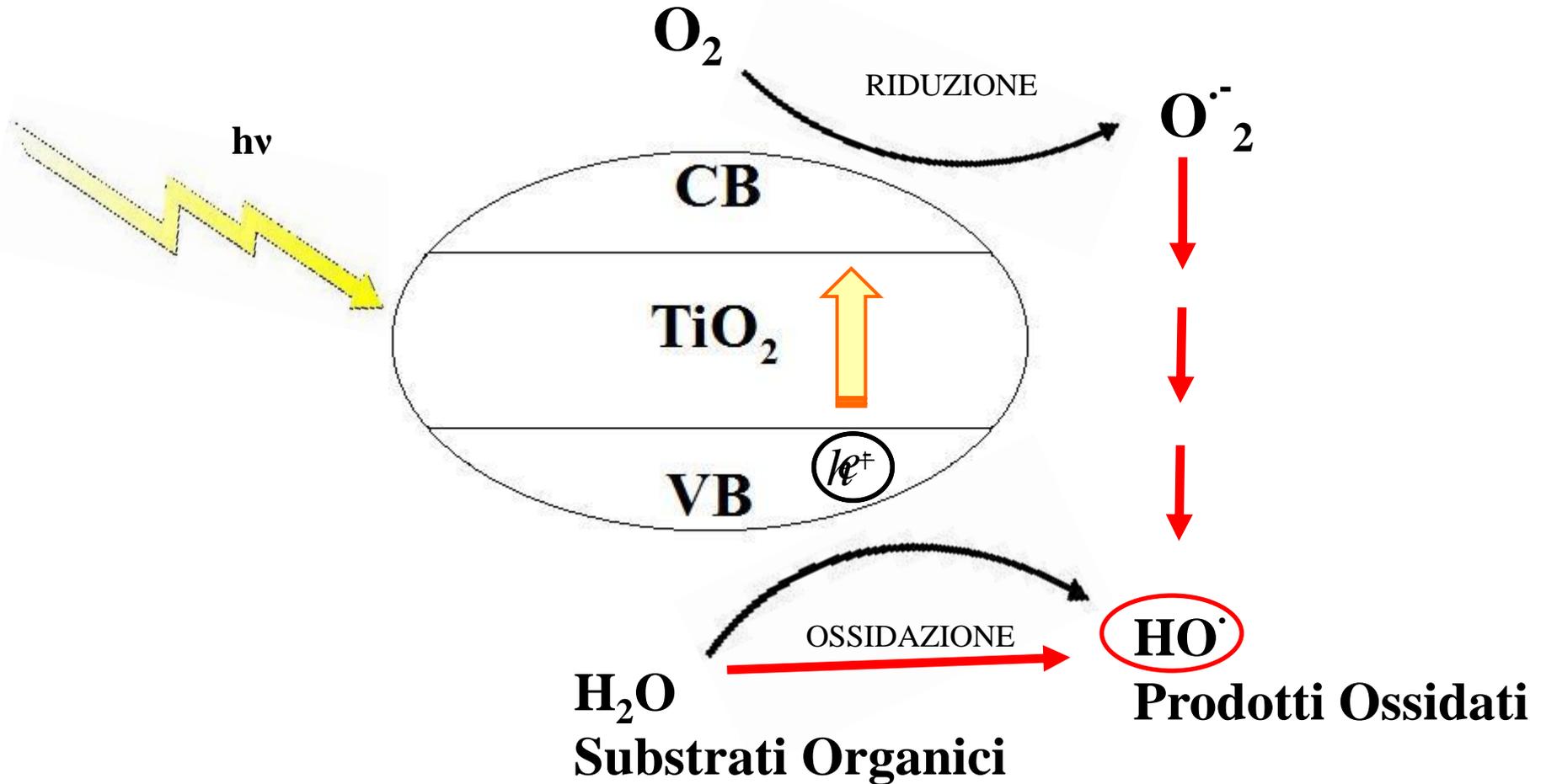
PROCESSI FOTOCATALITICI

Teoria delle BANDE ELETTRONICHE

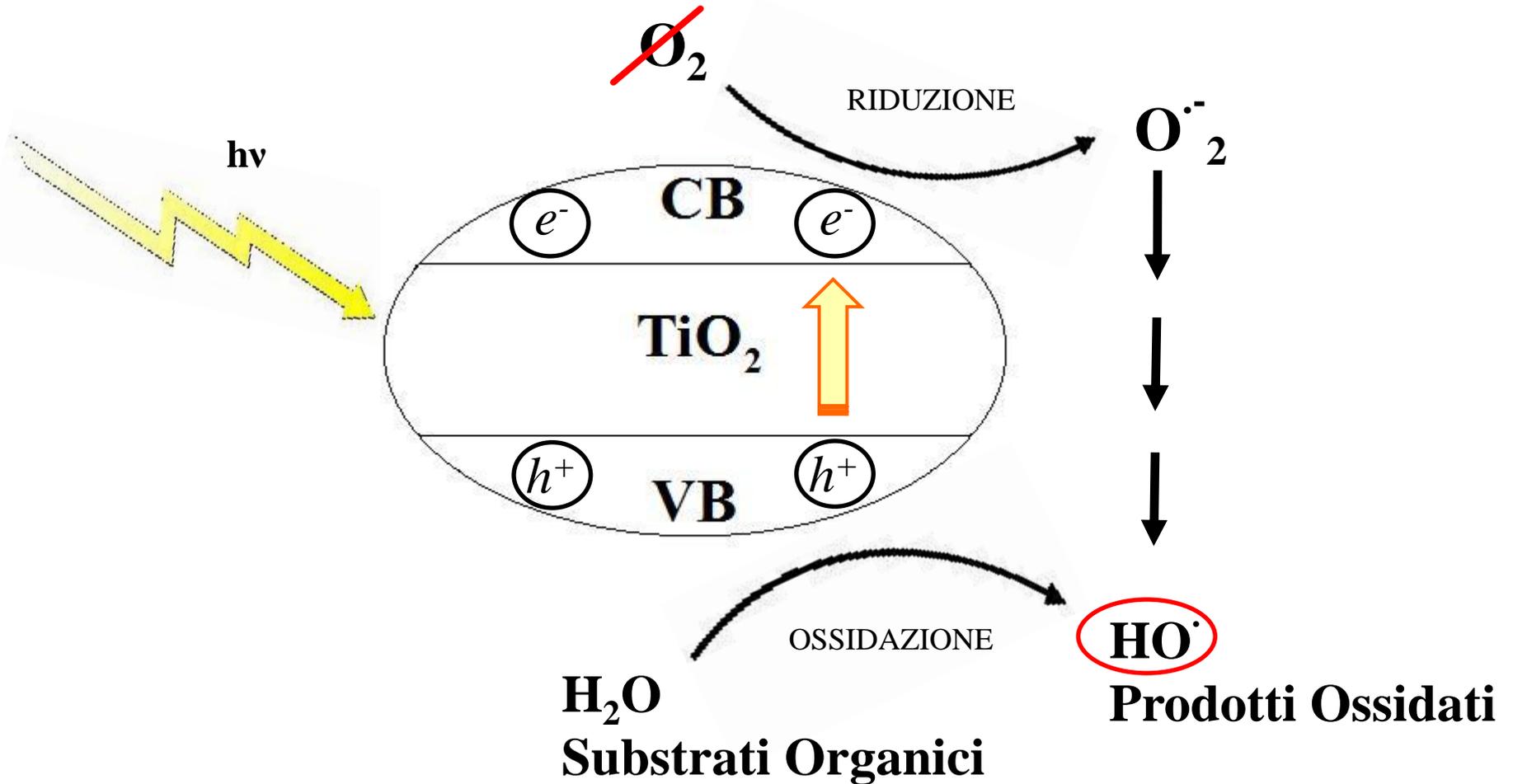
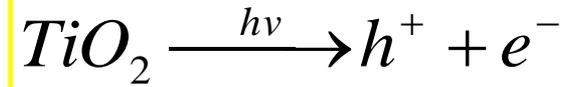


PROCESSI FOTOCATALITICI

Teoria delle BANDE ELETTRONICHE



FOTOCATALISI E OSIGENOCRAFICAZIONE

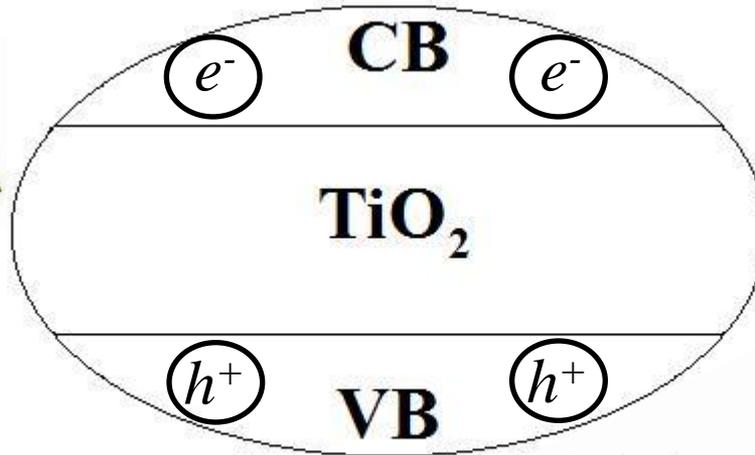


FOTOCATALISI SACRIFICALE



Cu(II)

~~O₂~~

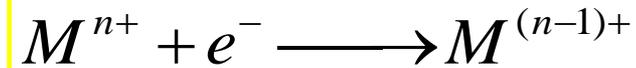


OSSIDAZIONE

H₂O
Substrati Organici

HO[·]
Prodotti Ossidati

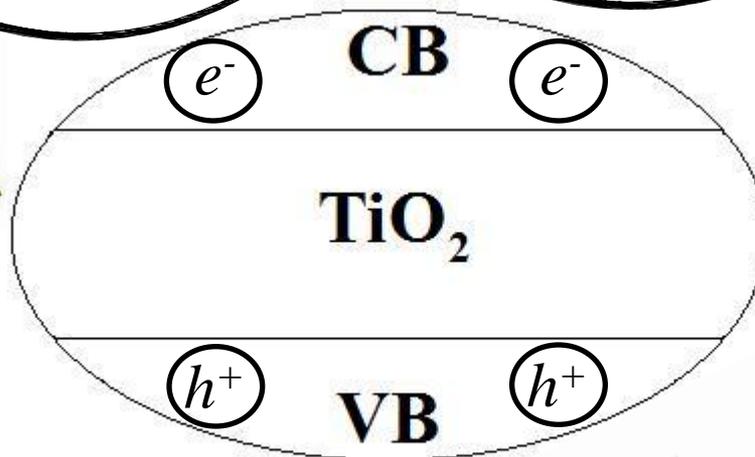
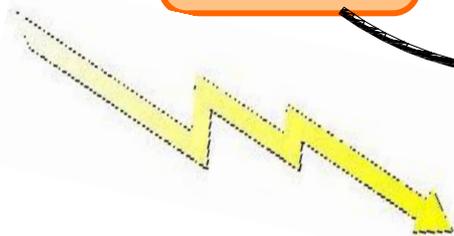
FOTOCATALISI SACRIFICALE



Cu(II)

Cu(I)

Cu(0)



VANTAGGI

- Possibilità di recupero
- Minor produzione HO^\cdot , maggiore selettività del sistema

OSSIDAZIONE

H_2O
Substrati Organici

HO^\cdot
Prodotti Ossidati

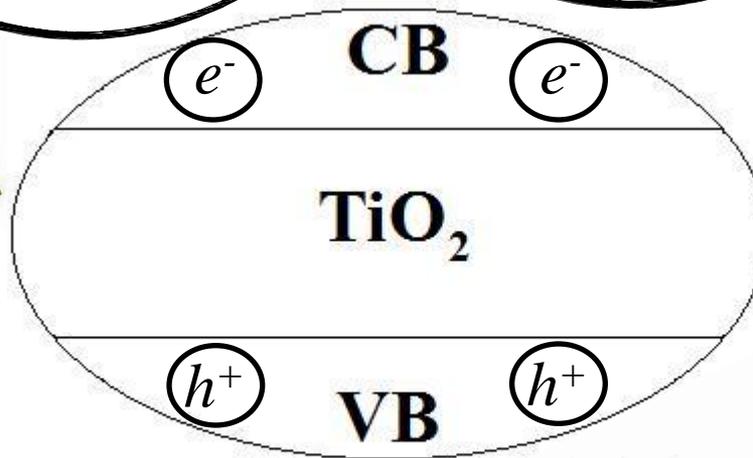
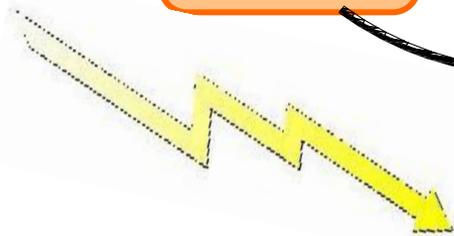
FOTOCHEMIA RISSAUCRITIVA



Cu(II)

Cu(I)

Cu(0)



VANTAGGI

- Possibilità di recupero
- Minor produzione HO \cdot , maggiore selettività del sistema



H₂O

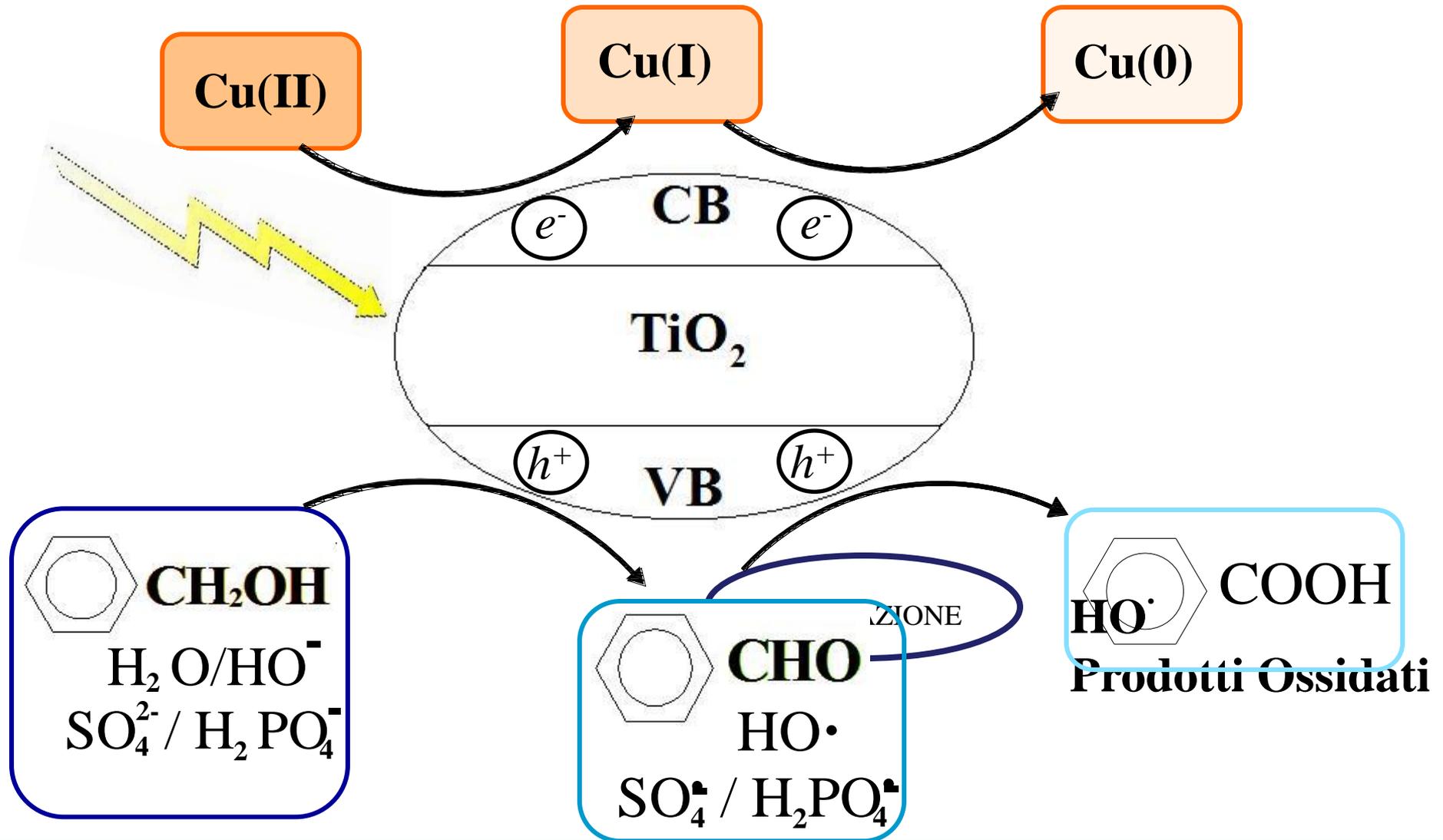
Substrati Organici

HO \cdot

Prodotti Ossidati

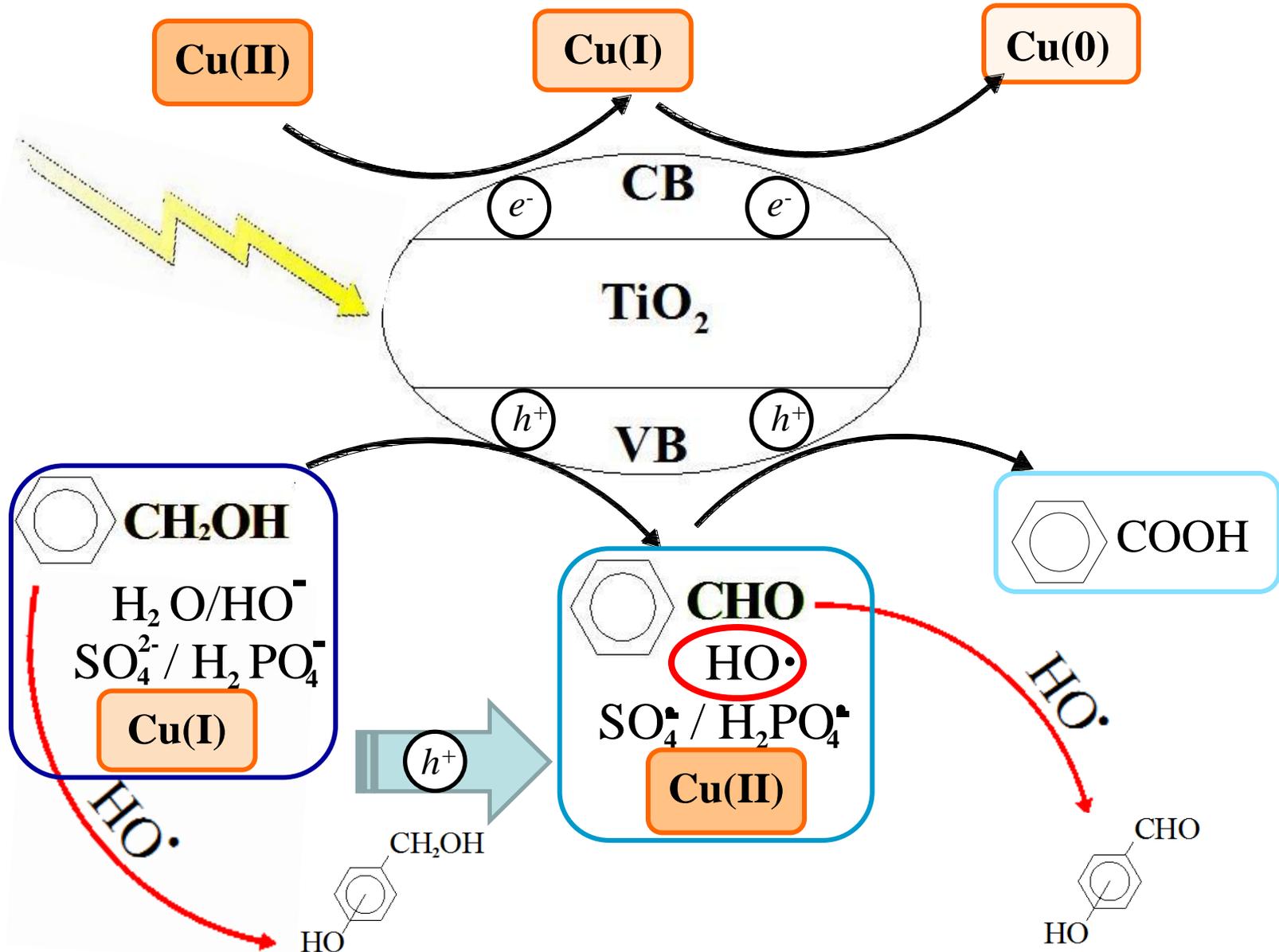
SCHEMA RIASSUNTIVO

$\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{UV}$



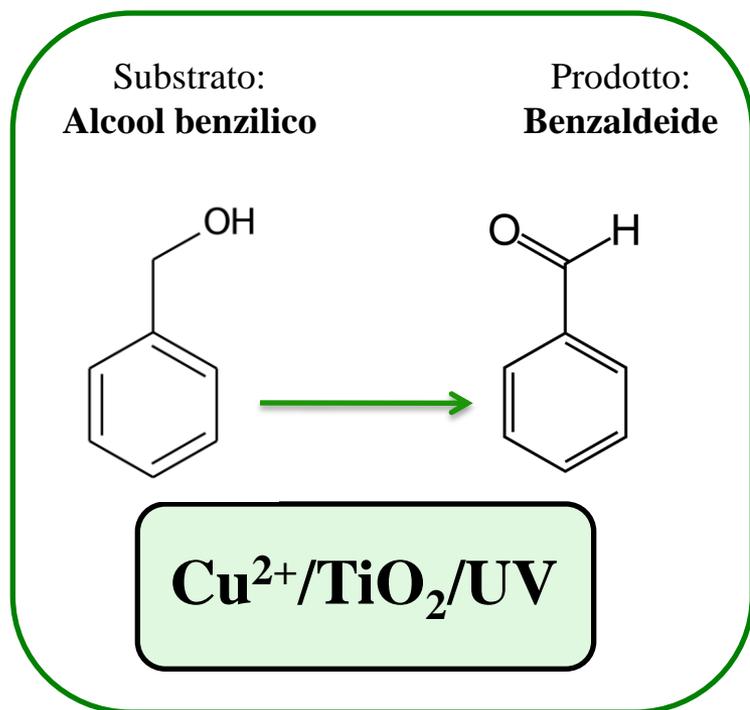
SCHEMA RIASSUNTIVO

$\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{UV}$



ATTIVITÀ PREGRESSA

Sistema Fotocatalitico per l'ossidazione selettiva di Alcoli in Aldeidi



❖ Modello matematico-cinetico (semplice)

Stima delle costanti cinetiche (k)

❖ Il sistema è stato studiato al variare di una serie di *condizioni operative*:

✓ TIPO E CARICO DI TiO₂;

✓ SPECIE IONICHE;

✓ CONCENTRAZIONE DI Cu(II);

✓ pH

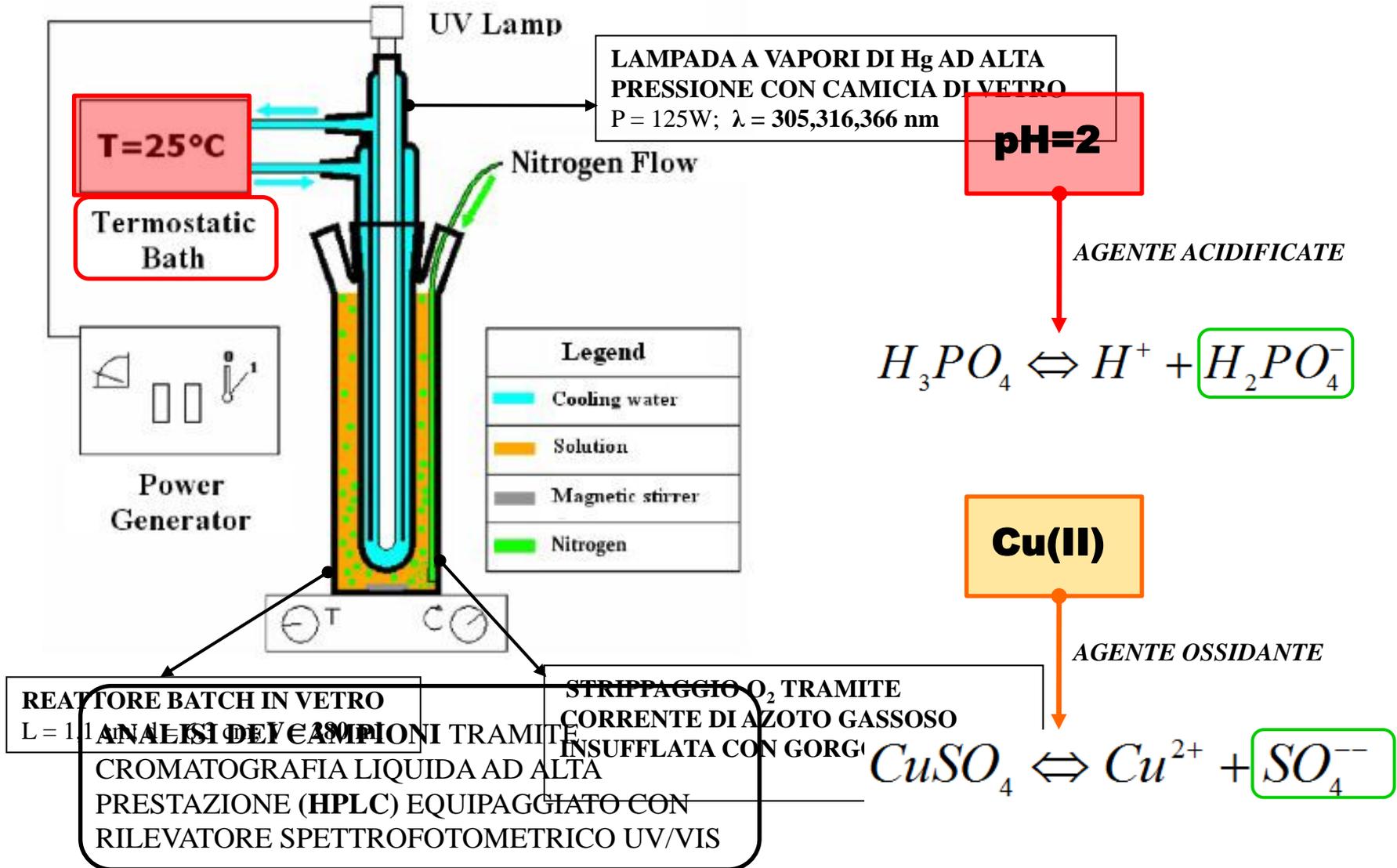
*Mario Arcucci Tesi Specialistica A.A. 2009/10

SCOPO DELLA TESI

Sistema Fotocatalitico per l'ossidazione selettiva di Alcoli in Aldeidi

- ❖ SVILUPPARE UN **MODELLO MATEMATICO** PIÙ DETTAGLIATO
- ❖ INDAGARE IL COMPORTAMENTO DEI **DERIVATI DELL'ALCOOL BENZILICO**

APPARECCHIATURE SPERIMENTALI

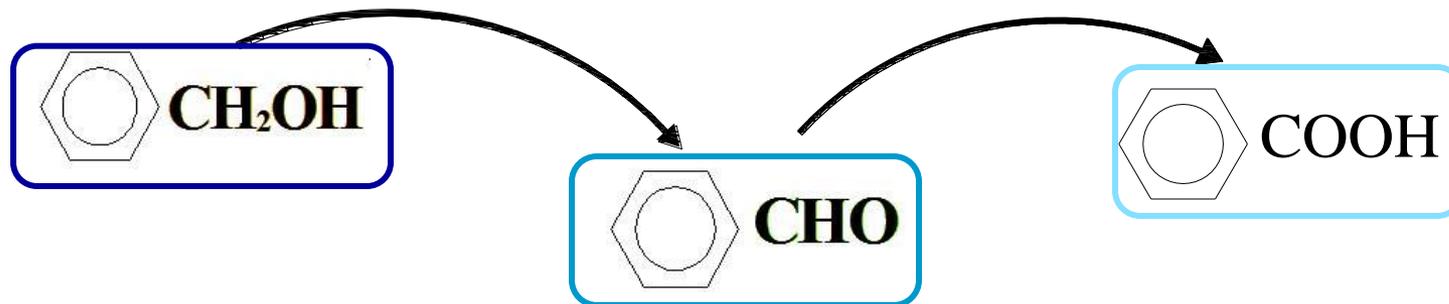


MODELLO MATEMATICO – CINETICO

A causa della complessità del sistema, si è proceduto ad una formulazione del modello in **due blocchi**:

I. Ossidazione della Benzaldeide ad Acido Benzoico

II. Ossidazione dell'Alcol benzilico a Benzaldeide



MODELLO MATEMATICO – CINETICO: BENZALDEIDE

SCHEMA DI REAZIONI

BILANCI DI MATERIA



SET DI EQUAZIONI

MATLAB

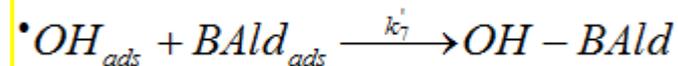
STIMA DELLE k

OSSIDAZIONE della BENZALDEIDE

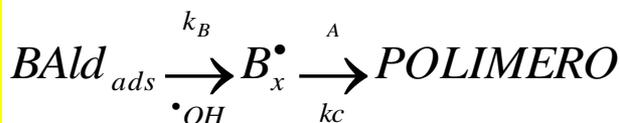
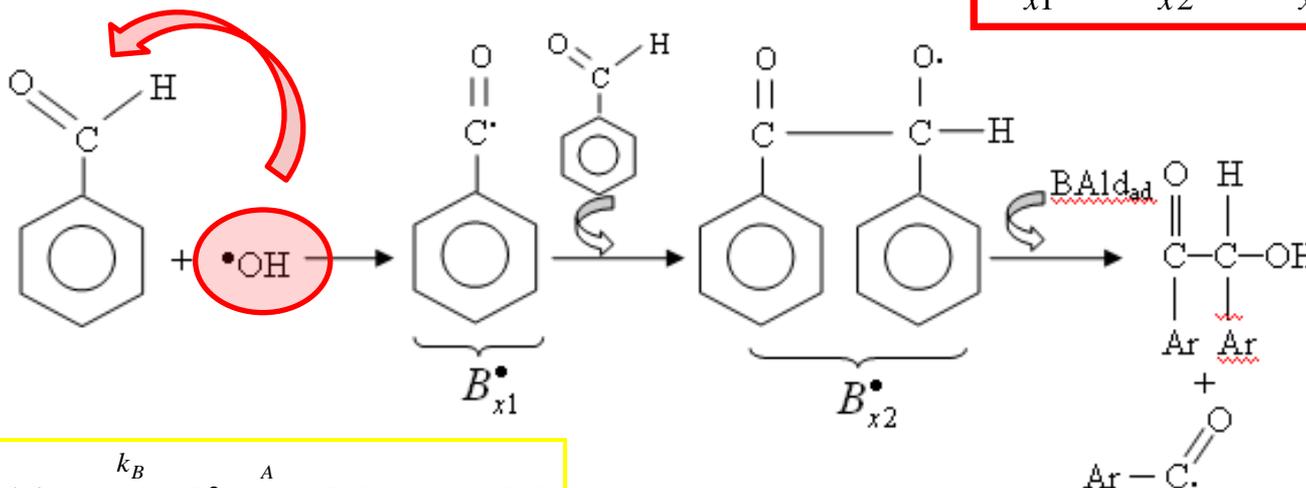


Ipotesi

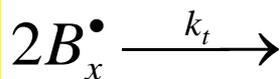
- 1) Le **reazioni secondarie** più significative per i **radicali HO[•]**, sono quelle di addizione agli anelli aromatici



- 2) Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri)



POLIMERIZZAZIONE



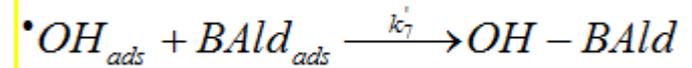
TERMINAZIONE

OSSIDAZIONE della BENZALDEIDE



Ipotesi

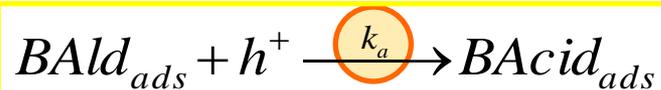
- 1) Le **reazioni secondarie** più significative per i **radicali HO[•]**, sono quelle di addizione agli anelli aromatici



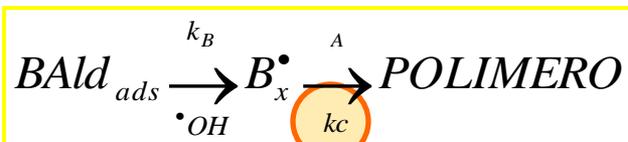
- 2) Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri)



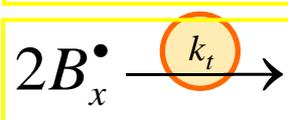
$$k_x = k_c \sqrt{\frac{k_a}{2k_t}}$$



Ossidazione Benzaldeide



POLIMERIZZAZIONE



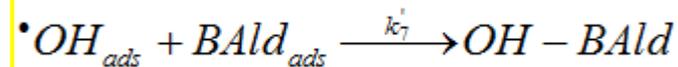
TERMINAZIONE

OSSIDAZIONE della BENZALDEIDE



Ipotesi

- 1) Le **reazioni secondarie** più significative per i **radicali HO[•]**, sono quelle di addizione agli anelli aromatici

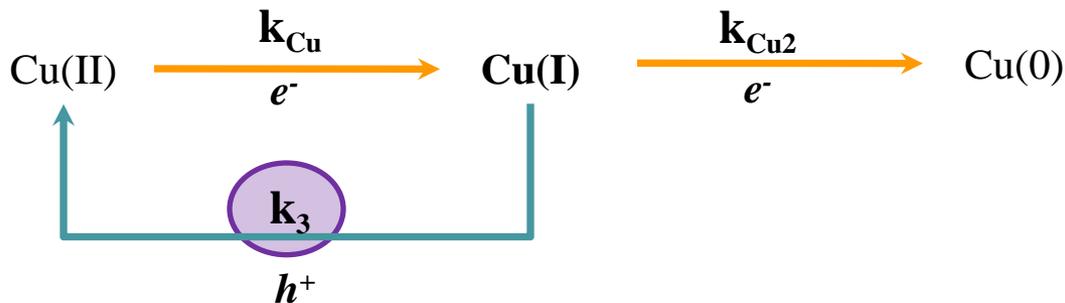


- 2) Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri)

$$B_{x1}^{\bullet} = B_{x2}^{\bullet} = B_x^{\bullet}$$

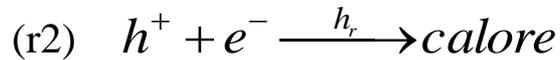
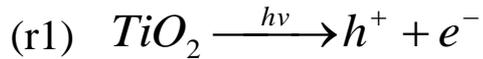
$$k_x = k_c \sqrt{\frac{k_a}{2k_t}}$$

- 3) Possibilità di **riossidazione del Cu(I)** per interazione con le buche

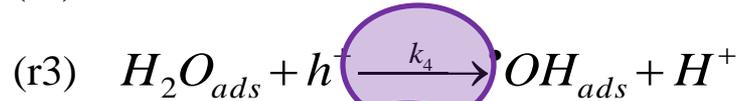


MODELLO MATEMATICO – CINETICO: BENZALDEIDE

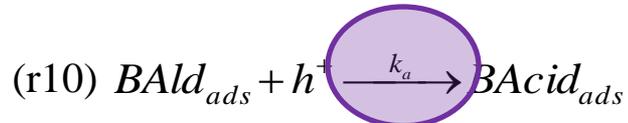
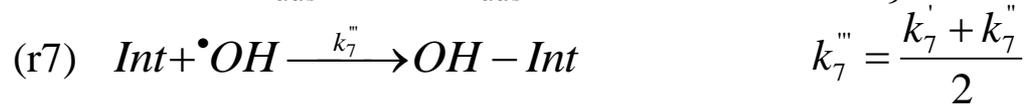
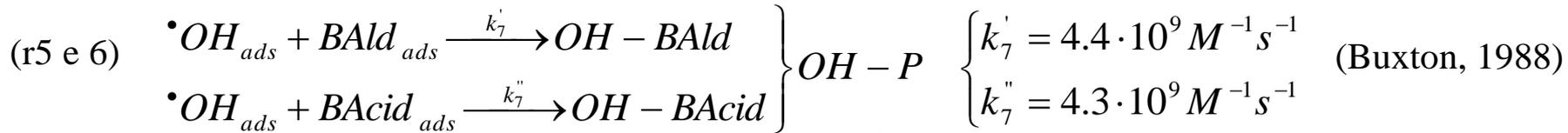
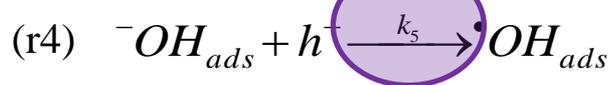
SCHEMA DI REAZIONI



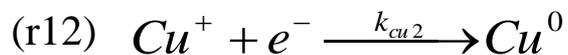
$$k_r = 3 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1} \quad (\text{Krysa, 2006})$$



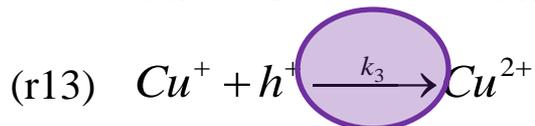
Reazione dell'acqua adsorbita con le buche e formazione dei radicali ossidrili superficiali



Reazione di Ossidazione Aldeide



$$k_{cu2} = k_{cu} = 8.8 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1} \quad (\text{Canterino, 2008})$$



Reazione di riossidazione Cu(I)

MODELLO MATEMATICO – CINETICO: BENZALDEIDE

BILANCI DI MATERIA

$$\alpha = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ [molSL/grTiO}_2\text{]}$$

Concentrazione substrati adsorbiti

$$[BALd_{ads}] = \frac{k'_{ads} \cdot [BALd] \cdot \alpha \cdot [TiO_2]}{1 + k'_{ads} \cdot [BALd] + k''_{ads} \cdot [BAcid]}$$

$$[BAcid_{ads}] = \frac{k''_{ads} \cdot [BAcid] \cdot \alpha \cdot [TiO_2]}{1 + k'_{ads} \cdot [BALd] + k''_{ads} \cdot [BAcid]}$$

Concentrazione sottoprodotti alto PM

$$[Int] = ([BALd]_0 - [BALd]_f) - ([BAcid]_f - [BAcid]_0) - [OH - P]$$

$$\frac{d[\cdot OH_{ads}]}{dt} = k_4 [h^+][H_2O] - k_5 [h^+][\cdot OH] - k_7' [\cdot OH_{ads}][BALd_{ads}] - k_7'' [\cdot OH_{ads}][BAcid_{ads}] - k_7''' [\cdot OH_{ads}][Int]$$

$$[\cdot OH_{ads}]_{ss} = \frac{k_9 [h^+]}{k_7' [BALd_{ads}] + k_7'' [BAcid_{ads}] + k_7''' [Int]}$$

Hp: STATO STAZIONARIO

Bilancio Radicali Ossidril

$$k_4 [H_2O] + k_5 [\cdot OH] = k_9$$

Bilancio buche

$$\frac{d[h^+]}{dt} = F - k_r [h^+][e^-] - k_9 [h^+] - 2k_a [BALd_{ads}][h^+] - k_3 [Cu^+][e^-]$$

$$F = \frac{\phi \cdot I_A}{V}$$

$$\phi = 0.06 \text{ mol/E}$$

$$V = 280 \text{ ml}$$

$$I_A = I_0 (1 - \exp(-2.3 \cdot L \cdot \epsilon_{TiO_2} \cdot [TiO_2]))$$

Legge di Lambert-Beer

$$I_0 (\lambda = 303 \text{ nm}) = 1.47 \cdot 10^{-6} \text{ E/s,}$$

$$I_0 (\lambda = 313 \text{ nm}) = 1.56 \cdot 10^{-6} \text{ E/s}$$

$$I_0 (\lambda = 366 \text{ nm}) = 4.10 \cdot 10^{-6} \text{ E/s.}$$

MODELLO MATEMATICO – CINETICO: BENZALDEIDE

BILANCI DI MATERIA

$$\frac{d[e^-]}{dt} = F - k_r[h^+][e^-] - k_{cu}[Cu^{2+}][e^-] - k_{cu2}[Cu^+][e^-]$$

Bilancio elettroni

$$\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = -k_{cu}[Cu^{2+}][e^-] + k_3[Cu^+][h^+]$$

$$\frac{d[Cu^+]}{dt} = k_{cu}[Cu^{2+}][e^-] - k_{cu2}[Cu^+][e^-] - k_3[Cu^+][h^+]$$

Bilanci Cu(II) e Cu(I)

$$\frac{d[BAld_{ads}]}{dt} = -k_a[BAld_{ads}][h^+] - k_7'[BAld_{ads}][\bullet OH_{ads}] - k_x[BAld_{ads}]^{\frac{3}{2}}[\bullet OH_{ads}]^{\frac{1}{2}}$$

Bilancio Aldeide

$$\frac{d[BAcid_{ads}]}{dt} = k_a[BAld_{ads}][h^+] - k_7''[BAld_{ads}][\bullet OH_{ads}]$$

Bilancio Acido

$$\frac{d[OH-P]}{dt} = k_7'[BAld_{ads}][\bullet OH_{ads}] + k_7''[BAld_{ads}][\bullet OH_{ads}]$$

Bilancio Sottoprodotti

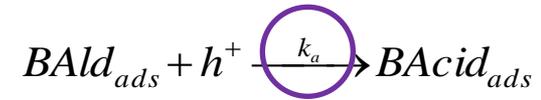
OSSIDAZIONE della BENZALDEIDE



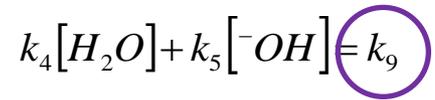
LE COSTANTI INCOGNITE SONO **4**

k_a k_9 k_3 k_x

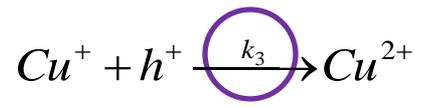
Reazione di **ossidazione della Benzaldeide**



Reazioni di **formazione dei radicali ossidrili**



Possibilità di **riossidazione del Cu(I)** per interazione con le buche



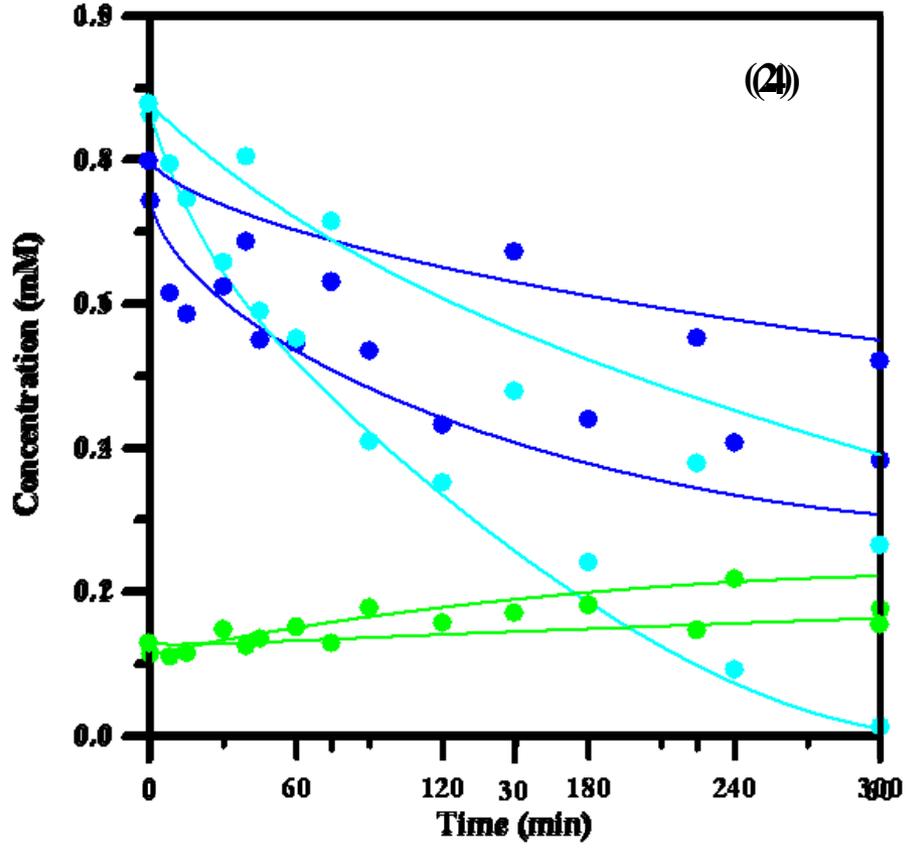
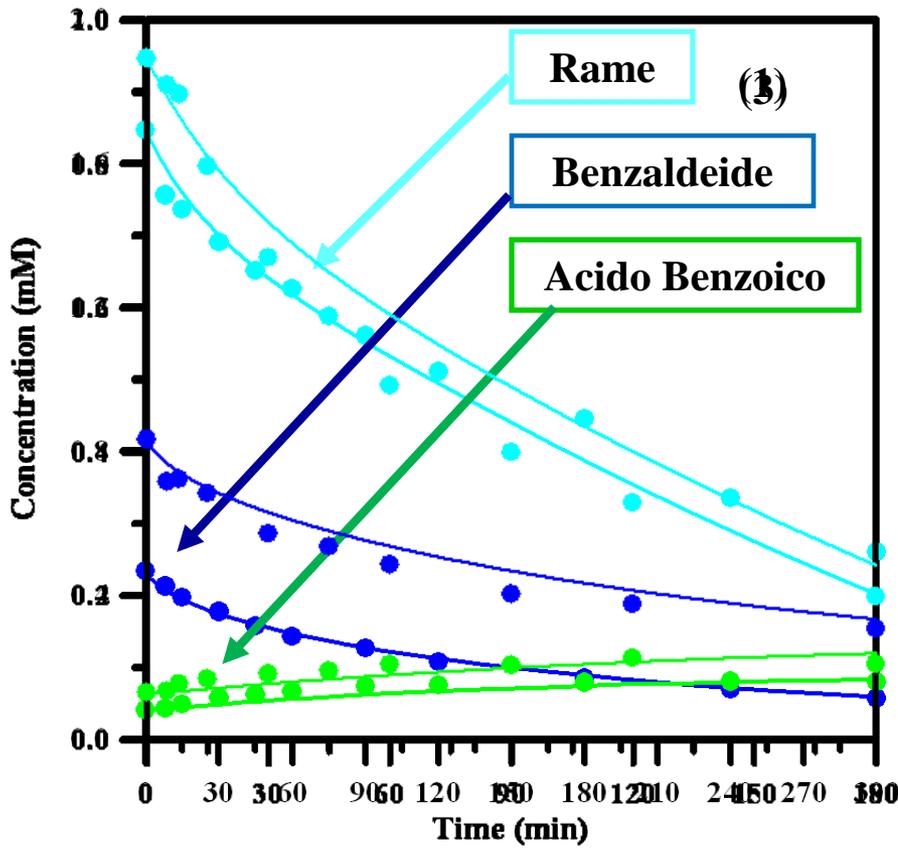
Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri)

$$k_x = k_c \sqrt{\frac{k_a}{2k_t}}$$

RISULTATI DEL MODELLO BENZALDEIDE ottimizzazione

Il set di equazioni di **bilanci di materia** è stato implementato in **Matlab**

Il programma ha **ottimizzato** *contemporaneamente* i dati relativi a **4 prove sperimentali**



RISULTATI DEL MODELLO BENZALDEIDE ottimizzazione

Dalle ottimizzazioni sono stati ricavati i valori delle **costanti cinetiche incognite**

k_a $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$	k_9 min^{-1}	k_3 $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$	k_x $\text{mM}^{-1} \text{min}^{-1}$
$1.801 \cdot 10^3$	$5.090 \cdot 10$	$2.788 \cdot 10^2$	$2.472 \cdot 10^2$
\pm	\pm	\pm	\pm
$1.891 \cdot 10^2$	$4.340 \cdot 10$	$5.711 \cdot 10$	$4.339 \cdot 10$

Errori



RISULTATI DEL MODELLO BENZALDEIDE ottimizzazione

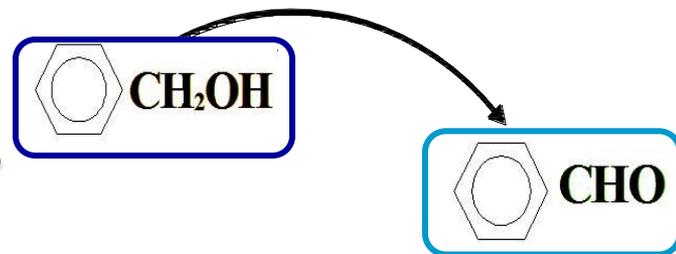
In tabella si riportano i dati relativi alle 4 prove ottimizzate con relative deviazioni standard

n°	[TiO ₂] g L ⁻¹	[Bz Aldehyde] mM	[Cu(II)] mM	σ _{Bzald} %	σ _{Cu(II)} %	σ %
1	0.2	0.467	1.690	0.055	0.180	0.235
2	0.2	0.418	0.948	1.940	1.210	3.150
3	0.2	0.400	0.440	1.340	1.230	2.570
4	0.2	0.740	0.860	0.400	0.720	1.120

Valori di concentrazione delle prove sperimentali

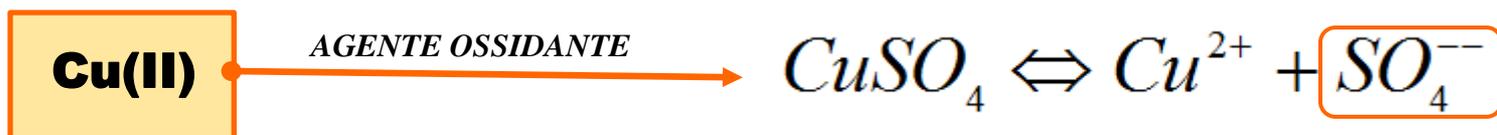
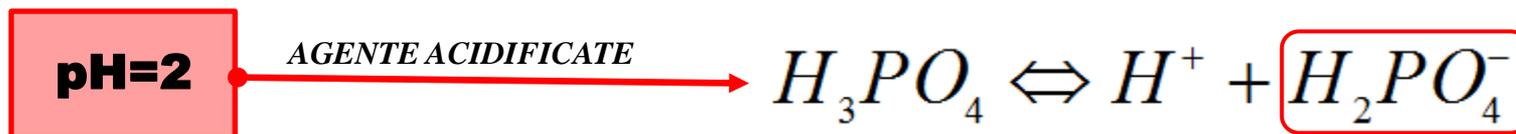
Deviazioni standard tra concentrazioni teoriche e sperimentali

OSSIDAZIONE dell'ALCOL BENZILICO



Il modello così sviluppato è stato esteso al processo di **ossidazione dell'ALCOL BENZILICO**

Il modello è stato testato anche su prove fatte in presenza di *solforati e fosforati*



$$[Solfati] + [Fosforati] = [BC]$$

REAZIONE CON h^+ competono con il substrato

REAZIONE CON HO^\bullet *radical scavengers*

OSSIDAZIONE dell'ALCOL BENZILICO

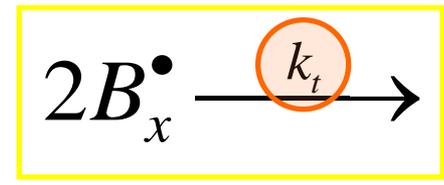
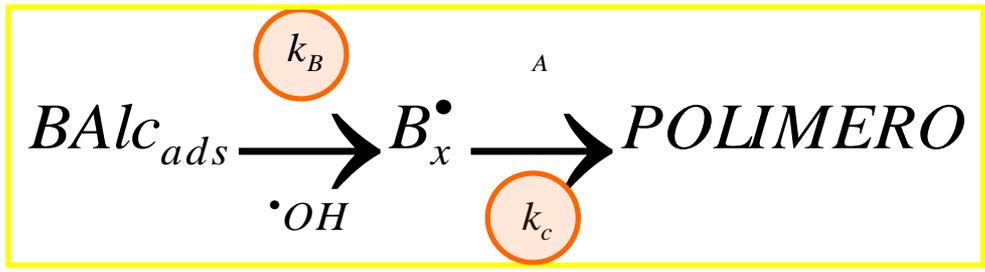


LE COSTANTI INCOGNITE SONO **4**

$$k_b \quad k''''_{ads} \quad k_{BC} \quad k_y$$



Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri) $k_y = k_c \sqrt{\frac{k_B}{2k_t}}$



OSSIDAZIONE dell'ALCOL BENZILICO

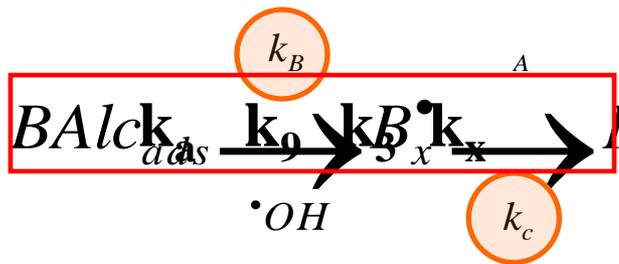


LE COSTANTI INCOGNITE SONO **4**

$$k_b \quad k''_{ads} \quad k_{BC} \quad k_y$$



Formazione di **sottoprodotti a elevato PM** (polimeri) $k_y = k_c \sqrt{\frac{k_B}{2k_t}}$

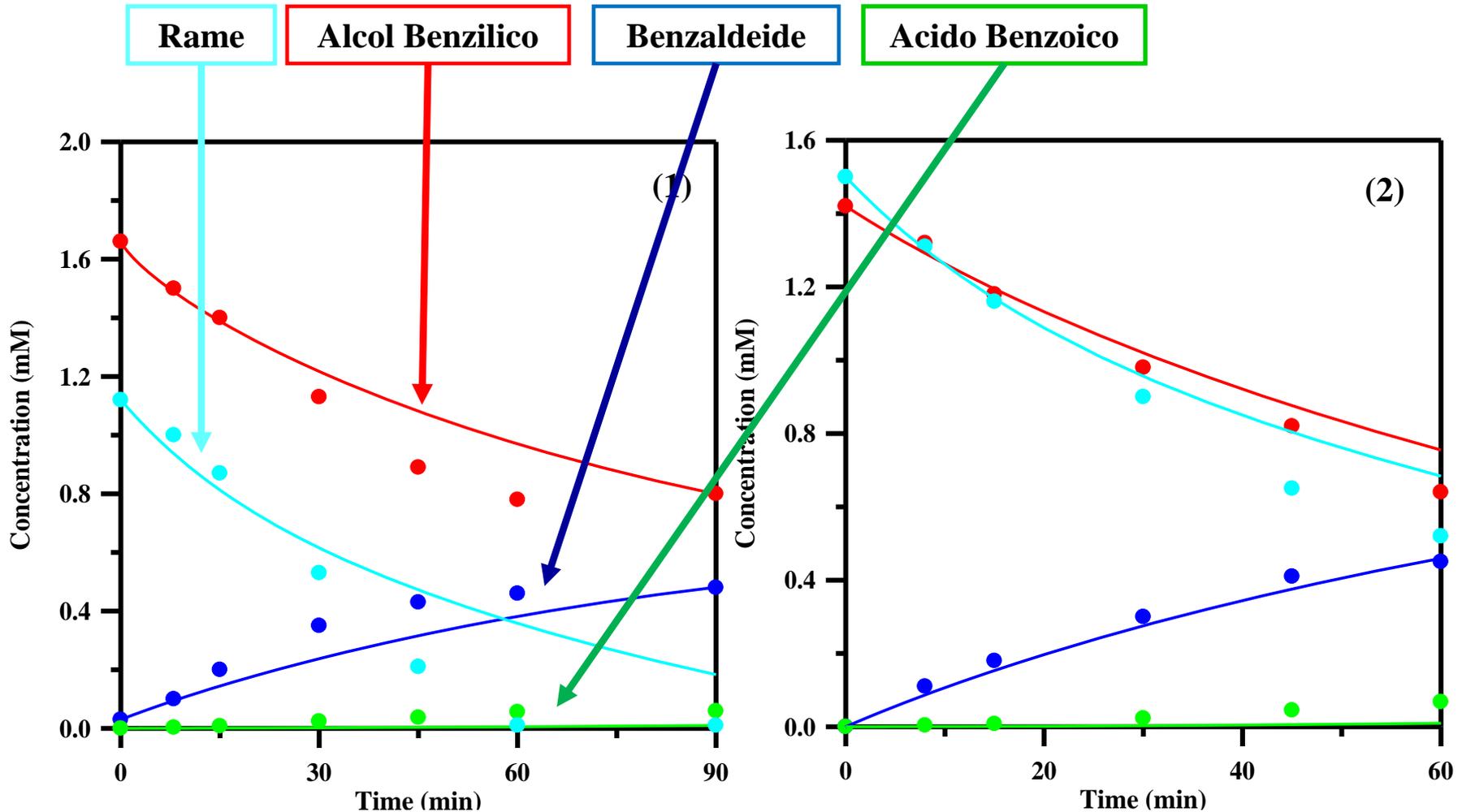


Nello schema di reazioni sono **valori noti** le costanti ricavabili in letteratura e le **4 costanti ottimizzate** nel modello precedente.

RISULTATI DEL MODELLO ALCOL BENZILICO ottimizzazione

Il set di equazioni di **bilanci di materia** è stato implementato in **Matlab**

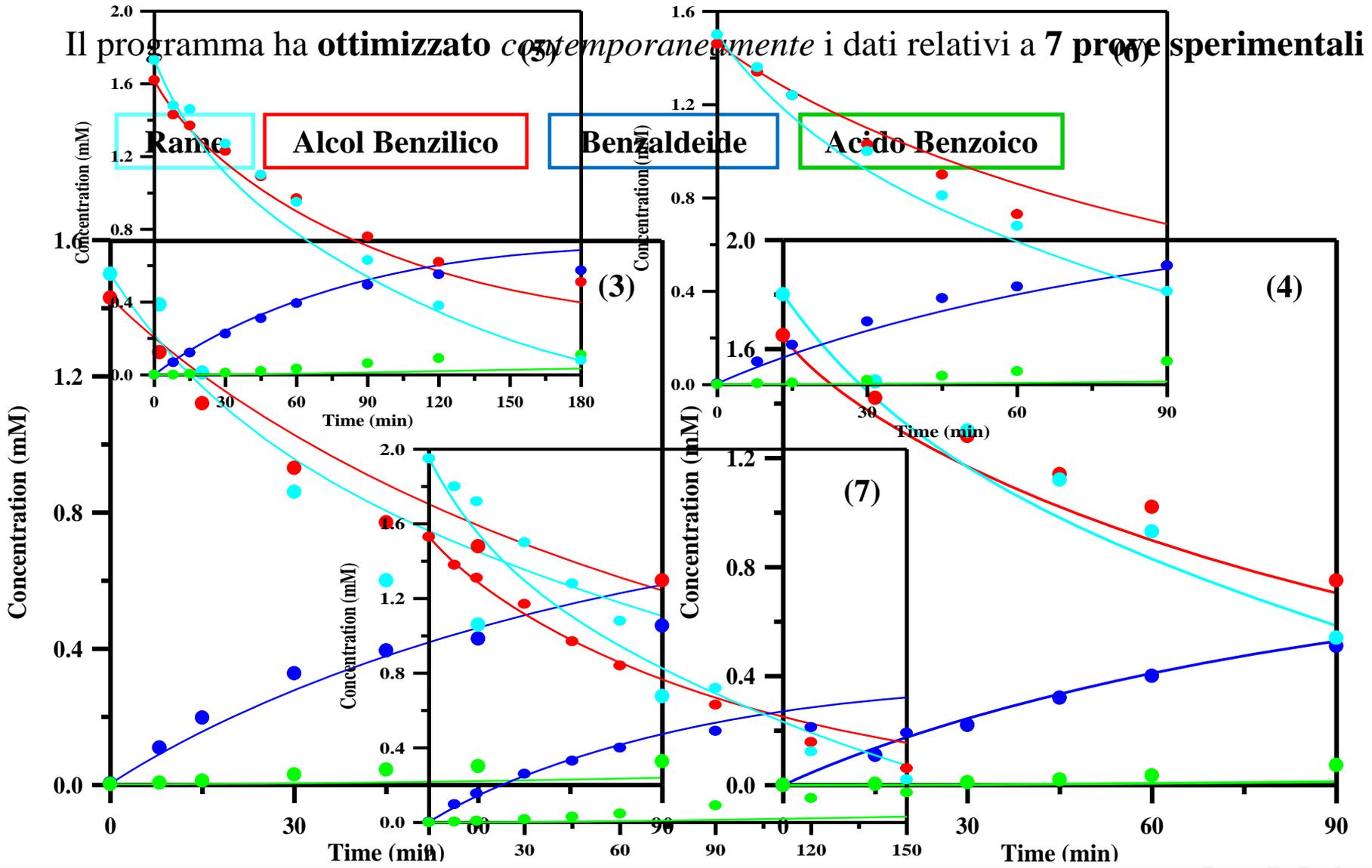
Il programma ha **ottimizzato** *contemporaneamente* i dati relativi a **7 prove sperimentali**



RISULTATI DEL MODELLO ALCOL BENZILICO ottimizzazione

Il set di equazioni e bilanci di materia è stato implementato in Matlab

Alcol Benzilico
Benzaldeide
Acido Benzoico



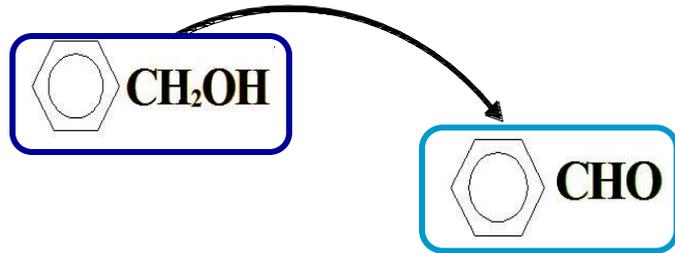
RISULTATI DEL MODELLO ALCOL BENZILICO ottimizzazione

Dalle ottimizzazioni sono stati ricavati i valori delle **costanti cinetiche incognite**

k_b $\text{mM}^{-1}\text{min}^{-1}$	k''_{ads} mM^{-1}	k_{BC} $\text{mM}^{-1}\text{min}^{-1}$	k_y $\text{mM}^{-1}\text{min}^{-1}$
$2.28 \cdot 10^4$	$9.52 \cdot 10^{-2}$	$8.82 \cdot 10^4$	$3.88 \cdot 10^2$
\pm $1.89 \cdot 10^3$	\pm $2.43 \cdot 10^{-2}$	\pm $2.60 \cdot 10^4$	\pm $1.18 \cdot 10^2$

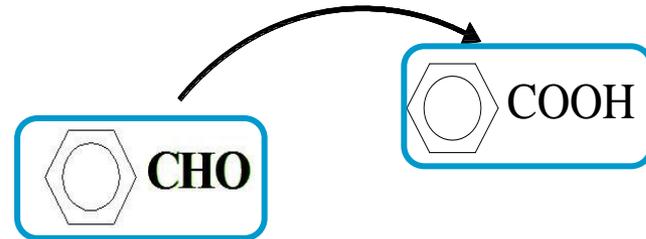
Errori

RISULTATI DEL MODELLO



$$k_b \quad k'''_{\text{ads}} \quad k_{\text{BC}} \quad k_y$$

OSSIDAZIONE dell'ALCOL
BENZILICO



$$k_a \quad k_9 \quad k_3 \quad k_x$$

OSSIDAZIONE della
BENZALDEIDE

RISULTATI DEL MODELLO simulazioni

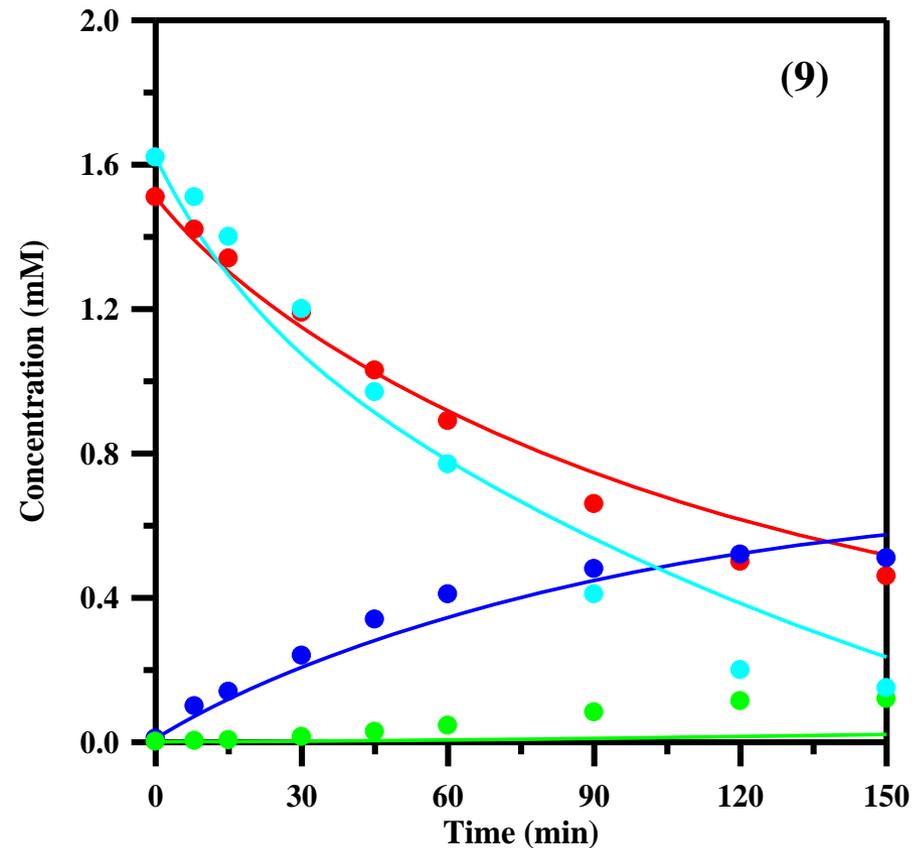
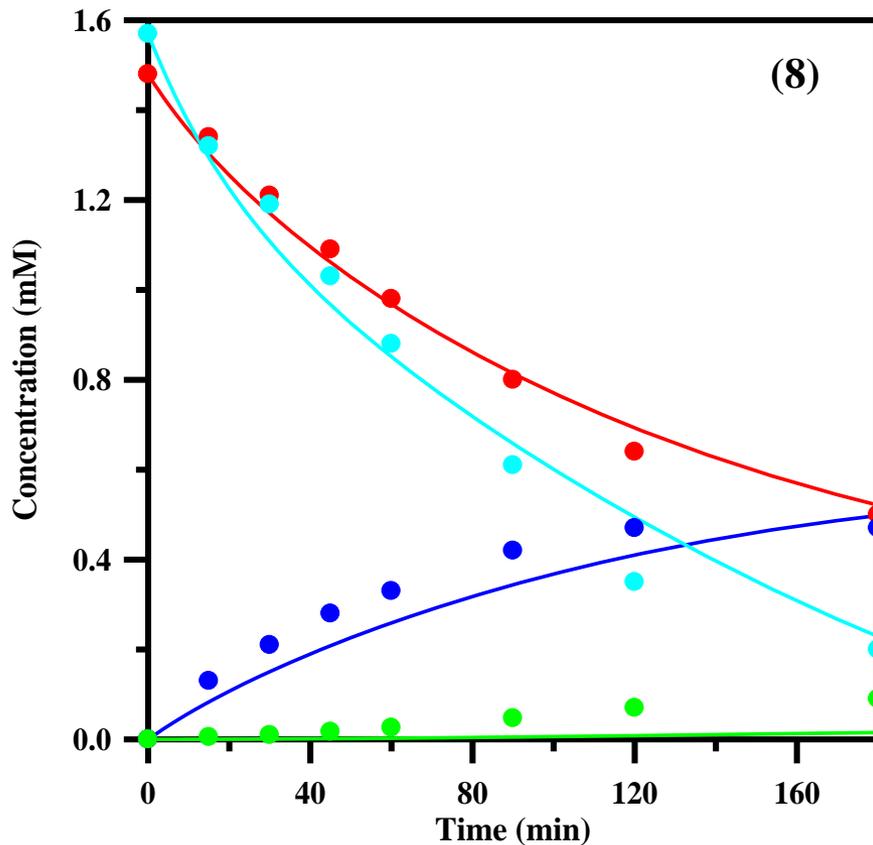
Note tutte le costanti cinetiche, i valori sono stati utilizzati in **simulazione** sui dati relativi ad altre **2 prove sperimentali**

Rame

Alcol Benzilico

Benzaldeide

Acido Benzoico



Le **curve teoriche** si adattano piuttosto bene l'andamento dei **punti sperimentali**.

RISULTATI DEL MODELLO ALCOL BENZILICO

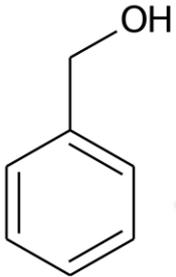
Nella tabella si riportano i dati relativi alle **7 prove ottimizzate** e alle **2 simulazioni** con le relative **deviazioni standard**.

n°	[TiO ₂] gL-1	[Bz Alcohol] mM	[Cu(II)] mM	σ_{Bzalc} %	σ_{Bzald} %	$\sigma_{\text{Cu(II)}}$ %	σ %
1	0.2	1.43	1.50	2.07	2.43	1.05	5.55
2	0.2	1.65	1.80	2.84	2.30	2.57	7.71
3	0.2	1.42	1.50	0.96	2.43	1.72	5.11
4	0.2	1.62	1.73	1.14	3.91	2.43	7.48
5	0.2	1.46	1.50	1.91	3.94	2.19	8.04
6	0.2	1.53	1.95	2.58	5.89	0.21	8.68
7	0.2	1.66	1.12	1.66	7.58	0.11	9.35
8 (simulaz)	0.10	1.48	1.57	0.38	5.13	0.71	6.22
9 (simulaz)	0.15	1.51	1.62	1.37	1.32	0.07	2.76

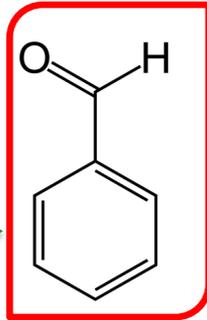
SCOPO DELLA TESI

Sistema Fotocatalitico per l'ossidazione selettiva di Alcoli in Aldeidi

Substrato:
Alcool benzilico



Prodotto:
Benzaldeide



Cu²⁺/TiO₂/UV

❖ SVILUPPARE UN MODELLO MATEMATICO PIÙ DETTAGLIATO

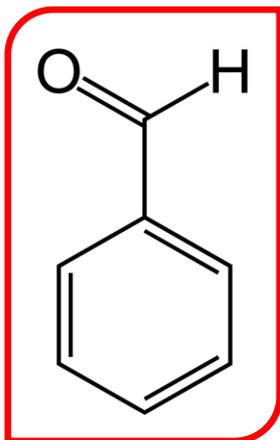
Stima delle costanti cinetiche (k)

❖ INDAGARE IL COMPORTAMENTO DEI DERIVATI DELL'ALCOOL BENZILICO

CARATTERISTICHE E UTILIZZI DELLA BENZALDEIDE

È la **più semplice** e industrialmente la **più importante** tra le aldeidi aromatiche

Benzaldeide



• **Aroma naturale (industria alimentare)**
Quando sull'anello aromatico **uno o più atomi di H** sono sostituiti da:
Produzione coloranti
un **gruppo caratteristico**

- ~~Produzione prodotti chimici agricoli~~
- **Benzaldeidi Sostituite**
- Intermedio per la produzione di farmaci
- Additivi per plastiche, profumi e prodotti cosmetici

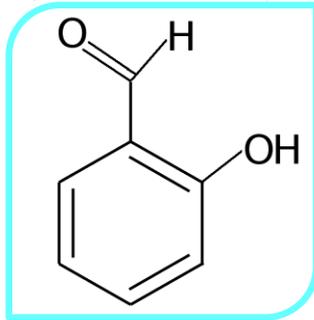


BENZALDEIDI SOSTITUIITE

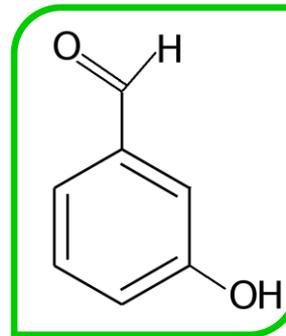
Gruppo Idrossido -OH

2-Idrossibenzaldeide

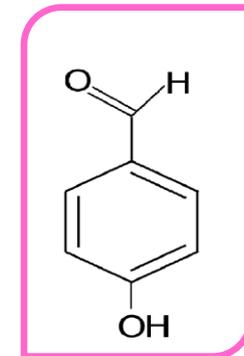
(Aldeide Salicilica)



3-Idrossibenzaldeide

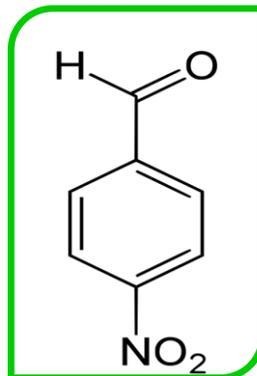


4-Idrossibenzaldeide



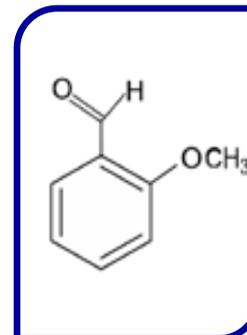
Gruppo Nitro -NO₂

4-Nitrobenzaldehyde

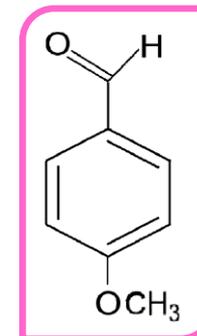


Gruppo Metossi -OCH₃

2-Metossibenzaldeide

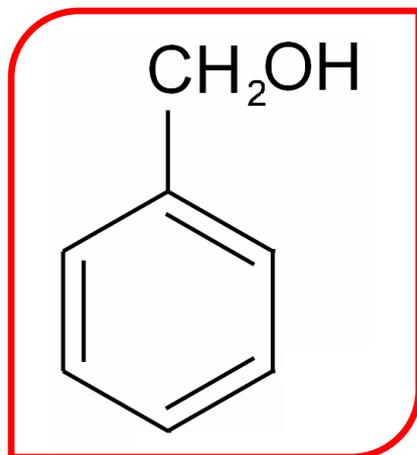


4-Metossibenzaldeide



INDAGARE IL COMPORTAMENTO DEI DERIVATI DELL'ALCOOL BENZILICO

Per ottenere le **BENZALDEIDI SOSTITUITE** è necessario sostituire il substrato di riferimento con i suoi **DERIVATI**.



Substrato di riferimento:
ALCOL BENZILICO

$\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{UV}$

GRUPPO IDROSSIDO

-OH

GRUPPO NITRO

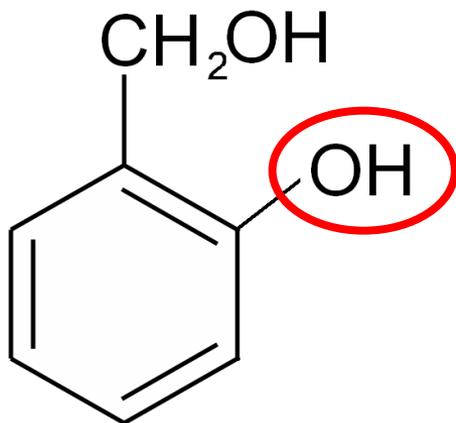
-NO₂

GRUPPO METOSSI

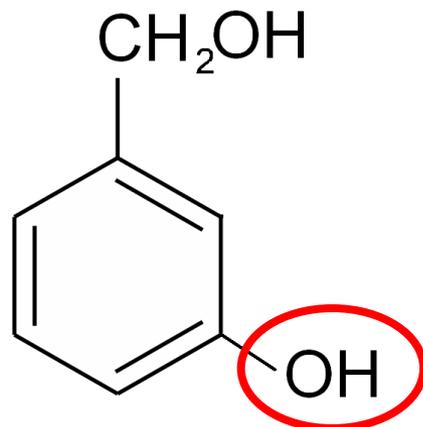
-OCH₃

DERIVATI DELL'ALCOL BENZILICO

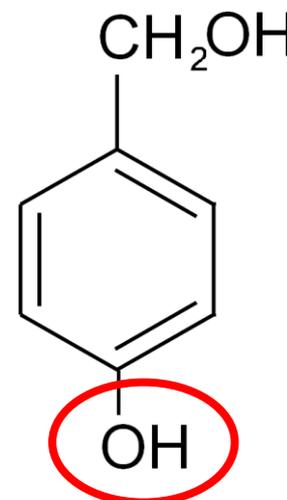
ALCOLI IDROSSIBENZILICI



2-idrossibenzilalcol
posizione **orto**



3-idrossibenzilalcol
posizione **meta**



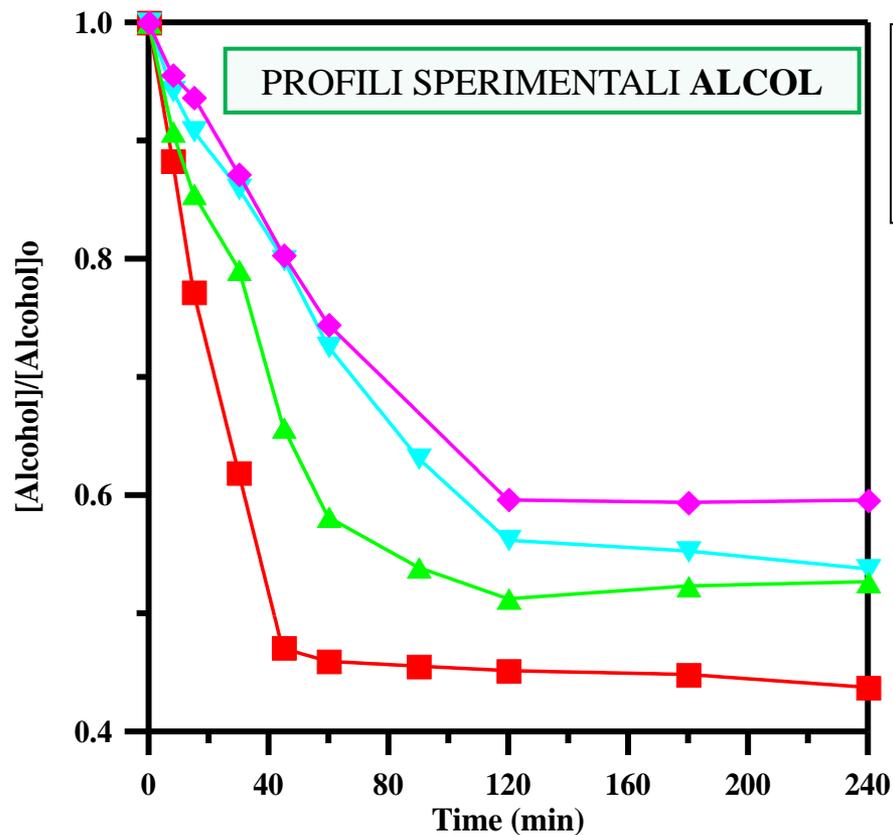
4-idrossibenzilalcol
posizione **para**

**GRUPPO A EFFETTO
INDUTTIVO**



MOLECOLE PIÙ REATTIVE

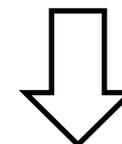
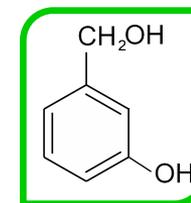
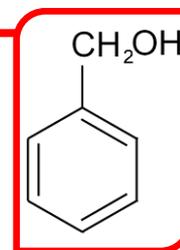
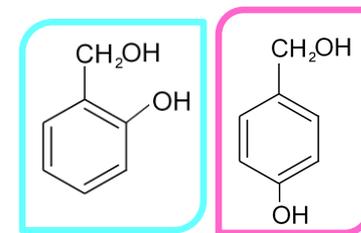
EFFETTO DEL GRUPPO IDROSSIDO SULLA CONVERSIONE DEL SUBSTRATO



- Alcol Benzilico,
- ▼ 2-Idrossibenzilalcol,
- ▲ 3-Idrossibenzilalcol,
- ◆ 4-Idrossibenzilalcol.

MINORE REATTIVITÀ

REATTIVITÀ INTERMEDIA

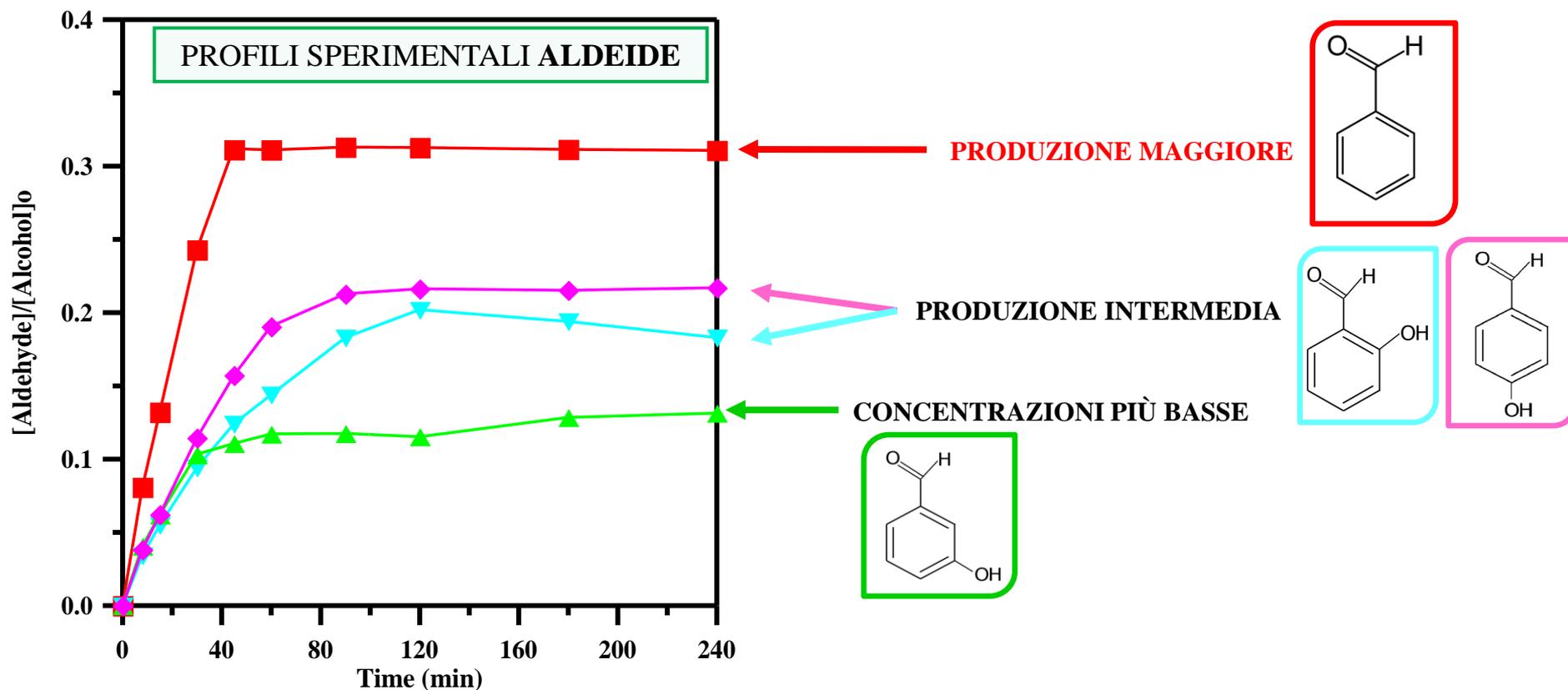


Sono coinvolti in **reazioni di equilibrio** che ne rallentano il consumo

$[Cu(II)]_0 = 1.50 \text{ mM.}$
 $[Alcohol]_0 = 1.50 \text{ mM.}$
 $pH = 2.0 \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C.}$
 $[TiO_2] = 200 \text{ mg/l.}$

CONDIZIONI OPERATIVE

EFFETTO DEL GRUPPO IDROSSIDO SULLA PRODUZIONE DI ALDEIDE



INTRODUZIONE DEL GRUPPO -OH :

$[Cu(II)]_0 = 1.50 \text{ mM.}$

$[Alcohol]_0 = 1.50 \text{ mM.}$

• **GLI ISOMERI ORTO, META E PARA HANNO COMPORTAMENTO DIFFERENTE**

$pH = 2.0$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C.}$

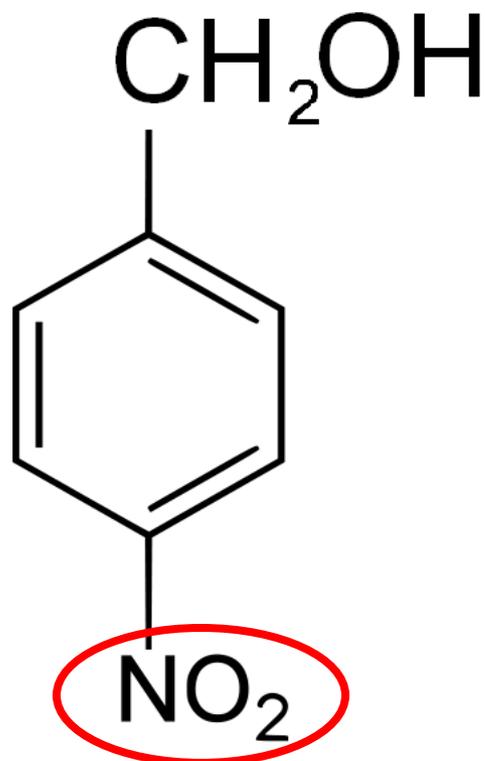
• **RIDUZIONE DELLA CONVERSIONE DELL'ALCOL**

• **PEGGIORAMENTO DELLA RESA IN ALDEIDE**

- Benzaldeide,
- ▼ 2-Idrossibenzaldeide,
- ▲ 3-Idrossibenzaldeide,
- ◆ 4-Idrossibenzaldeide.

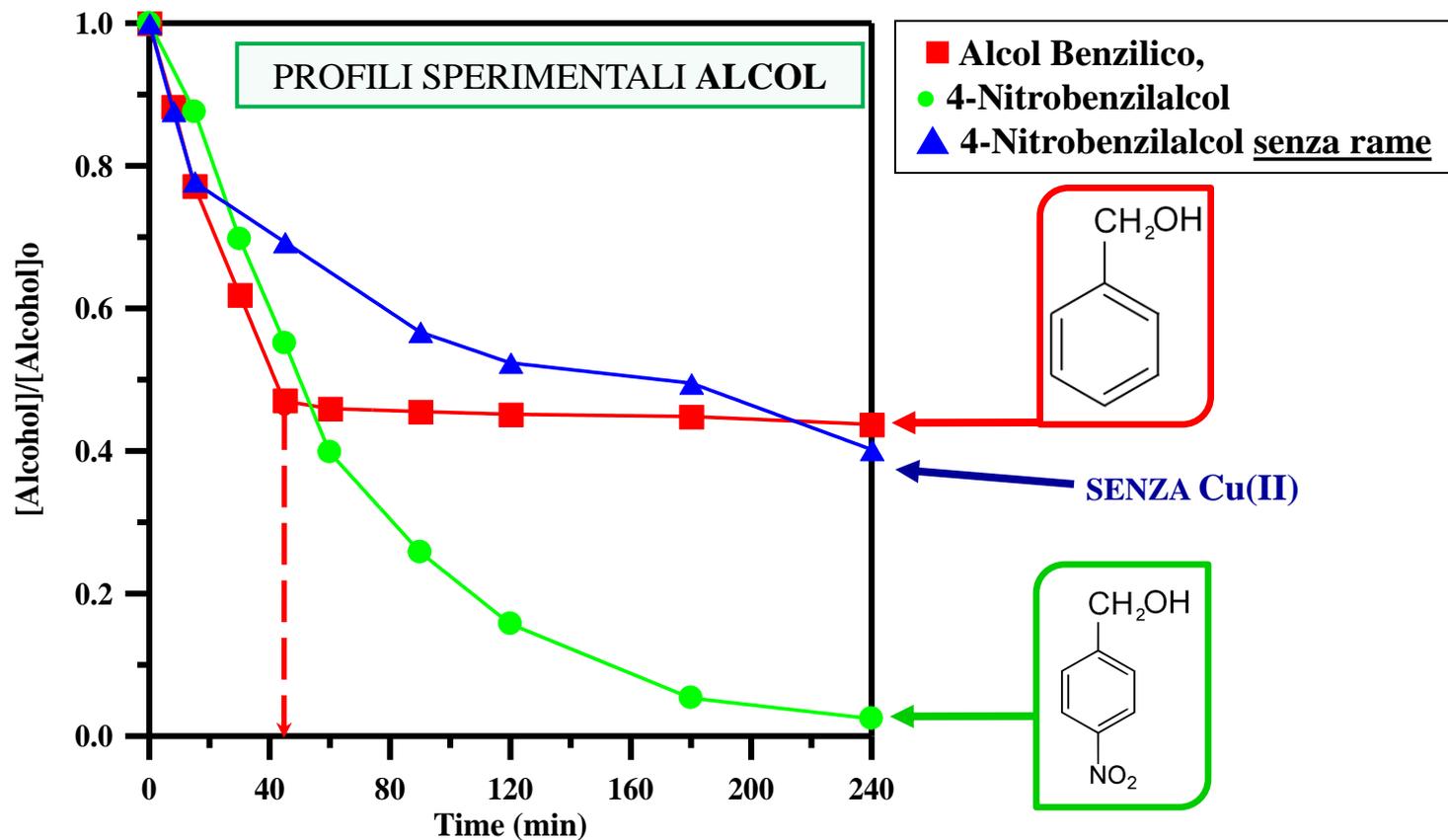
DERIVATI DELL'ALCOL BENZILICO

ALCOL NITROBENZILICO



4-nitrobenzilalcol
posizione **para**

EFFETTO DEL GRUPPO NITRO SULLA CONVERSIONE DEL SUBSTRATO



[Cu(II)]_o = 1.50 mM.

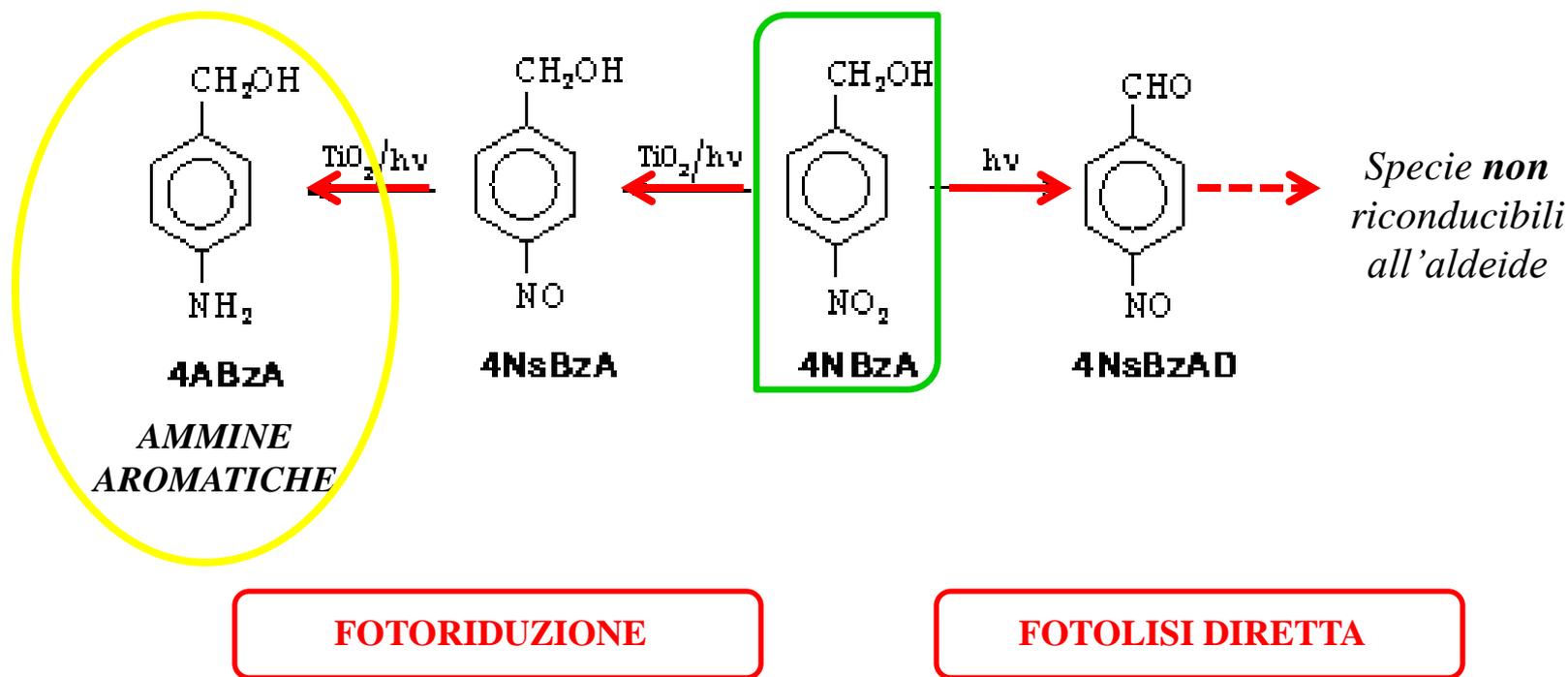
[Alcohol]_o = 1.50 mM.

pH = 2.0 T = 25 °C.

[TiO₂] = 200 mg/l.

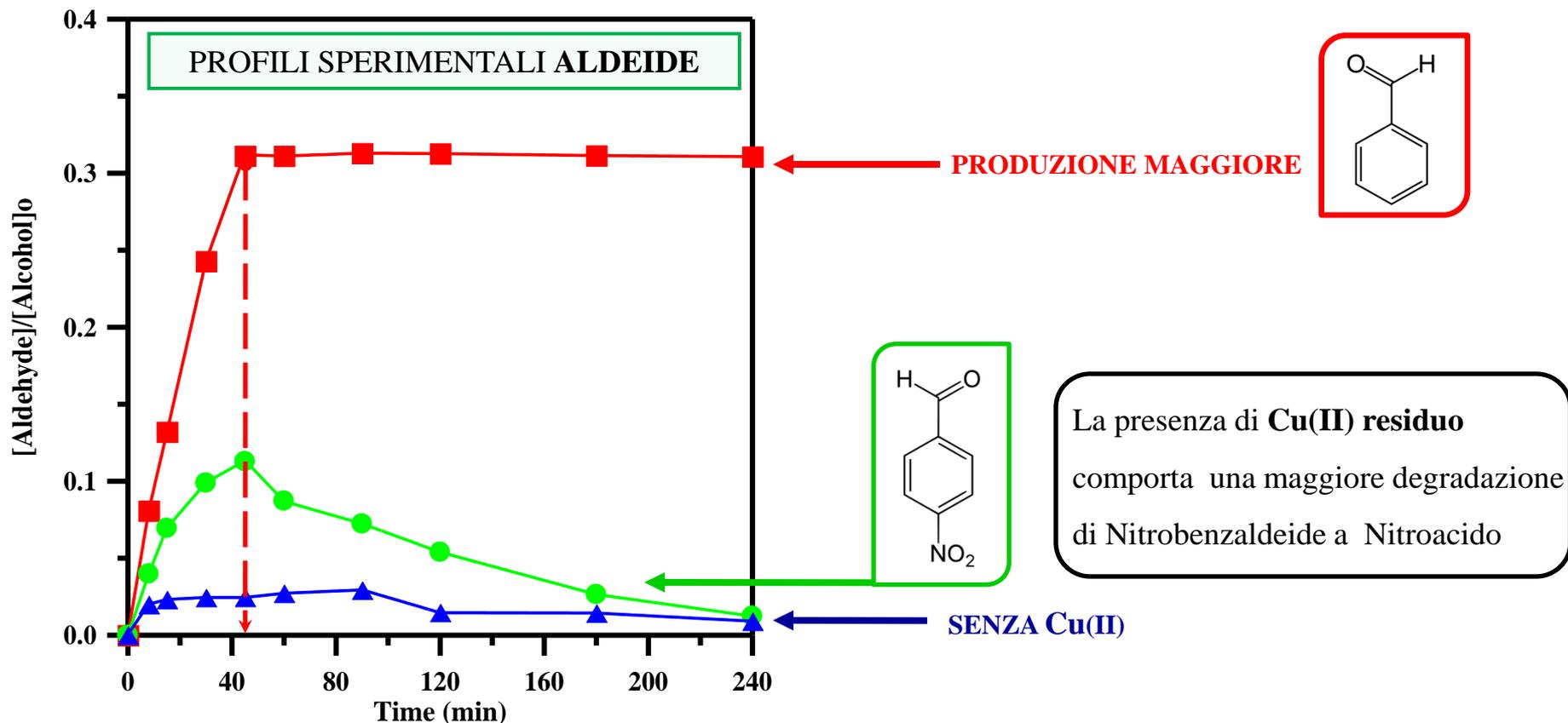
CONDIZIONI OPERATIVE

EFFETTO DEL GRUPPO NITRO SULLA CONVERSIONE DEL SUBSTRATO



Il nitrobenzilalcol reagisce con gli e^- fotogenerati

EFFETTO DEL GRUPPO NITRO SULLA PRODUZIONE DI ALDEIDE



INTRODUZIONE DEL GRUPPO -NO₂:

[Cu(II)] = 1.50 mM

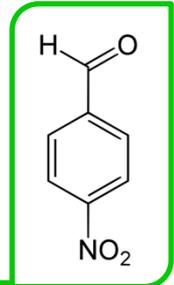
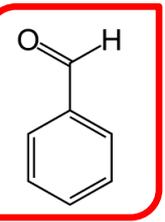
[Alcohol]₀ = 1.50 mM. } CONDIZIONI OPERATIVE

pH = 2.0 T = 25 °C } REAZIONI COMPETITIVE DI FOTOLISI E FOTORIDUZIONE ABBASSANO LA

[TiO₂] = 200 mg/l. }

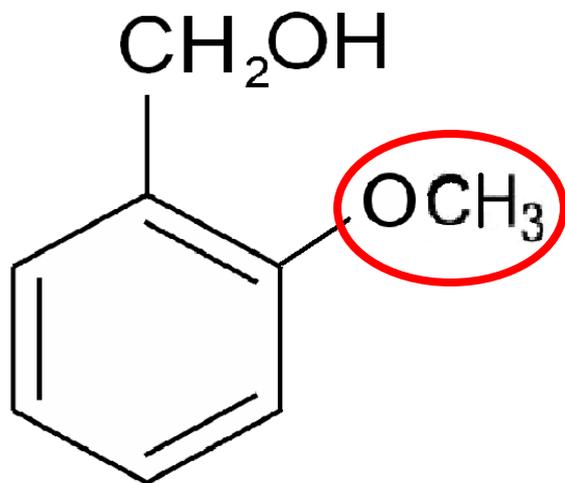
SELETTIVITÀ DEI PRODOTTI DESIDERATI

- Benzaldeide,
- 4-Nitrobenzaldeide
- ▲ 4-Nitrobenzaldeide senza rame

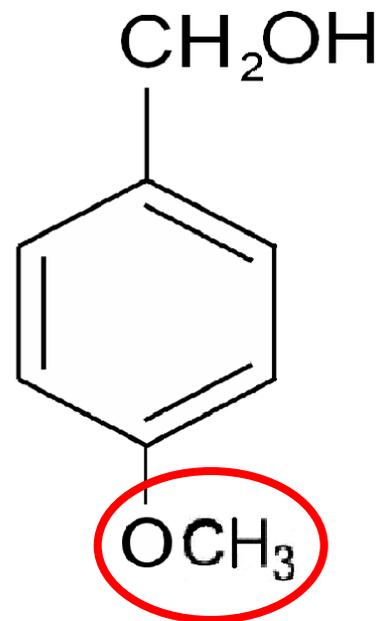


DERIVATI DELL'ALCOL BENZILICO

ALCOLI METOSSILICI



2-metossibenzilalcol
posizione **orto**



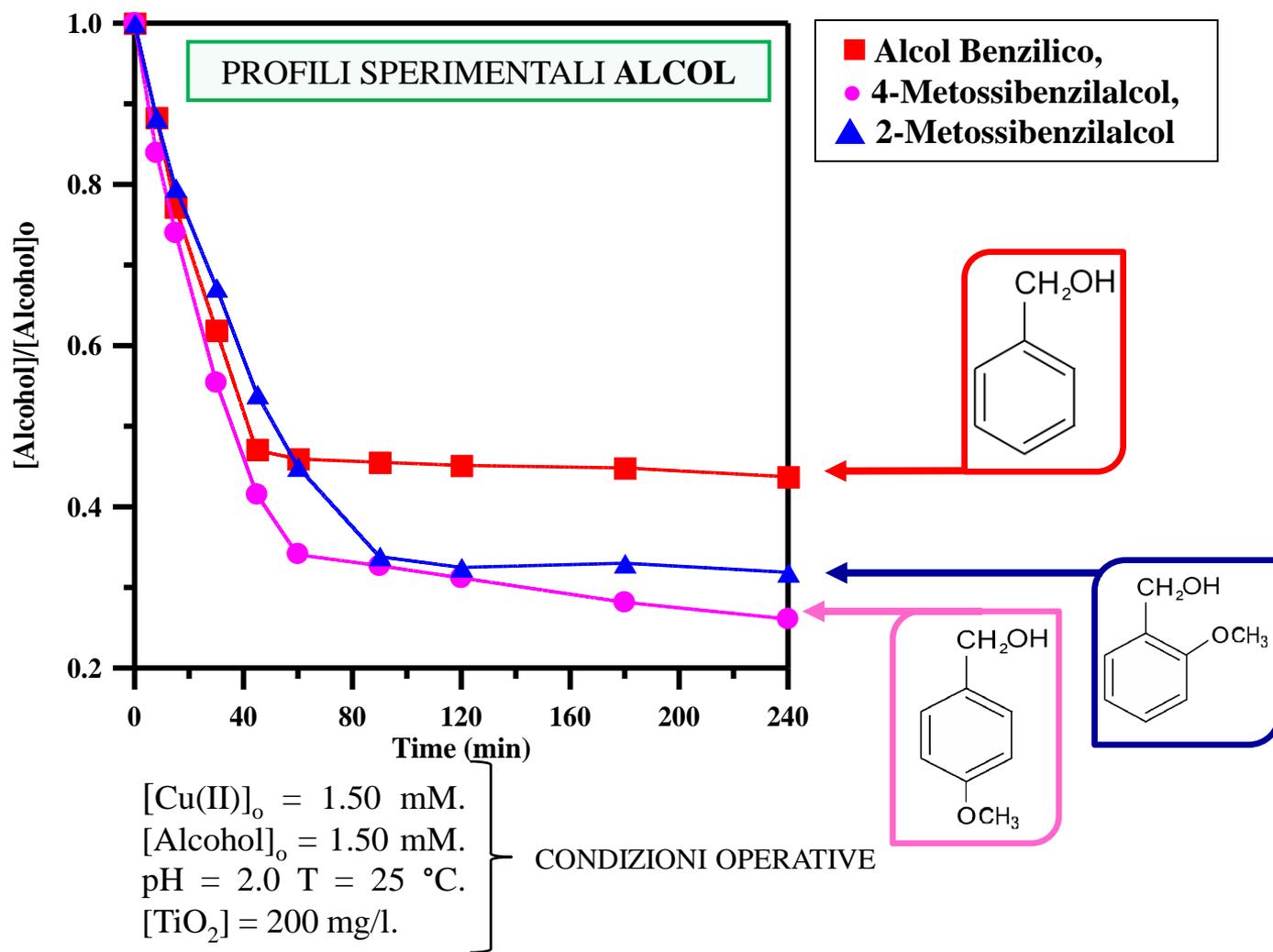
4-metossibenzilalcol
posizione **para**

**GRUPPO A EFFETTO
INDUTTIVO**



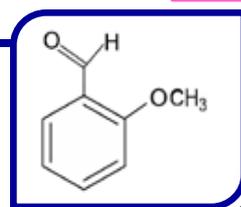
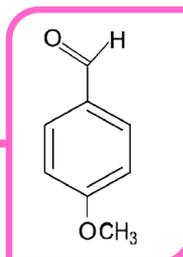
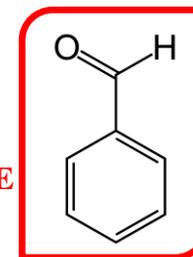
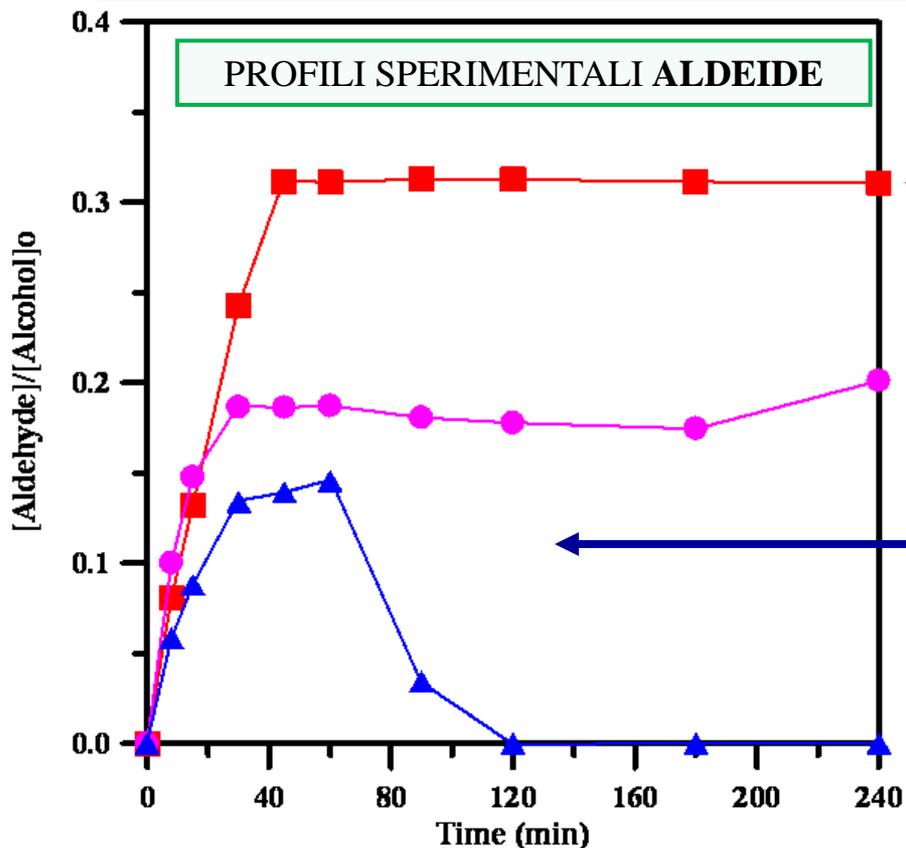
MOLECOLE PIÙ REATTIVE

EFFETTO DEL GRUPPO METOSSI SULLA CONVERSIONE DEL SUBSTRATO



EFFETTO DEL GRUPPO METOSSI SULLA PRODUZIONE DI ALDEIDE

PROFILI SPERIMENTALI ALDEIDE



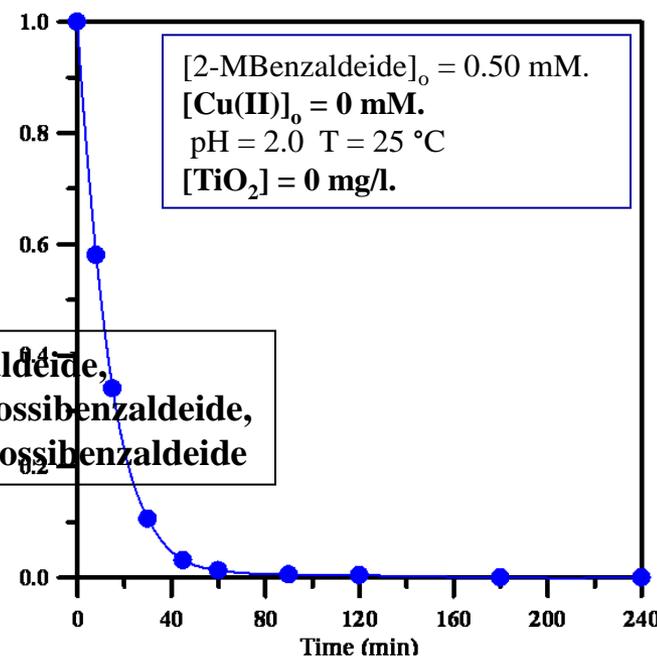
PRODUZIONE MAGGIORE

La 4-metossibenzaldeide è **più reattiva** della molecola non sostituita e appena si forma reagisce per andare a acido

$[Cu(II)]_0 = 1.50 \text{ mM.}$
 $[Alcohol]_0 = 1.50 \text{ mM.}$
 $pH = 2.0 \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C.}$
 $[TiO_2] = 200 \text{ mg/l.}$

CONDIZIONI OPERATIVE

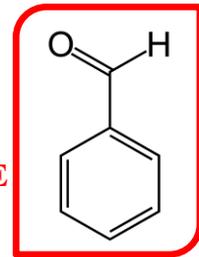
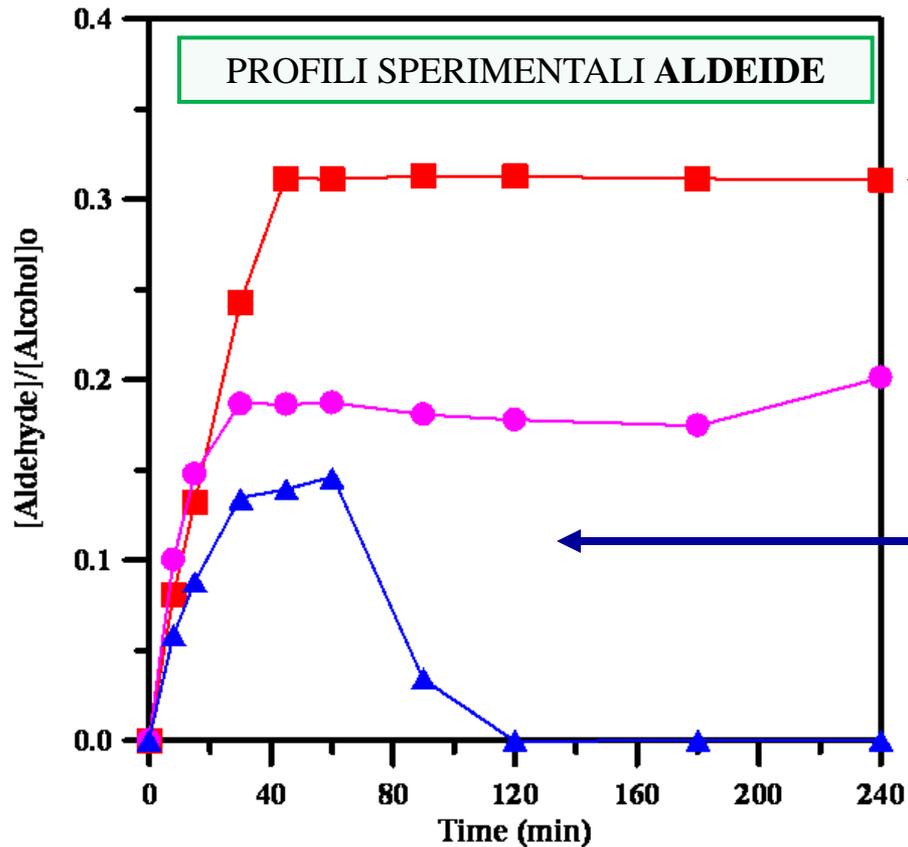
FOTOLISI DIRETTA



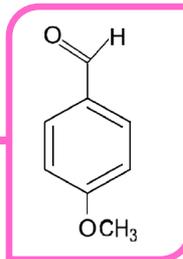
$[2\text{-MBenzaldehyde}]_0 = 0.50 \text{ mM.}$
 $[Cu(II)]_0 = 0 \text{ mM.}$
 $pH = 2.0 \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
 $[TiO_2] = 0 \text{ mg/l.}$

■ Benzaldeide,
● 4-Metossibenzaldeide,
▲ 2-Metossibenzaldeide

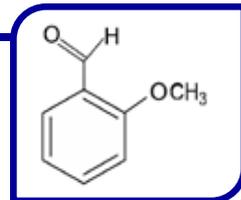
EFFETTO DEL GRUPPO METOSSI SULLA PRODUZIONE DI ALDEIDE



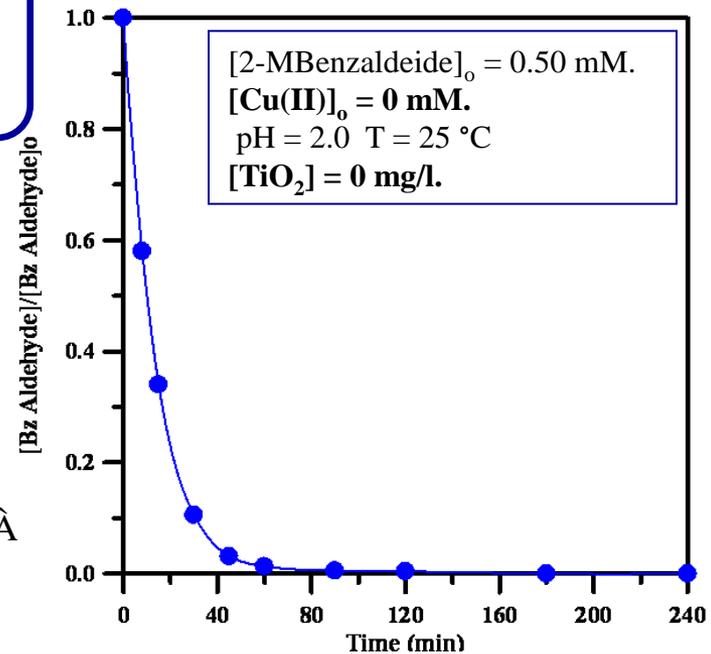
PRODUZIONE MAGGIORE



La 4-metossibenzaldeide è **più reattiva** della molecola non sostituita e appena si forma reagisce per andare a acido



FOTOLISI DIRETTA



INTRODUZIONE DEL GRUPPO -OCH₃:

- LE MOLECOLE DIVENTANO PIÙ REATTIVE
- LA POSIZIONE DEL GRUPPO INFLUENZA LA REATTIVITÀ
- PEGGIORA LA RESA A BENZALDEIDE

CONCLUSIONI 1/2

❖ MODELLO MATEMATICO

- Il modello elaborato ha fornito **risultati** generalmente **soddisfacenti**.
- Le **curve delle concentrazioni teoriche** si adattano generalmente bene all'andamento dei punti delle concentrazioni sperimentali
- Le **deviazioni standard** calcolate oscillano tra il **7-8%**
- Altre prove sperimentali presentano deviazioni standard più elevate (**15%**), a dimostrazione che il modello ha sicuramente bisogno di ulteriori sviluppi

CONCLUSIONI 2/2

❖ DERIVATI DELL'ALCOOL BENZILICO

- **Natura e posizione** dei gruppi sostituenti influenzano la reattività della molecola
- La presenza dei gruppi sostituenti idrossi, nitro e metossi sull'anello aromatico, causa un **peggioramento del processo**, in quanto risultano diminuite drasticamente le rese del prodotto principale.

La produzione di Benzaldeide con il **sistema di fotocatalisi selettiva $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{UV}$** rappresenta un' **ottima alternativa** ai processi industriali tradizionali.

La possibilità di poter utilizzare come fonte di energia la **radiazione solare** costituisce un enorme vantaggio sia in termini di **costi** che di **impatto ambientale**.

Grazie per l'attenzione

