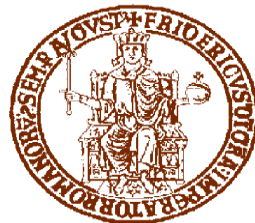


“UNIVERSITA’ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN
“INGEGNERIA PER L’AMBIENTE E IL TERRITORIO”



Elaborato di laurea

“OSSIDAZIONE SELETTIVA FOTOCATALITICA DEI DERIVATI DELL’ALCOL BENZILICO NELLE CORRISPONDENTI ALDEIDI UTILIZZANDO IL SISTEMA $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$ ”

RELATORE:

Ch.imo Prof. R.Andreozzi

CANDIDATO:

Moccia Raffaella

518/599

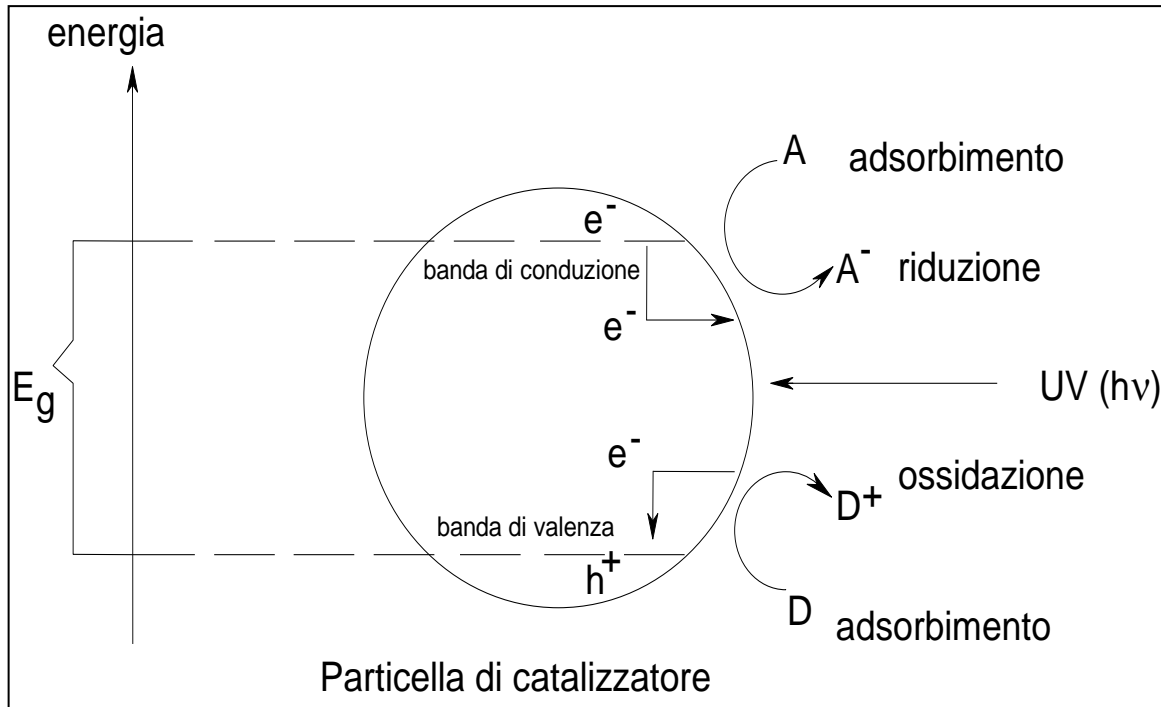
ANNO ACCADEMICO 2012/2013

La “Green Chemistry”

Obiettivi fondamentali sono:

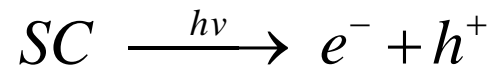
- ✓ la ricerca di solventi meno tossici o non infiammabili
- ✓ l'uso di una fonte energetica alternativa
- ✓ l'uso di reagenti meno tossici
- ✓ la riduzione della produzione dei rifiuti chimici

Sistemi fotocatalitici

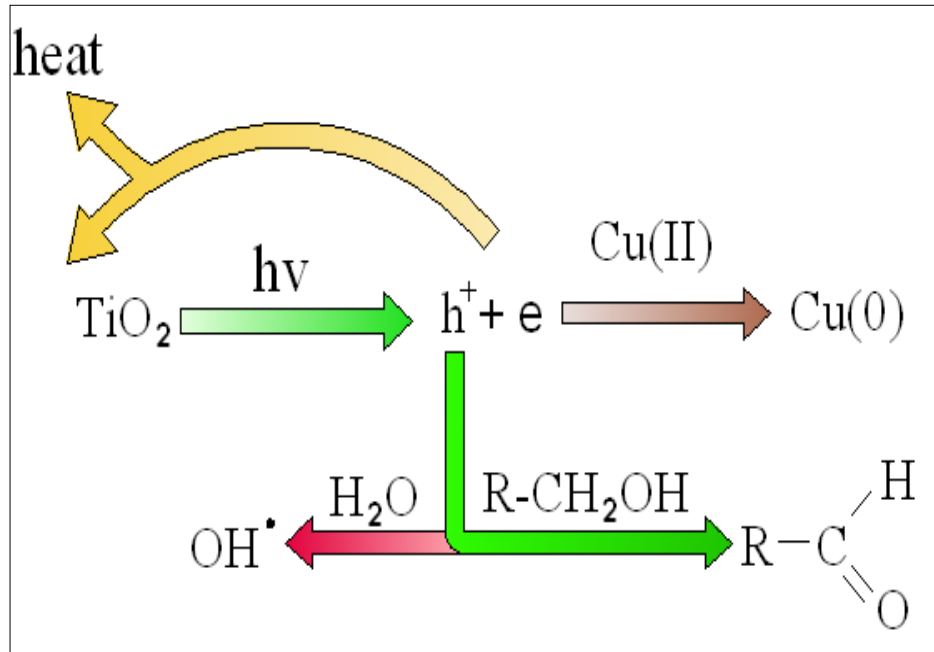


A: accettore di elettroni
(specie ossidante)

D: donatore di elettroni
(specie da ossidare)

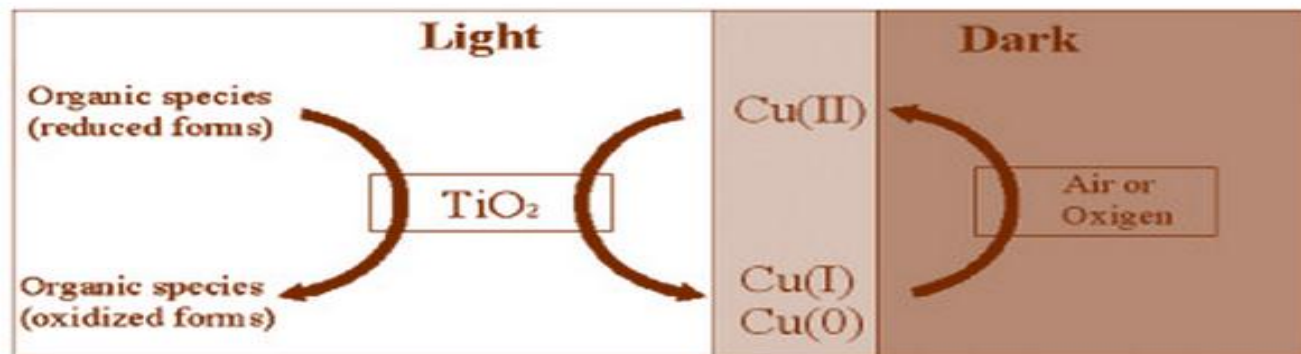


Sistema fotocatalitico TiO₂/Cu(II)/UV



Gli ioni Cu(II) riducono il proprio stato di ossidazione catturando gli elettroni (e⁻) fotogenerati dal catalizzatore.

I composti organici (RH) presenti in soluzione si ossidano reagendo con le buche (h⁺) o con i radicali OH.

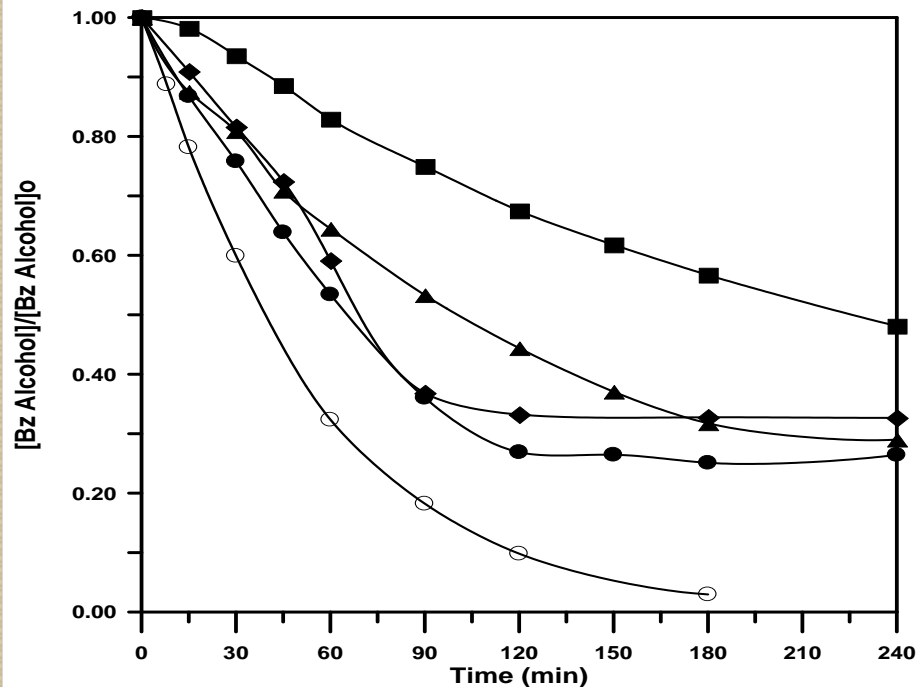


Effetti delle variabili del processo

- ✓ L'aumento della concentrazione iniziale di Cu(II) comporta una diminuzione della reattività del sistema.
- ✓ L'aumento del carico di TiO₂ da 55 a 200 mg/l comporta un aumento della reattività del sistema.
- ✓ L'aumento del pH da 2 a 4 comporta un decremento del consumo dell'alcol benzilico e della formazione di benzaldeide.
- ✓ L'aumento della concentrazione iniziale di solfato aumenta la selettività della benzaldeide.

Effetti dei diversi campioni commerciali di TiO_2

Fotossidazione dell'alcol benzilico: effetti dei diversi campioni di TiO_2



$[\text{Cu (II)}]_0 = 1.50 \text{ mM};$
 $[\text{Alcol benzilico}] = 1.50 \text{ mM};$
 $\text{pH} = 2.0; T = 25^\circ\text{C};$
 $[\text{TiO}_2]_0 = 200 \text{ mg/l}.$

Prove senza ossigeno:

- Aldrich (anatasio puro, SA = 9,5 m²/g)
- ◆ P25 Degussa (80% anatasio, SA = 50 m²/g)
- ▲ Aldrich (rutilo puro, SA=2,5 m²/g)
- Aldrich (prevalentemente rutilo, SA =2,7m²/g)

Prove con l'ossigeno:

- Aldrich (anatasio puro).

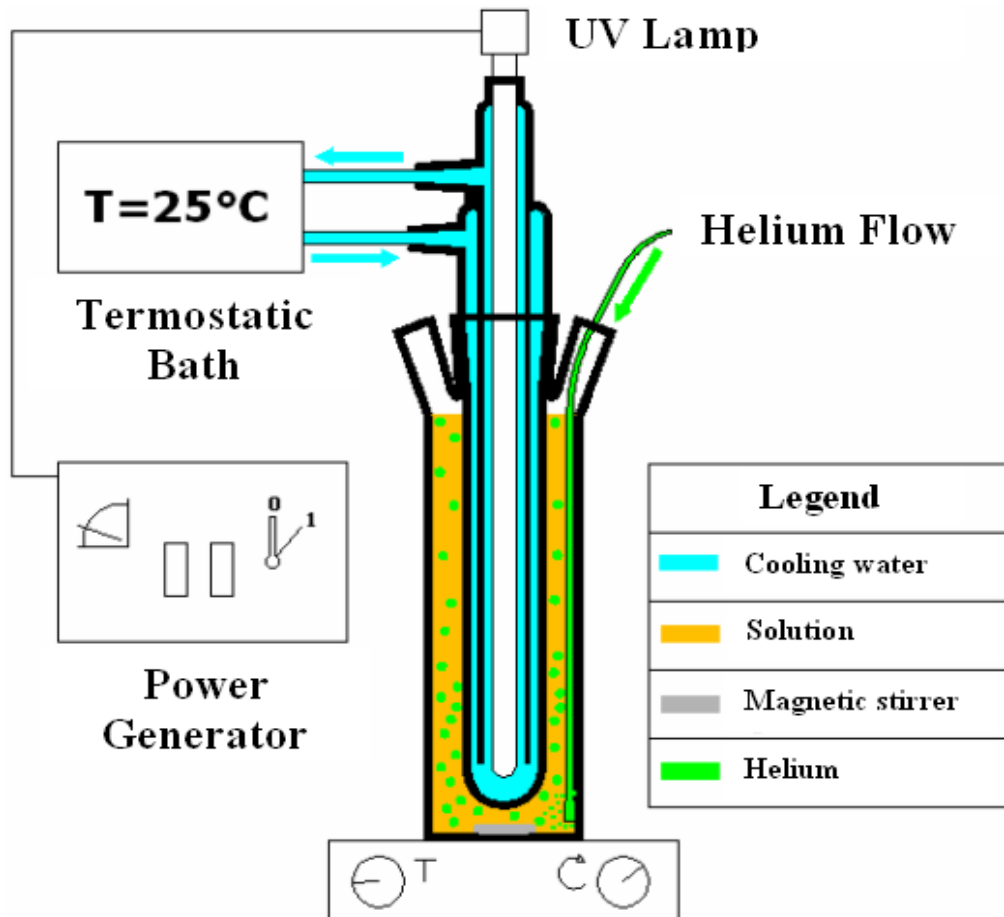
Scopo della tesi

- Valutazione dell'ossidazione selettiva fotocatalitica dei derivati dell'alcol benzilico nelle corrispondenti aldeidi utilizzando il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$ in soluzione acquosa in condizioni acide.

Table 1. Substituted benzyl alcohols and corresponding aldehydes and acids

- R	Alcohol		Aldehyde	Acid
-H	benzyl alcohol	BzA	BzAD	BzAC
-OH	(2-, 3- and 4-)hydroxy-benzyl alcohols	(2-, 3- and 4-) HBzA	(2-, 3- and 4-) HBzAD	(2-, 3- and 4-) HBzAC
-NO ₂	4-nitro-benzyl alcohol	4-NBzA	4-NBzAD	4-NBzAC
-OCH ₃	(2- and 4-)methoxy-benzyl alcohol	(2- and 4-)MBzA	(2- and 4-) MBzAD	(2- and 4-) MBzAC

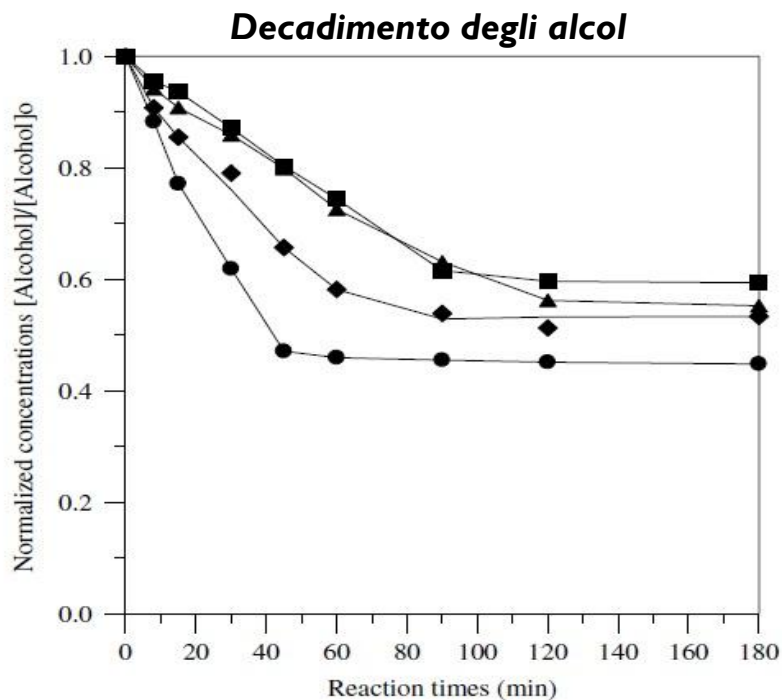
Apparecchiature utilizzate



- ✓ Volume: 280 ml
- ✓ Diametro esterno: 6,5 cm
- ✓ Altezza: 40 cm

- ✓ Lampada a vapori di Hg ad alta pressione, con potenza nominale di 125 Watt
- ✓ Camicia di vetro

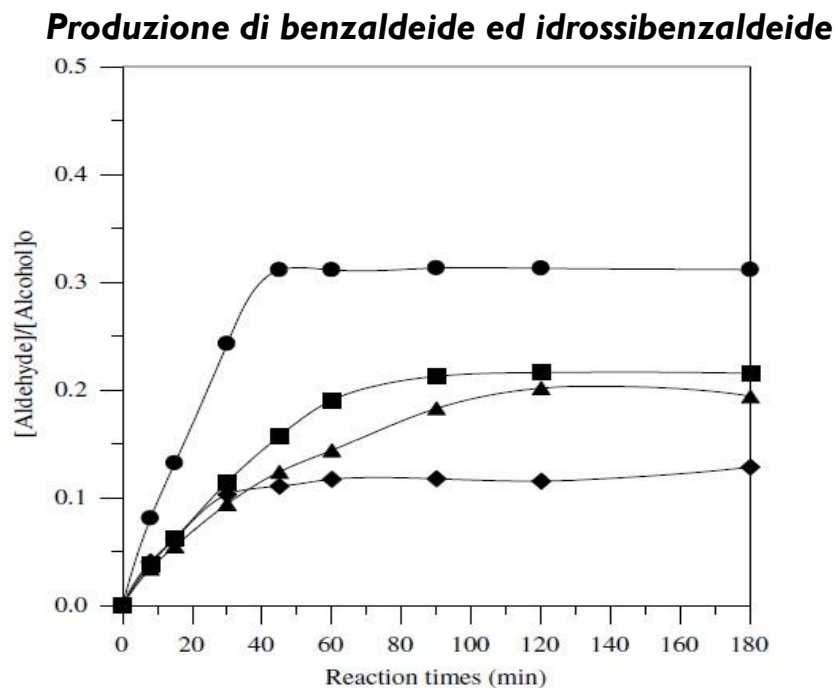
Ossidazione dell'idrossibenzi alcol



[Cu(II)]₀=0.50 mmol/l
[substrati]₀=0.50 mmol/l
pH=2.0; T=25°C
[TiO₂]₀=200 mg/l

Substrati:

- Alcol benzilico (BzA)
- ▲ 2-Idrossibenzi alcol (2HBzA)
- ◆ 3-Idrossibenzi alcol (3HBzA)
- 4-Idrossibenzi alcol (4HBzA)

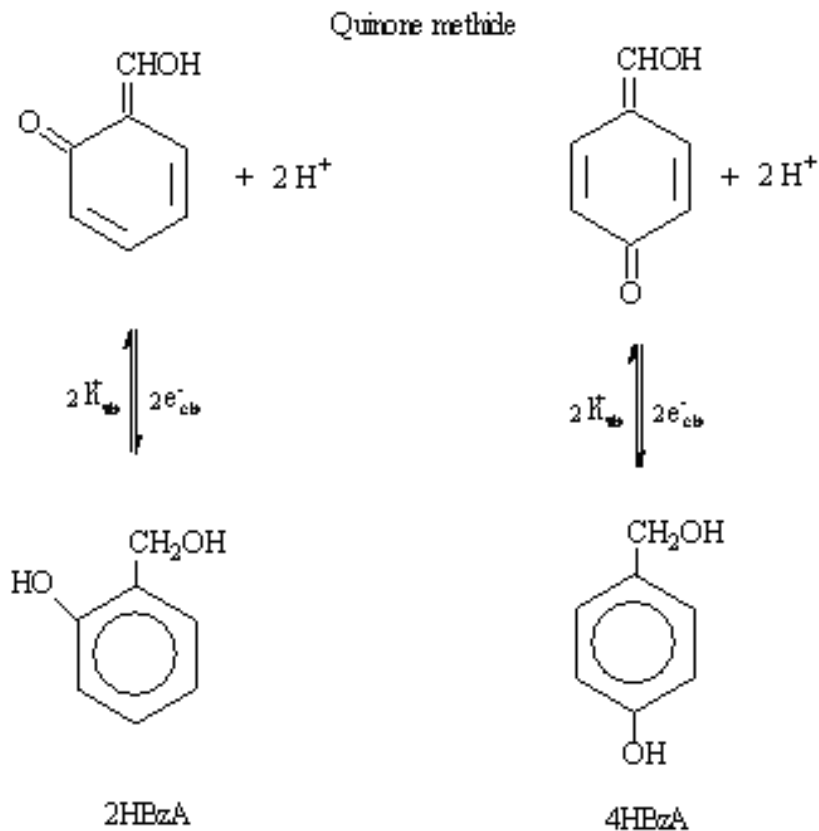


[Cu(II)]₀=0.50 mmol/l
[substrati]₀=0.50 mmol/l
pH=2.0; T=25°C
[TiO₂]₀=200 mg/l

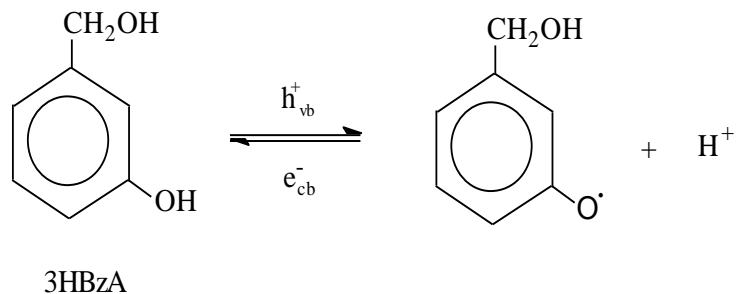
Substrati:

- Benzaldeide (BzA)
- ▲ 2-Idrossibenzi aldeide (2HBzAD)
- ◆ 3-Idrossibenzi aldeide (3HBzAD)
- 4-Idrossibenzi aldeide (4HBzAD)

Ossidazione del 2 e del 4-idrossibenzil alcol



Ossidazione del 3-idrossibenzil alcol



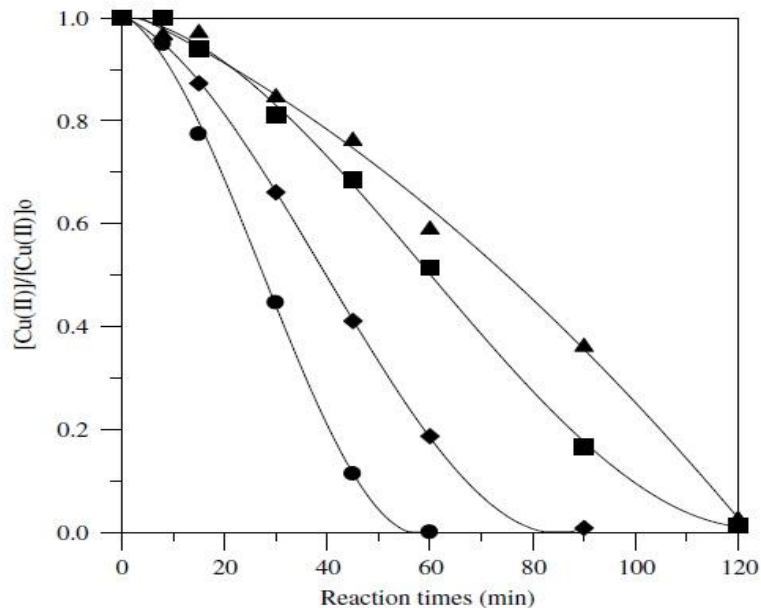
Due h^+_{vb} fotogenerate rilasciano del chinone-methide che reagisce con due elettroni e^-_{cb} , rigenerando le forme fenoliche.



“Tautomeria cheto-enolica ossiriduttiva dell’idrochinone” (Pensiamo alla presenza del benzochinone in soluzione durante la fotodegradazione dell’idrochinone promossa dal TiO₂)

Una buca fotoprodotta forma radicali aromatici che catturano un elettrone dalla banda di conduzione del TiO₂.

Fotoriduzione di Cu(II)

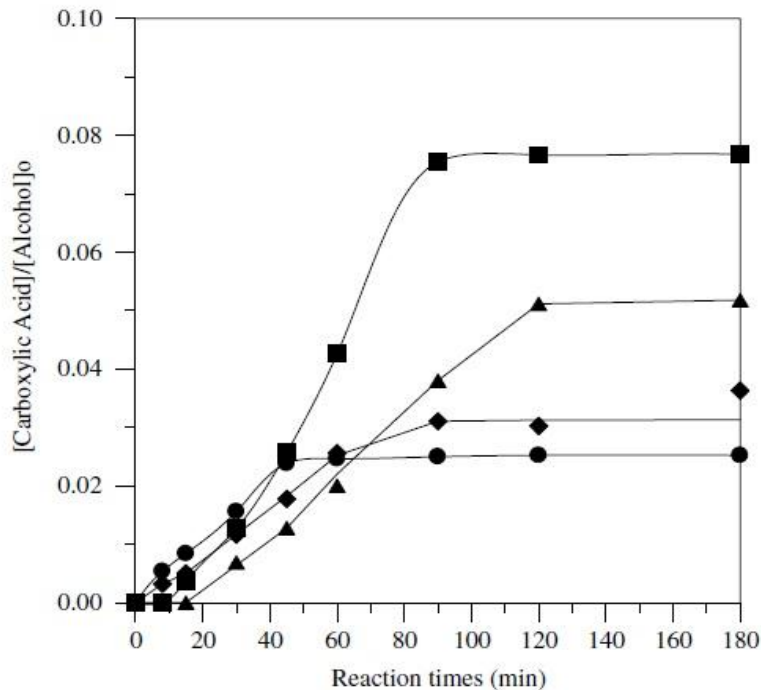


$[Cu(II)]_0 = 0.50$ mmol/l
 $[substrati]_0 = 0.50$ mmol/l
pH=2.0; T=25°C
 $[TiO_2]_0 = 200$ mg/l

Substrati:

- Alcol benzilico (BzA)
- ▲ 2-Idrossibenzil alcol (2HBzA)
- ◆ 3-Idrossibenzil alcol (3HBzA)
- 4-Idrossibenzil alcol (4HBzA)

Produzione di acidi benzoico e idrossibenzoico

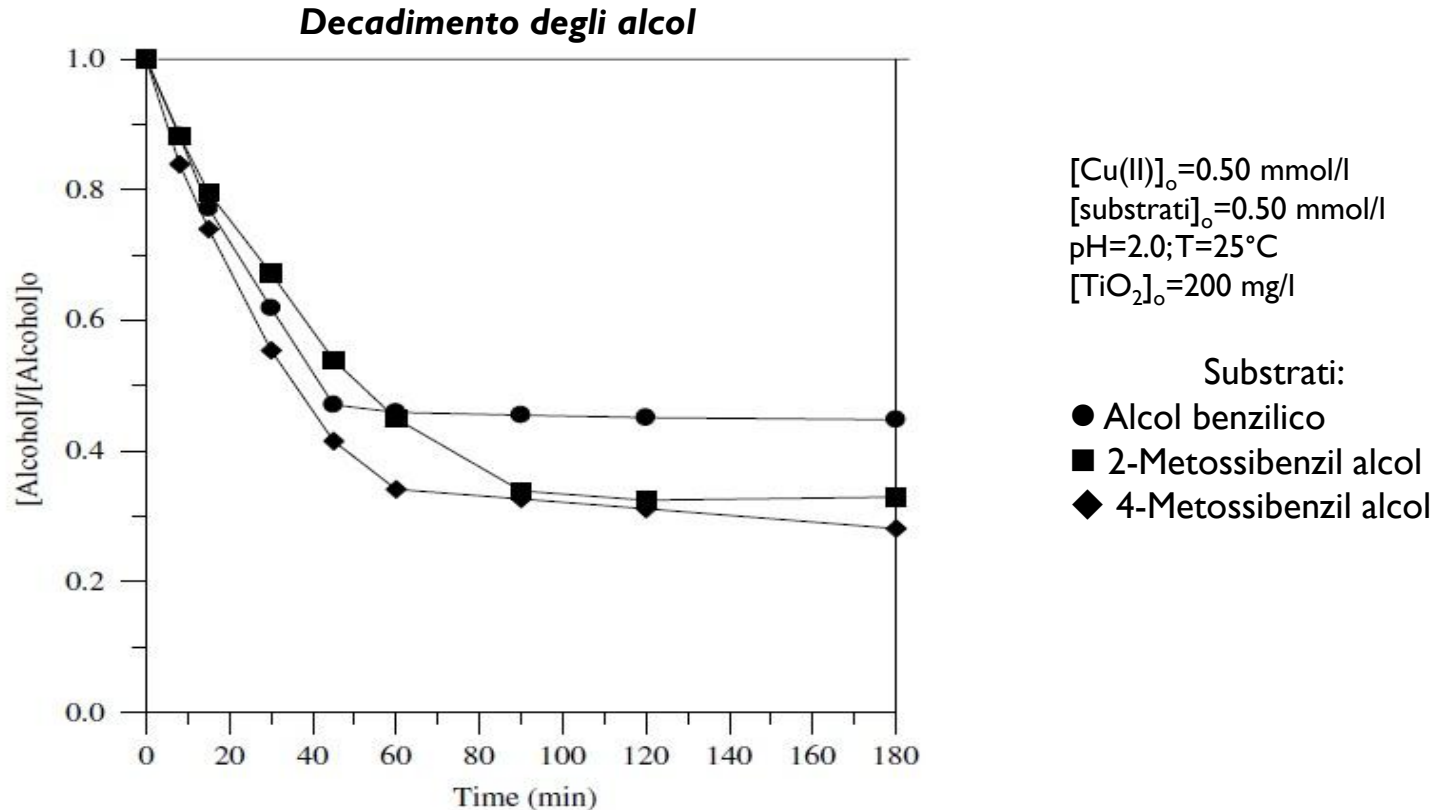


$[Cu(II)]_0 = 0.50$ mmol/l
 $[substrati]_0 = 0.50$ mmol/l
pH=2.0; T=25°C
 $[TiO_2]_0 = 200$ mg/l

Substrati:

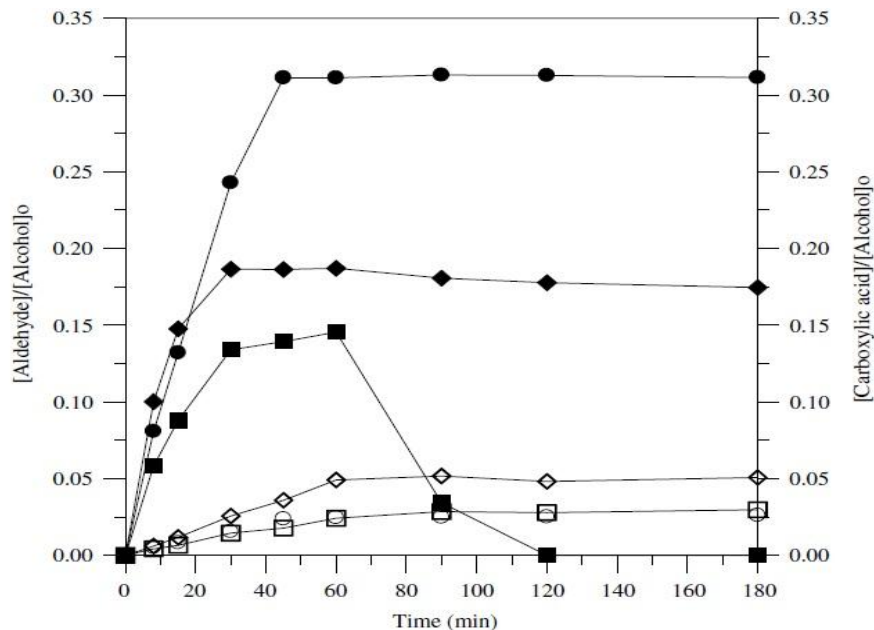
- Acido benzoico (BzAC)
- ▲ Acido 2-Idrossibenzoico (2HBzAC)
- ◆ Acido 3-Idrossibenzoico (3HBzAC)
- Acido 4-Idrossibenzoico (4HBzAC)

Ossidazione del metossibenzil alcol



Il gruppo metossi favorisce l'estrazione di un elettrone dal gruppo CH₂OH grazie all'azione di una buca positiva.

Produzione di aldeidi ed acidi carbossilici

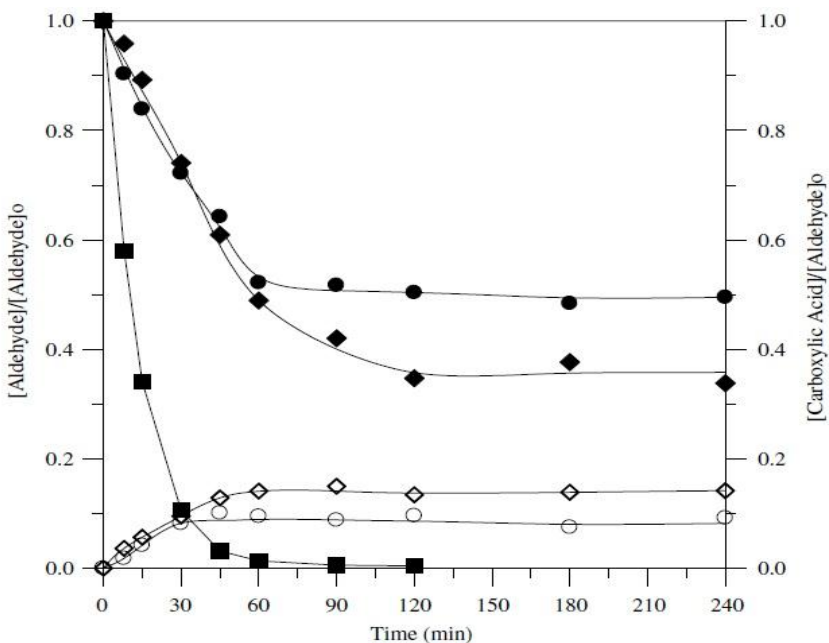


[Cu(II)]₀=0.50 mmol/l
 [substrati]₀=0.50 mmol/l
 pH=2.0; T=25°C
 [TiO₂]₀=200 mg/l

Substrati:

- Benzaldeide
- 2-Metossi benzaldeide
- ◆ 4-Metossi benzaldeide
- Acido benzoico
- Acido 2-metossibenzoico
- ◇ Acido 4-metossibenzoico

Decadimento delle aldeidi e degli acidi carbossilici



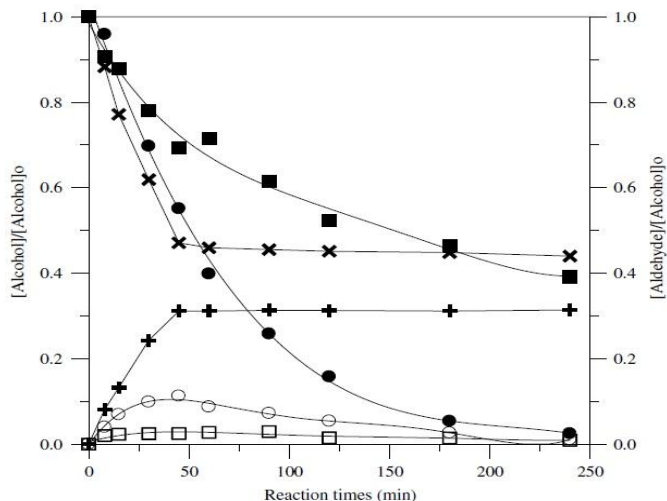
[Cu(II)]₀=0.50 mmol/l
 [substrati]₀=0.50 mmol/l
 pH=2.0; T=25°C
 [TiO₂]₀=200 mg/l

Fotolisi solare diretta (senza TiO₂ e Cu(II))
 ■ 2-Metossi benzaldeide (2MBzAD)

Fotolisi con il sistema TiO₂/Cu(II)/UV
 ● Benzaldeide (BzAD)
 ◆ 4-Metossi benzaldeide (4MBzAD)
 ○ Acido benzoico (BzAC)
 ◇ Acido 4-metossibenzoico (4MBzAC)

Ossidazione del nitrobenzil alcol

Consumo di 4-nitrobenzil alcol e alcol benzilico, e formazione di 4-nitrobenzaldeide e benzaldeide



Consumo di:

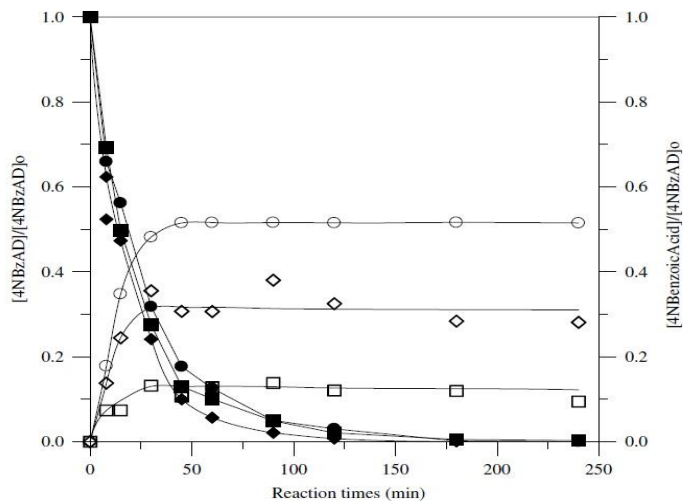
- 4-Nitrobenzil alcol (4NBzA) con il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$
- Alcol benzilico (BzA) con il sistema TiO_2/UV
- ✕ Alcol benzilico (BzA) con il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$

Produzione di:

- 4-Nitrobenzaldeide (4NBzAD) con il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$
- ◇ Benzaldeide (BzAD) con il sistema TiO_2/UV
- ⊕ Benzaldeide (BzAD) con il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$

$[\text{Cu(II)}]_0 = 0.50 \text{ mmol/l}$
 $[\text{substrati}]_0 = 0.50 \text{ mmol/l}$
 $\text{pH} = 2.0; T = 25^\circ\text{C}$
 $[\text{TiO}_2]_0 = 200 \text{ mg/l}$

Consumo di 4-nitrobenzaldeide e formazione di acido 4-nitrobenzoico

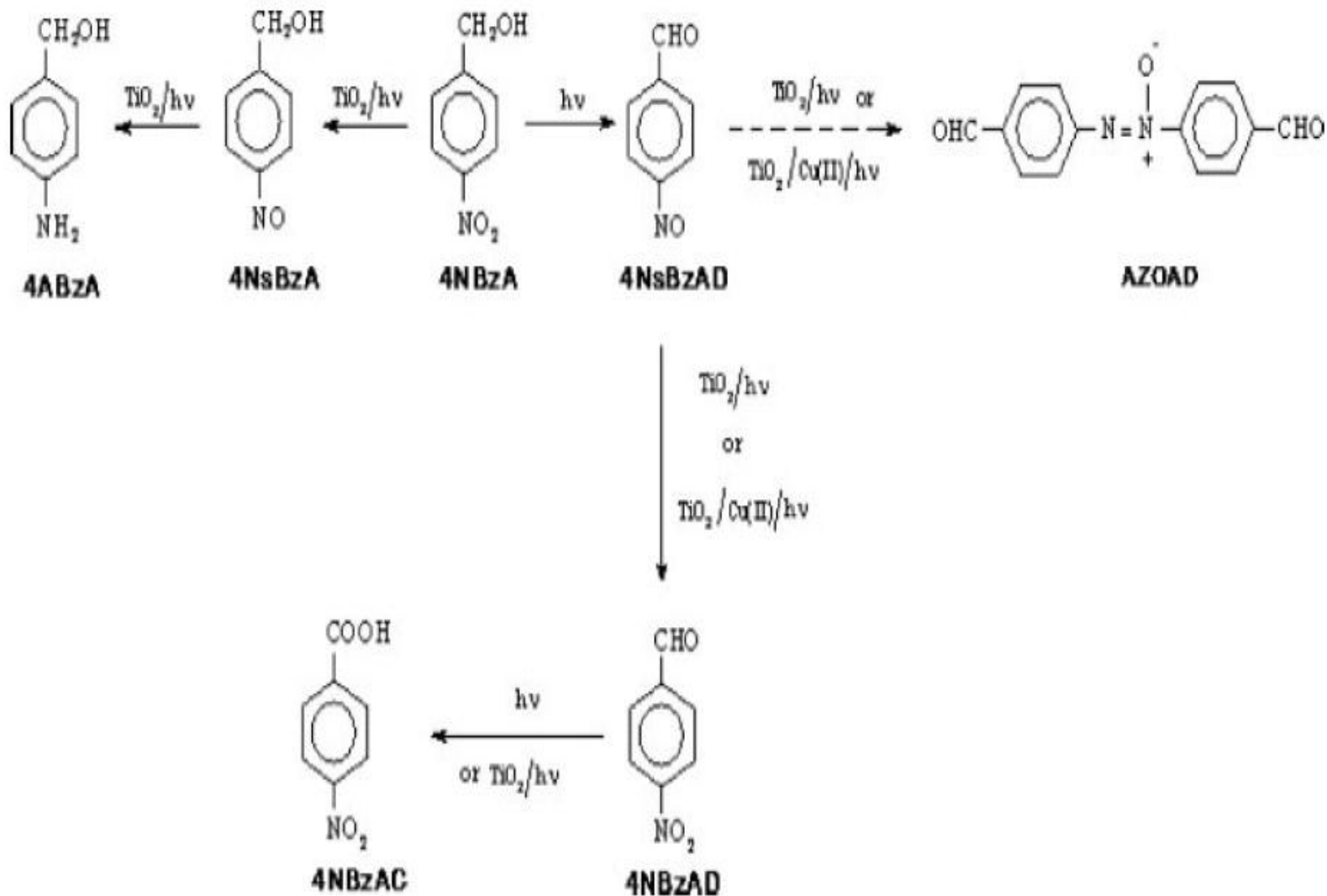


Consumo di 4-nitrobenzaldeide (4NBzAD) attraverso:

- fotolisi solare diretta
- sistema TiO_2/UV
- ◆ sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$

Produzione di acido 4-nitrobenzoico attraverso:

- fotolisi solare diretta
- sistema TiO_2/UV
- ◇ sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$



Conclusioni

- ✓ L'introduzione di un gruppo sostituyente donatore di elettroni o accettore di elettroni nella struttura dell'alcol benzilico riduce la selettività del processo.
- ✓ La selettività dipende dall'isomero considerato.

Conclusioni

- ✓ Il sistema $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}/\text{UV}$ non è idoneo alla conversione selettiva degli alcol idrossibenzile, nitrobenzile e metossibenzile nelle corrispondenti aldeidi.



Grazie per l'attenzione