

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

Relazione per la prova finale

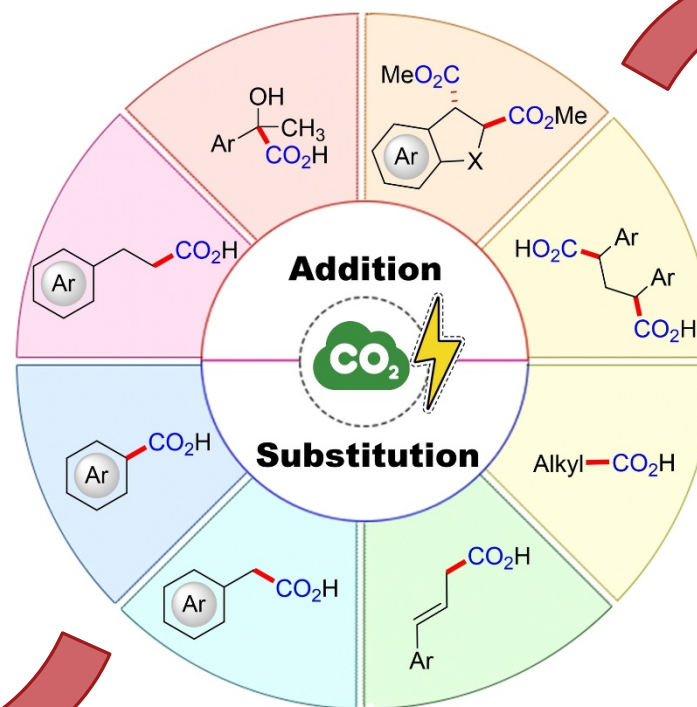
«Riduzione e carbossilazione di alogenuri organici su materiali a base di carbonio funzionalizzati»

Tutor universitario: Prof. Christian Durante

Laureanda: Martina Faga

Padova, 22/09/2023

L'elettrocarbossilazione è un'alternativa "green" al riutilizzo di anidride carbonica e una possibile soluzione allo sviluppo di una chimica più sostenibile.

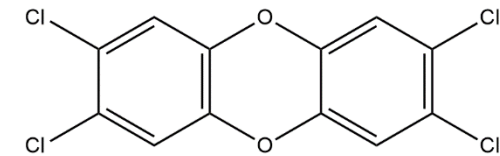


Oltre al riciclo di CO_2 è possibile ottenere una vasta gamma di prodotti ad alto valore aggiunto come gli acidi carbossilici usando fonti di elettricità rinnovabile.

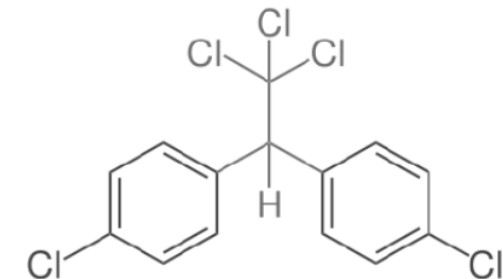
Lo studio si è focalizzato sulla reazione di riduzione del benzilcloruro, per poi soffermarsi sulla reazione di carbossilazione per addizione della CO_2 utilizzando il carbone come materiale elettrodico.

I composti clorurati sono considerati altamente inquinanti, a causa della loro tossicità.

Un altro obiettivo della ricerca è adottare un metodo per degradare inquinanti nel rispetto dell'ambiente.



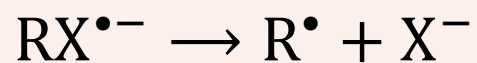
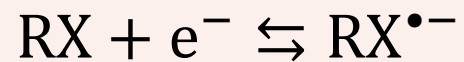
Diossina



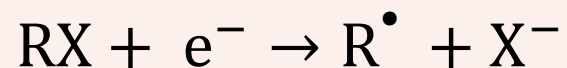
DDT

La reazione di riduzione di alogenuri organici può verificarsi seguendo due meccanismi distinti in competizione:

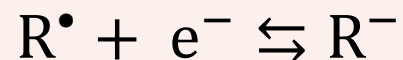
1)



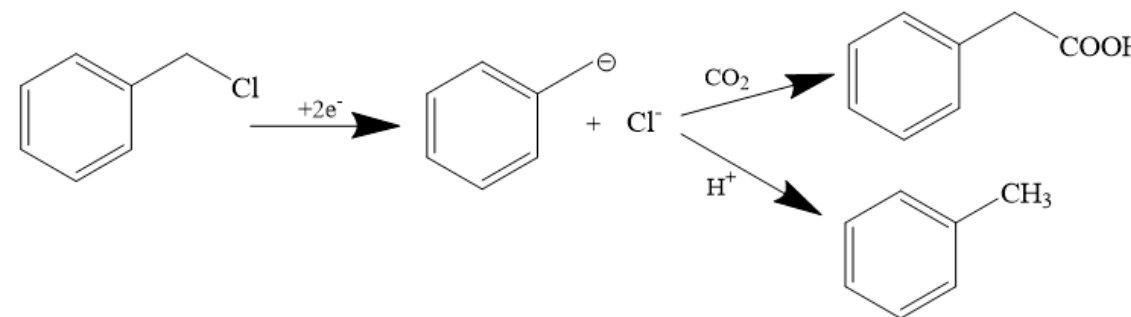
2)



Il terzo step è comune:

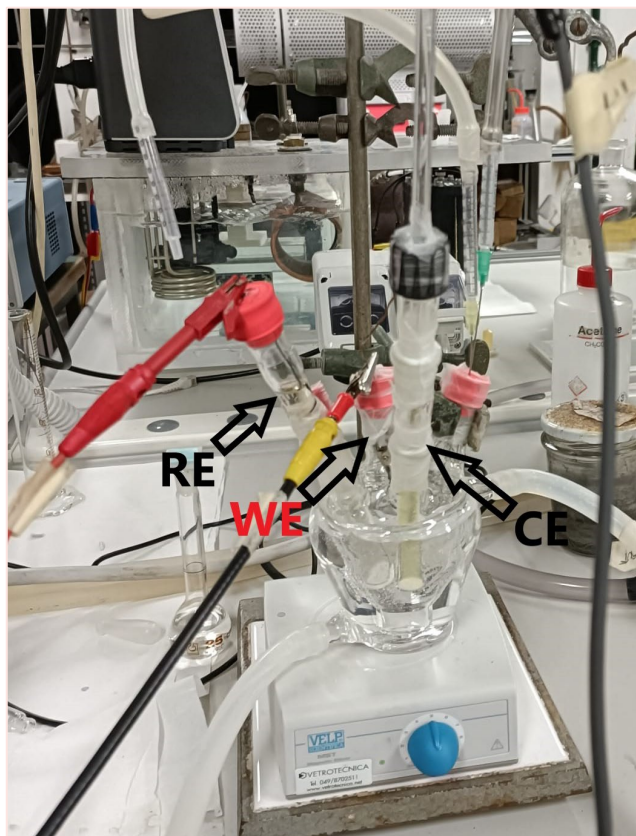


La reazione di carbossilazione coinvolge la CO_2 .
Il meccanismo di reazione è il seguente:



Si formano principalmente due prodotti:

- **acido fenilacetico** (prodotto dalla carbossilazione)
- **toluene** (prodotto secondario di idrogenazione)



- *RE*: elettrodo di tipo Ag|AgI
- *WE*: GC / CP
- *CE*: elettrodo in platino

Strumentazione

- Potenziostato → Misure elettrochimiche
- HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*) → Analisi prodotti

Cella elettrochimica

All'interno vi è una soluzione di un solvente organico aprotico, ovvero acetonitrile anidro e un sale ionico disciolto TEATFB che funge da elettrolita di supporto. Il solvente ha un ruolo fondamentale sulla selettività della reazione: la formazione di un prodotto di carbossilazione è favorita dall'uso di un solvente polare aprotico.

La cella viene deareata (N_2) ed ermeticamente chiusa. Per le reazioni di elettrolisi è stata direttamente insufflata anidride carbonica.

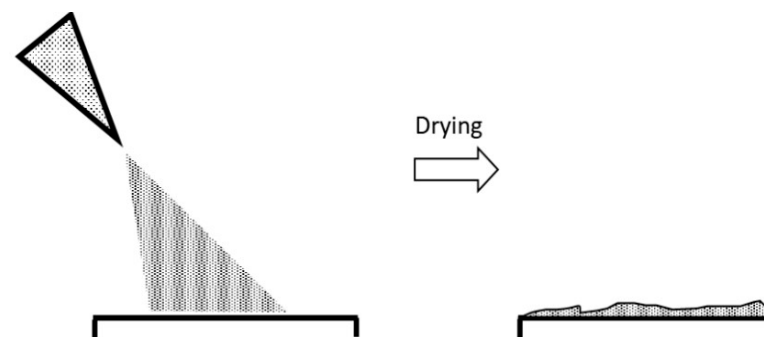
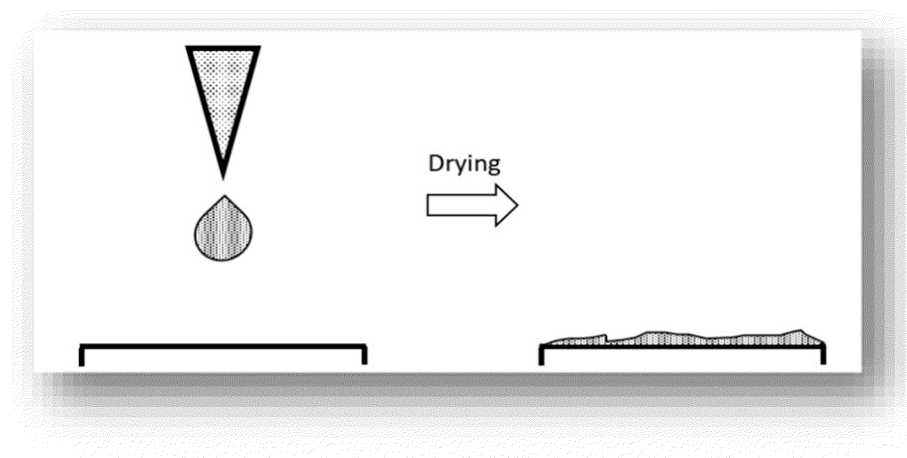
Condizioni operative

La cella ha una camicia esterna in cui scorre acqua a temperatura costante di 25 °C.

Il catalizzatore è stato depositato sull'elettrodo (GC) lavorante sotto forma di inchiostro:

- Polvere di $CBCO_2 - 5$
- Acqua
- Solvente organico (THF, DMF)
- Binder chitosano

Metodo di applicazione

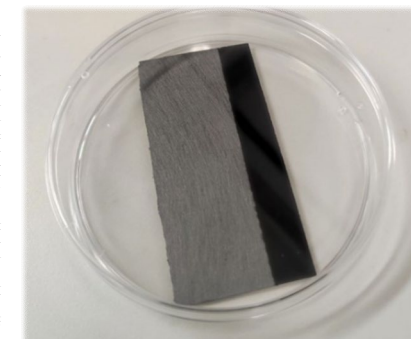
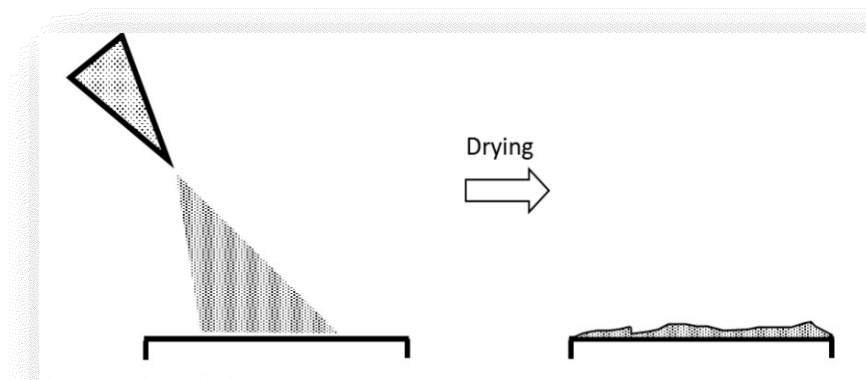
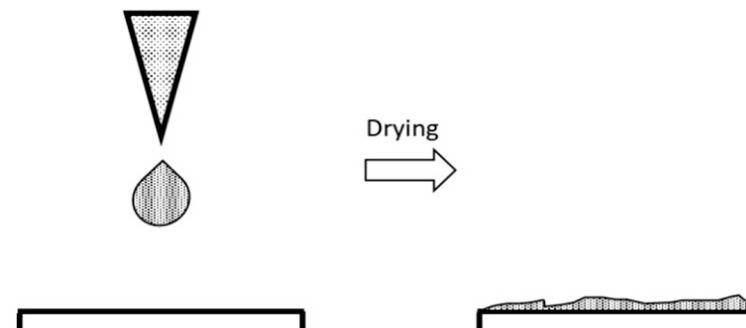


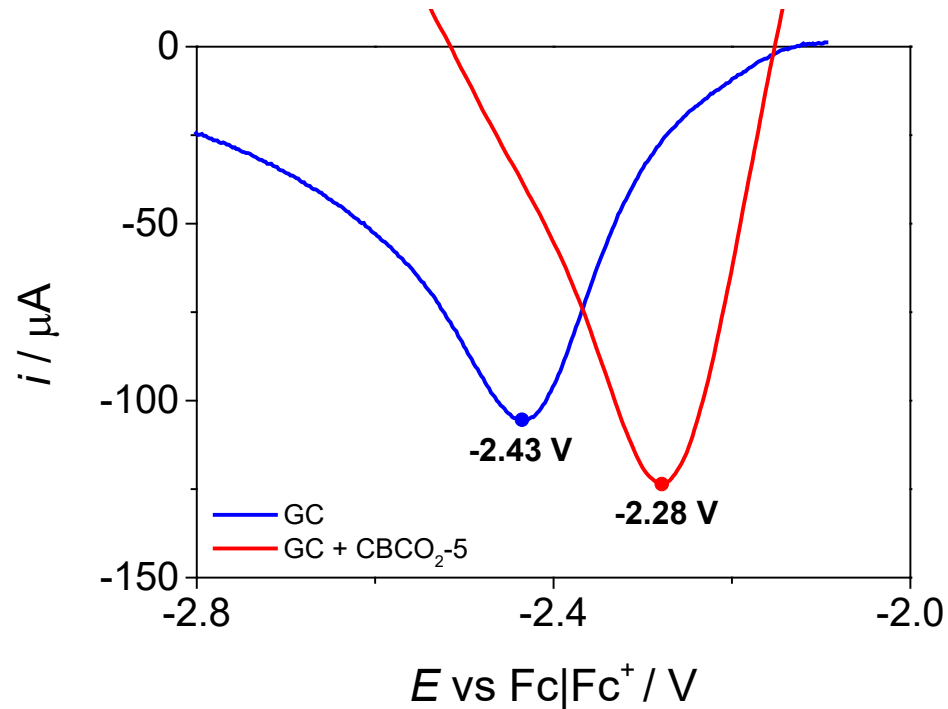
Il catalizzatore è stato depositato sull'elettrodo (CP) lavorante sotto forma di inchiostro:

- Polvere di $CBCO_2 - 5$
- Acqua
- Solvente organico (isopropanolo)
- Binder chitosano

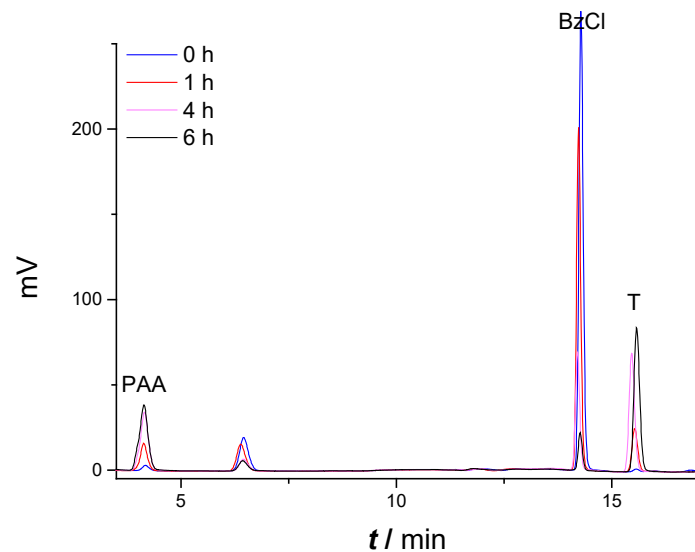
Il solvente organico è in quantità maggiori per favorire l'asciugatura.

Metodo di applicazione





Dalle voltammetrie cicliche è possibile determinare il valore del potenziale di picco. Nel grafico a sinistra è stato riportato un confronto tra i potenziali di riduzione dell'elettrodo Glassy Carbon con e senza il deposito di inchiostro. In presenza del catalizzatore carbonioso il picco cade a potenziali più positivi, in questo modo il legame C-X si rompe più facilmente. Tutte le misure sono normalizzate rispetto al ferrocene.



Tempo [h]	Mol T [mol]	Mol PAA [mol]	FE T [%]	FE PAA [%]
0	0.00	0.00E	0.00	0.00
1	4.82E-05	4.61E-05	33.75	32.31
4	1.40E-04	1.20E-04	24.82	21.19
6	1.78E-04	1.47E-04	21.37	17.70

Dai cromatogrammi rilevati dall'HPLC è possibile estrarre il valore delle aree sottese ai relativi picchi di corrente e calcolare la concentrazione dei reagenti e dei prodotti che variano nel tempo.

Il fenomeno di elettrolisi è legato alle leggi di Faraday per cui la massa di sostanza ridotta al catodo è proporzionale alla corrente che attraversa il sistema

$$Q = \int_0^t i(t') dt'$$

$$moli = \frac{Q}{nF}$$

Prima legge di Faraday

Seconda legge di Faraday

$$moli_i = c_i * V$$

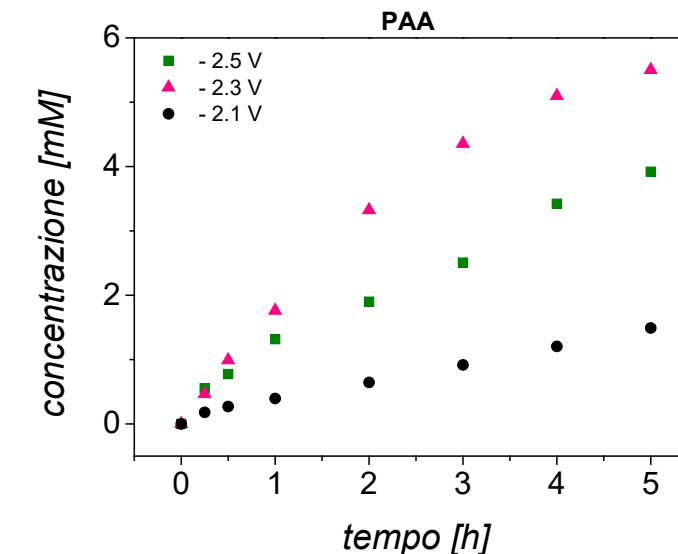
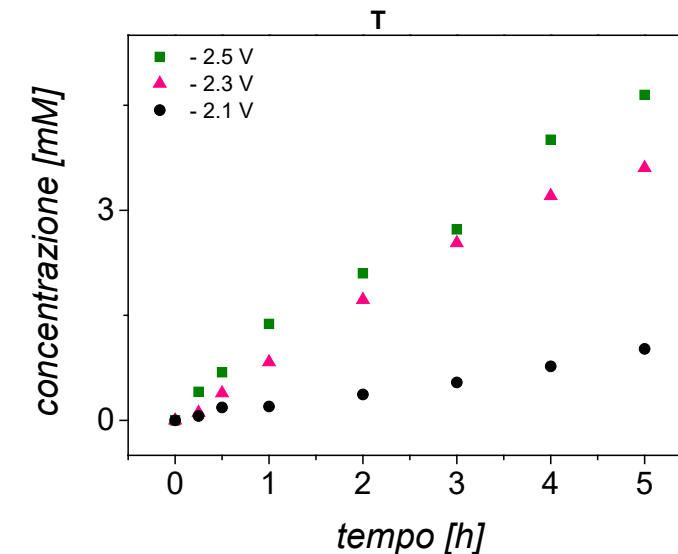
➤ Elettrolisi effettuate a diversi potenziali

Potenziale applicato: -2.1 V; -2.3 V; -2.5 V vs. Fc/Fc⁺

<i>Potenziale applicato (V)</i>	<i>Conversione χ_{BzCl} (%)</i>	FE T (%)	FE PAA (%)
-2.5	87.35	23.14	19.51
-2.3	88.10	22.29	34.01
-2.1	29.80	17.82	26.03

Le reazioni sono state inizializzate applicando potenziali differenti per analizzare la concentrazione nel tempo dei prodotti in zone diverse del picco di riduzione. Si osserva inaspettatamente che a potenziali più negativi l'acido fenilacetico è prodotto in quantità inferiori: si può ipotizzare che questo si riduca ulteriormente.

In ogni caso le rese sono inferiori al 100% se sommate, sintomo di reazioni parassite che contribuiscono alla carica totale passata.



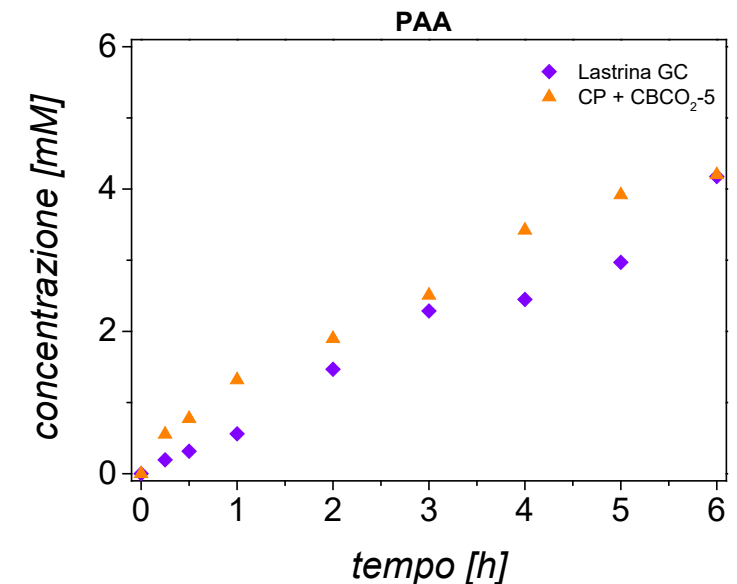
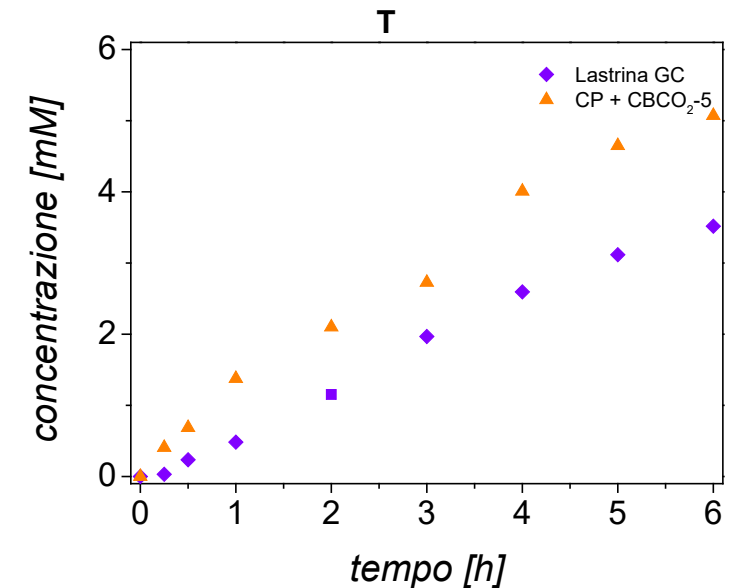
➤ Elettrolisi effettuata con una lastrina di GC

Potenziale applicato: -2.5 V vs. Fc/Fc⁺

Tipologia di elettrodo lavorante	Conversione χ_{BzCl} (%)	FE T (%)	FE PAA (%)
CP + CBCO ₂ -5	92.89	21.38	17.70
Lastrina GC	78.70	28.66	34.04

L'uso della lastrina (confronto non catalitico) ha comportato una minor produzione di toluene rispetto alla quantità prodotta con CP. Per quanto riguarda le concentrazioni finali di acido fenilacetico hanno circa lo stesso valore finale ma, utilizzando la lastrina, si può notare come questo viene a formarsi più lentamente. La conversione minore con il GC, è in linea con quanto osservato nelle voltammetrie cicliche.

Le rese maggiori potrebbero confermare la catalisi di alcune reazioni parassite utilizzando il carbone.

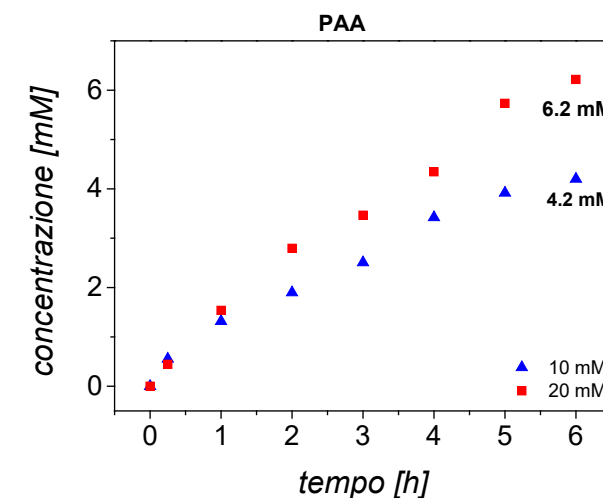
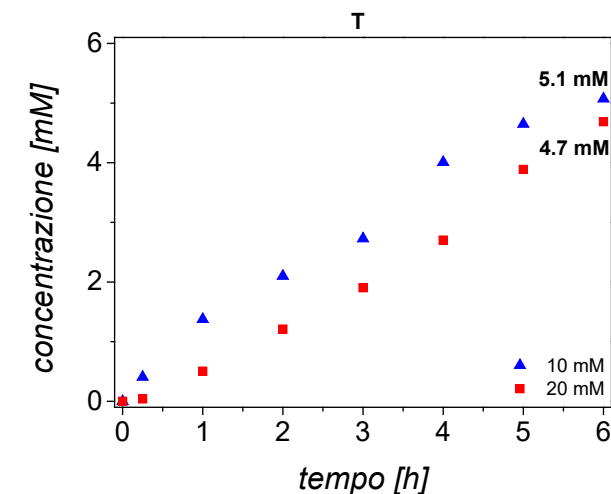


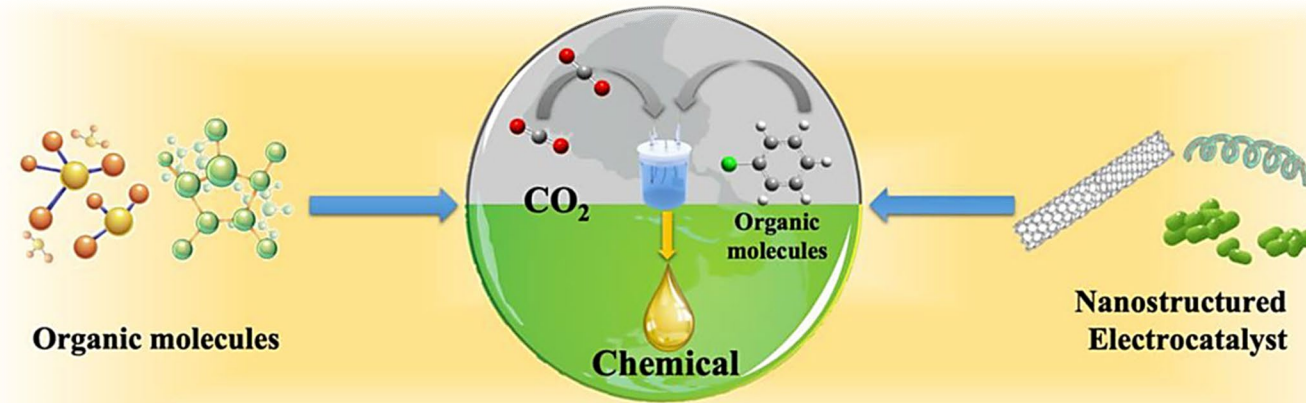
➤ Elettrolisi effettuata con concentrazione di BzCl pari a 20 mM

Potenziale applicato: -2.5 V vs. Fc/Fc⁺

Concentrazione di reagente iniziale (mM)	Conversione χ_{BzCl} (%)	Resa faradica toluene (%)	Resa faradica acido fenilacetico (%)
10	92.89	21.38	17.70
20	68.22	30.65	40.64

Viene confermato che il toluene è un prodotto secondario della reazione di carbossilazione analizzando l'andamento delle concentrazioni ottenute da prove fatte con una soluzione a 20 mM di benzilcloruro. Mentre la differenza delle concentrazioni finali di toluene è piccola, per l'acido fenilacetico i due valori si discostano notevolmente. Questo a dimostrare il fatto che il toluene è generato dalla presenza di impurezze come acqua o altri proton-donatori che potrebbero essere diversi nei diversi esperimenti.





Questo lavoro si è focalizzato sullo studio della reazione di elettrocarbossilazione e sull'analisi di dati ottenuti variando il setting sperimentale.

L'obiettivo finale potrebbe essere di implementare la reazione di carbossilazione trattata su larga scala per ottenere prodotti destinati all'industria e ridurre le emissioni di CO₂ riciclandola nel processo di produzione.

Lo studio getta le basi per la possibilità di catalizzare la reazione tramite l'uso dei carboni che sono un'ottima alternativa ai metalli preziosi in quanto più economici e reperibili.

