

# Un ulteriore passo avanti verso l'applicazione di idrossidi a doppio strato in Catalisi Sostenibile: dalla fotosintesi artificiale al trattamento delle acque reflue

Elisabetta Orfei

## Abstract

Gli idrossidi a doppio strato (LDH) sono noti per essere materiali versatili che possono essere potenzialmente applicati in diversi campi. Questo lavoro si concentra sulla loro applicazione specifica nella fotosintesi artificiale e nel trattamento delle acque reflue. Infatti, le loro proprietà catalitiche li rendono possibili candidati per essere usati come fotoelettrodi in celle foto-elettrochimiche (PEC), una recente tecnologia sfruttata per la produzione di combustibili **solari**, ed in celle solari sensibilizzate con coloranti (DSSC), note anche come  **fotovoltaico di terza generazione**.

Inoltre, la possibilità di intercalare direttamente un colorante in un LDH, rende questi materiali in grado di assorbire ancora più luce solare e, potenzialmente, meno soggetti alla degradazione del colorante, in confronto a quando quest'ultimo viene adsorbito sulla superficie LDH. In questo lavoro, gli LDH sono stati preparati con il metodo della coprecipitazione e successivamente applicati su un substrato trasparente conduttivo mediante serigrafia con inchiostri adatti. Infine, sono stati assemblati e testati prototipi completi PEC e DSSC per la produzione di combustibili solari o la generazione di energia elettrica.

Inoltre, è stata effettuata una prima sperimentazione per utilizzare gli LDH come catalizzatori per la degradazione del 4-nitrofenolo, un noto **inquinante organico** che si trova principalmente nelle acque reflue industriali. I risultati ottenuti hanno confermato che gli LDH sono materiali versatili che possono essere potenzialmente applicati in tutti i campi esplorati.

## Rilevanza Climatica della Tesi

Al giorno d'oggi, è ampiamente noto che una delle principali sfide che dobbiamo affrontare è tenere il passo con la crescita della popolazione mondiale e lo sviluppo economico che sta portando a una domanda globale di energia incontrollata. Infatti, secondo l'Agenzia Internazionale per l'Energia (AIE), entro il 2050, la popolazione, che conterà nove miliardi di persone, dovrebbe richiedere 30 TW di energia, cioè circa il doppio della domanda attuale.

Tuttavia, ciò che è più allarmante è che i combustibili fossili forniscono ancora oltre l'80% dell'approvvigionamento globale di energia primaria, dove il petrolio rappresenta la prima fonte. Tuttavia, a causa della loro crescente scarsità, le riserve di combustibili fossili possono durare da meno di 60 anni a 100 anni, secondo il consumo energetico attuale e previsto. Inoltre, è necessario sottolineare che il rilascio di **gas serra** (GHG), a seguito della combustione dei combustibili fossili, ha un impatto significativo sui **cambiamenti climatici**.

In questa tesi, viene descritto come affrontare la necessità di una fonte di energia affidabile a zero emissioni di carbonio e l'uso di CO<sub>2</sub>, per aiutare la causa del cambiamento climatico.

Tra le fonti rinnovabili disponibili, **l'energia** che potremmo ottenere **dal sole** sembra essere la scelta più sensata poiché è disponibile sul pianeta, abbondante ( $3 \cdot 10^{24}$  J all'anno sono forniti dal sole sulla superficie terrestre). Tuttavia, questa gigantesca quantità di energia deve essere convertita in energia utile per l'umanità, come calore, elettricità e combustibili, per essere considerata un candidato praticabile per la sostituzione dei combustibili fossili. Un'interessante nuova tecnologia basata su processi ecocompatibili e materiali altamente riciclabili è rappresentata dalle Dye Sensitised Solar Cells (DSSC) che potrebbero essere, ad esempio, integrate nelle facciate delle finestre. Una DSSC può offrire alte efficienze di conversione, essendo allo stesso tempo costituita da materiali a prezzi accessibili. Tuttavia, il loro principale limite è oggi rappresentato da una minore efficienza di conversione dell'energia rispetto all'alternativa basata sul silicio.

Oltre a convertire l'energia solare in elettricità, il sole può essere utilizzato per produrre combustibili puliti, cioè **combustibili solari**, attraverso la cosiddetta **fotosintesi artificiale**. Da un punto di vista scientifico, i ricercatori sono sempre più concentrati sulla ricerca di un processo efficiente che utilizzi la luce solare per ridurre l'anidride carbonica in soluzione acquosa, o per dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno (quest'ultimo è il più studiato grazie alla sua maggiore facilità dal punto di vista cinetico). La fotosintesi artificiale necessita di una precisa organizzazione delle diverse componenti del dispositivo considerato e potrebbe essere realizzata sia in sistemi omogenei che eterogenei; tuttavia, è ormai opinione diffusa che l'approccio più promettente ed efficiente consista nella foto-attivazione di un materiale semiconduttore solido in una cella foto-elettrochimica (PEC).

Infine, negli ultimi decenni, sempre più persone si stanno preoccupando dell'**inquinamento idrico** da parte di composti organici legati alle attività industriali, in particolare nei paesi in via di sviluppo. Un esempio di questi allarmanti composti xenobiotici è rappresentato dal 4-nitrofenolo (4NP), un inquinante organico già elencato come un composto tossico importante per l'ambiente. Il 4NP sta attualmente superando i limiti di concentrazione stabiliti dalla legge in diversi effluenti industriali e, nonostante il suo ben noto pericolo, è ancora ampiamente impiegato per la produzione di farmaci, coloranti, pelli, insetticidi e persino esplosivi. Questo inquinante è una sostanza gialla abbastanza stabile e solubile in acqua, caratteristiche associate alla sua facile infiltrazione sia nelle acque superficiali che sotterranee, nonché alla sua improbabile biodegradazione.

### **Rilevanza Imprenditoriale della Tesi**

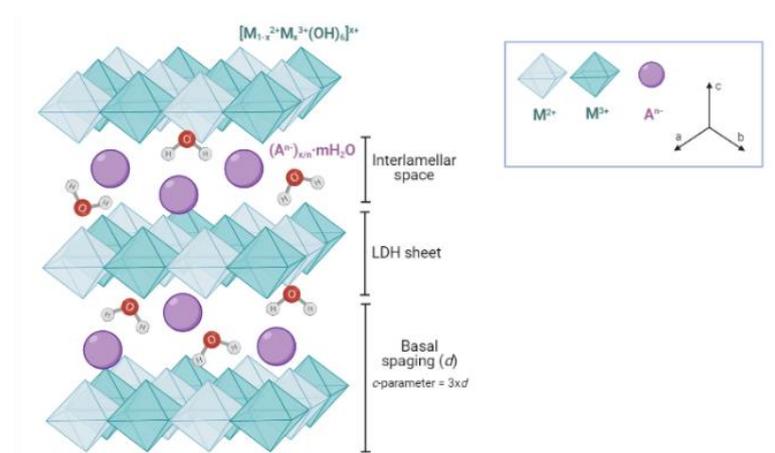
Le **tecnologie di cattura e utilizzo del carbonio** (CCU) si basano su processi che utilizzano l'anidride carbonica come materia prima e la convertono in prodotti a valore aggiunto come combustibili, sostanze chimiche o materiali da costruzione.

Di conseguenza, l'anidride carbonica può essere convertita in una sostanza chimica più preziosa seguendo tre tendenze principali, cioè diminuendo lo stato di ossidazione del carbonio, funzionalizzando l'atomo di carbonio con legami C-O, C-N, C-C o una combinazione dei due. Sebbene la funzionalizzazione del carbonio porti a sostanze chimiche a valore aggiunto ragionevolmente elevato, è ampiamente noto che i combustibili ottenuti dalla riduzione di CO<sub>2</sub> si basano su un mercato consolidato e ampio. Tuttavia, il punto chiave da sottolineare è il vantaggio vincente di ottenere queste sostanze chimiche **da un prodotto di scarto**, piuttosto che dal petrolio. Pertanto, la produzione di combustibili e sostanze chimiche dalla CCU è, teoricamente, una tecnologia C-neutrale che non si basa su fonti non rinnovabili e petrolchimica.

Vale la pena ricordare che alcune importanti sfide devono essere superate quando si studiano le tecnologie CCU. Il più importante è che la  $\text{CO}_2$  è una molecola altamente termodinamicamente stabile ( $=-394 \text{ kJ/mol}$ ) e apolare, ed è necessaria una quantità significativa di energia per attivarla, possibilmente su un catalizzatore adeguato. Quindi, i costi e l'efficienza dei catalizzatori sviluppati rappresentano gli aspetti più impegnativi da capire. Le celle fotoelettrochimiche rappresentano una delle tecnologie più adatte per convertire l'anidride carbonica o per guidare la scissione dell'acqua, quindi, in questa tesi, saranno descritte come una strategia per convertire  $\text{CO}_2$  in sostanze chimiche più preziose utilizzando l'energia solare e un **catalizzatore appositamente costruito** per questo scopo.

## Risultati/Conclusioni

Gli idrossidi a doppio strato (LDH) (**Fig 1**) sono, per definizione, argille anioniche costituite da strati di idrossido metallico caricati positivamente (ottaedri  $\text{M}^{2+}$  che condividono i bordi con una sostituzione parziale  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) ed anioni intercalati ( $\text{A}^{2-}$ ) per la compensazione della carica.



**Figura 1** - Struttura LDH, design personale, creato con BioRender.com

Gli LDH sono considerati interessanti per le loro regolabili proprietà e, di conseguenza, per la loro vasta gamma di applicazioni. In catalisi, gli LDH vengono utilizzati principalmente dopo un trattamento di calcinazione che garantisce l'ottenimento di una miscela omogenea di ossidi ad alta superficie.

I test foto-elettrochimici effettuati durante i **test PEC** dei nostri materiali hanno sottolineato che gli LDH possono essere utilizzati sia come foto-anodi che come catodi durante le reazioni di scissione dell'acqua e di riduzione dell'anidride carbonica e che il principale combustibile solare prodotto è l'idrogeno molecolare.

Un altro risultato interessante consiste nell'identificazione del rapporto  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  più performante nelle idrotalciti a base di NiAl con Eosin Y intercalata utilizzate nei dispositivi **DSSC**. In effetti, il campione NiAl 3:1 rappresenta l'opzione migliore, in termini di densità di fotocorrente generata, foto-conversione ed efficienza da fotone a corrente. Questo risultato può essere spiegato con la ridotta quantità di fenomeni di ricombinazione che si verificano tra il fotoanodo e l'elettrolita.

Infine, i test di attività sulla reazione di riduzione del **4-nitrofenolo** hanno fornito risultati promettenti che saranno sicuramente implementati in lavori futuri. Vale la pena sottolineare che una piccola quantità (1-10 mg) di LDH in una soluzione di 4-nitrofenolo  $2.0 \cdot 10^{-4}$  M, in presenza di un eccesso di  $\text{NaBH}_4$ , consente di **convertire completamente l'inquinante in pochi secondi**. È stato sorprendente come i risultati ottenuti con i nostri materiali avessero mostrato prestazioni, in termini di costante cinetica apparente, simili, o addirittura migliori, di quelle ottenute utilizzando catalizzatori a base di metalli nobili già presenti in letteratura.