



MATTEO MONAI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE

UNITÀ DI RICERCA ICCOM-CNR E INSTM DI TRIESTE

UNIVERSITÀ DI TRIESTE

ATTUALMENTE PRESSO: ICC GROUP, CHEMISTRY DEPARTMENT, UTRECHT UNIVERSITY (NL)

M.MONAI@UU.NL

CATALISI PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE

Diminuire l'impatto delle attività umane sull'ecosistema è il problema cruciale del nuovo millennio. La catalisi ricopre un ruolo chiave nella corsa allo sviluppo sostenibile, sia per la salvaguardia dell'ambiente che per l'innovazione nel campo delle energie rinnovabili e della produzione ecologica di commodities, grazie ai nuovi strumenti forniti dalle nanotecnologie.

 Un pianeta non ci basta più. Secondo il **Global Footprint Network**, l'organizzazione di ricerca internazionale che misura ogni anno l'impronta ecologica della popolazione mondiale, ci servirebbero in media 1,7 pianeti Terra per sostenere il nostro attuale stile di vita. Non solo, questo numero è in lenta crescita dal 1970, anno in cui abbiamo cominciato a sovra-sfruttare le risorse mondiali. Questo esempio aiuta ad inquadrare il problema più stringente per l'intera società: la sostenibilità. In sintesi, l'essere umano ambisce al benessere e al suo mantenimento, ma le risorse necessarie a garantire tale benessere a ciascuno sono limitate. L'esigenza di studiare e controllare il rapporto uomo-ecosistema è cresciuta nella seconda metà del Novecento, in risposta agli effetti collaterali dello sviluppo tecnologico e demografico senza precedenti, come l'**abuso di pesticidi**, la **riduzione dell'ozonofera** e l'inquinamento atmosferico. Questi campanelli d'allarme hanno portato alla nascita di una **scienza dello sviluppo sostenibile** e all'introduzione di politiche ambientali di respiro mondiale, culminate nell'**Accordo di Parigi** per la lotta al cambiamento climatico. L'obiettivo primario è promuovere la transizione da un'economia basata sullo sfruttamento di combustibili fossili (non rinnovabili) ad un'economia basata su fonti di energia rinnovabili e a minore emissione di carbonio (**Low Carbon Economy**).

Questo approccio tuttavia non è sufficiente di per sé a rispondere al problema della sostenibilità. Infatti, sebbene le fonti rinnovabili siano illimitate, il loro sfruttamento richiede la costruzione di dispositivi, infrastrutture e reti di distribuzione, le quali invece necessitano di risorse minerarie sempre meno accessibili, ad alta intensità energetica ed esauribili [1]. Per giunta, il consumo energetico pro capite è in costante aumento, nonostante la maggiore efficienza di molti dispositivi, a causa di un effetto *rebound*, osservato ad esempio nel caso dell'illuminazione LED: si tende a spendere sempre lo stesso in luce, **illuminando di più**. La risposta al problema energetico non è dunque semplice come piantare una turbina eolica là dove c'era una pompa petrolifera: occorre agire su diversi livelli, politici, sociali ed economici, guidati da un modello di sviluppo improntato sul riciclo, con basi scientifiche e a lungo termine [2].

Da qui, le nuove sfide della catalisi e dell'ingegneria dei materiali. *In primis*, sviluppare materiali basati su risorse abbondanti, a basso costo e impatto energetico come alternative a componenti critici (costosi, distribuiti in modo disomogeneo o poco accessibili). Ad esempio, la sostituzione di metalli nobili (e.g. Pd, Pt, Au) con metalli quali Fe, Co e Ni è uno dei filoni di ricerca più importanti nella catalisi eterogenea, in cui la sfida consiste nell'ottenere performance comparabili nonostante l'in-

L'articolo è basato sulla relazione presentata durante il XXVI Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana di Paestum (SA) (10-14 settembre 2017) in occasione del conferimento a Matteo Monai del Premio "A. Parmaliana" per la miglior tesi di dottorato sulla tematica "Catalisi per lo sviluppo sostenibile".



trinseca minore attività degli ultimi. Questo è stato uno dei punti chiave della mia ricerca di dottorato (*vide infra*).



Non solo i metalli nobili sono nel mirino: **gli esempi sono molteplici**. Una sfida ancora aperta è rappresentata dalle terre rare, usate ad esempio come catalizzatori in processi di raffinazione e abbattimento di inquinanti [3] e come componenti di magneti ad alta efficienza nelle auto elettriche e nelle pale eoliche [4]. Dato che le peculiari caratteristiche delle terre rare rendono ardua la ricerca di validi sostituti, il riciclo ricoprirà probabilmente un ruolo strategico nel futuro. Un'ulteriore strategia consiste nel ridurre il carico di terre rare all'interno dei catalizzatori, senza intaccarne le prestazioni, mediante un'ottimizzazione della struttura del materiale resa possibile dalle nuove nanotecnologie.



In un frangente in cui persino la NASA rifornisce la Stazione Spaziale Internazionale con un **razzo riciclato**, si capisce quanto l'abbattimento e il recupero degli scarti sia un punto chiave della ricerca in ogni settore tecnologico. In catalisi e scienza dei materiali, la sfida più grande è quella di chiudere il ciclo del carbonio, attraverso tecnologie di cattura e trasformazione della CO₂ [5]. Materiali nanoporosi d'avanguardia come i *Metal Organic Frameworks* (MOFs) sono promettenti candidati per la cattura dell'anidride carbonica, ma la loro applicazione nell'industria è ancora scarsa a causa di limiti posti dalla scalabilità della sintesi, salvo **rare eccezioni**. Per la successiva trasformazione della CO₂, le opzioni sono molteplici, fra cui la produzione di carbonati, o l'idrogenazione a dare acido formico, metanolo, o metano. Tuttavia, una strategia alternativa a breve e medio termine è necessaria per alleviare l'impatto dell'uso di combustibili fossili: da una parte, sviluppando catalizzatori più efficienti per l'abbattimento di inquinanti dovuti al consumo dei combustibili fossili, sia nel settore dei trasporti che della produzione industriale; dall'altra, utilizzando combustibili derivati da biomasse, in cui la cattura e trasformazione della CO₂ è delegata a un organismo vivente (piante, alghe), il quale viene poi processato per ottenere prodotti di chimica fine o biocombustibili, che possono essere usati come componenti del carburante degli attuali veicoli a motore (*vide infra*) [6].



Infatti, sebbene il mercato delle energie rinnovabili sia in crescita, la nostra dipendenza dai combustibili fossili è dura a morire, perché molto più radicata di quanto si possa percepire nella vita quotidiana facendo il pieno alla propria auto. Un esempio? La produzione industriale di H₂, elemento fondamentale in processi di produzione di massa come quello del metanolo e dell'ammoniaca, ma anche necessario per processare alimenti e in raffinazione, è ad oggi quasi interamente basata sullo *steam reforming* di idrocarburi. Rendere economicamente accessibili delle alternative per la produzione rinnovabile di idrogeno, quali l'elettrolisi alimentata da energia elettrica rinnovabile, la fotocatalisi e la foto-elettrocatalisi, è una grande priorità per ridurre l'impatto ambientale di qualsiasi attività umana [7].

Dunque, come si possono modificare le proprietà di un catalizzatore, al fine di migliorarne le prestazioni? Durante il secolo scorso, lo studio dei catalizzatori si basava sul cambiamento della formulazione di sistemi a molti componenti, in modo da identificare il materiale più performante in una certa reazione. A partire dagli anni Novanta è invece emerso un nuovo approccio per l'ottimizzazione di sistemi catalitici, ovvero la nano-catalisi. Sfruttando gli strumenti forniti dalle nanotecnologie, si possono ora produrre materiali nanostrutturati che dimostrano proprietà diverse da materiali aventi formulazione analoghe ma struttura statisticamente eterogenea. Inoltre, combinando gli elementi della tavola periodica in nano-leghe, si possono preparare catalizzatori con formulazione controllata, espandendo le possibilità di modulazione delle proprietà catalitiche.

Nella mia ricerca ho studiato materiali aventi un'organizzazione strutturale ben definita a livello nanometrico, con applicazioni ambientali e legate alla produzione di energia, come ad esempio il controllo delle emissioni di metano, la sintesi di bio-carburanti e la produzione fotocatalitica di idrogeno.

Il controllo nanostrutturale è stato usato come strumento per lo studio dei meccanismi di reazione, dei siti attivi e della loro trasformazione durante le reazioni, al fine di sintetizzare catalizzatori più attivi, selettivi e stabili [8-10].

Catalizzatori per abbattimento di inquinanti atmosferici

Nonostante i grandi progressi fatti dagli anni Settanta ad oggi nelle tecnologie per l'abbattimento di inquinanti dai gas di scarico dei veicoli a motore, il settore dei trasporti rimane oggi **una delle più grandi fonti di inquinamento atmosferico in Europa**.

Nel breve termine, in cui una transizione a veicoli elettrici o a idrogeno rimarrà limitata, servono strategie per limitare l'impatto degli inquinanti emessi nell'atmosfera, quali particolato, ozono, ossidi di azoto e idrocarburi incombusti. Inoltre, il numero crescente di veicoli a gas naturale (di cui il metano è il principale costituente) potrebbe risultare in un aumento delle emissioni di metano dal settore dei trasporti, in quanto non esiste una tecnologia in grado di abbattere le emissioni di metano alle basse temperature (300-400 °C) riscontrate a motore freddo. Dato il grande potenziale di effetto serra del metano (circa 20 volte quello della CO₂), anche emissioni modeste di gas naturale incombusto possono avere effetti importanti sul clima [11].

Nella mia ricerca di dottorato, ho studiato l'ossidazione catalitica del metano su catalizzatori a base di Pd - riconosciuti come i materiali più attivi per la reazione - e ossidi riducibili, detti promotori (CeO₂, ZrO₂ e i loro ossidi misti - CZ) [12]. Attraverso una sintesi basata sull'auto-assemblaggio, si sono ottenuti catalizzatori *gerarchici*, in cui la fase attiva, composta di nanoparticelle di Pd, è contornata da un guscio di ossido promotore. Questa strategia

permette quindi una massimizzazione del contatto fra fase attiva e promotore, inducendo un'eccezionale stabilità termica e una maggiore attività a basse temperature [13]. Lo scopo della ricerca è stato quello studiare questi catalizzatori in condizioni di reazione che simulassero quelle incontrate nei gas di scarico di veicoli a motore, in cui composti come il vapore acqueo [12], composti del fosforo [14] e anidride solforosa [9] sono noti agire da veleni. Identificato il meccanismo di disattivazione, si sono proposte strategie per ottenere catalizzatori più stabili e performanti.

Ad esempio, è stato osservato che i catalizzatori gerarchici Pd@CeO₂/Si-Al₂O₃ - altrimenti stabili in condizioni ideali - sono progressivamente disattivati in presenza di H₂O. Mentre a temperature sotto i 500 °C la disattivazione è reversibile, una volta rimosso il vapore acqueo, a temperature più elevate si osserva una disattivazione irreversibile. Questo è stato attribuito a diversi fattori: la minor accessibilità della fase attiva, una decomposizione di PdO al meno attivo Pd (osservata tramite spettroscopia di assorbimento raggi X *in situ*) e la formazione di idrossidi di cerio stabili, decomposti solo in seguito a un trattamento ad alta temperatura (Fig. 1). Abbassando il carico di promotore (CeO₂) si sono quindi ottenuti dei catalizzatori più stabili, grazie alla maggiore accessibilità della fase attiva, senza però perdere in attività grazie al controllo nanostrutturale che tiene assieme fase attiva e promotore.

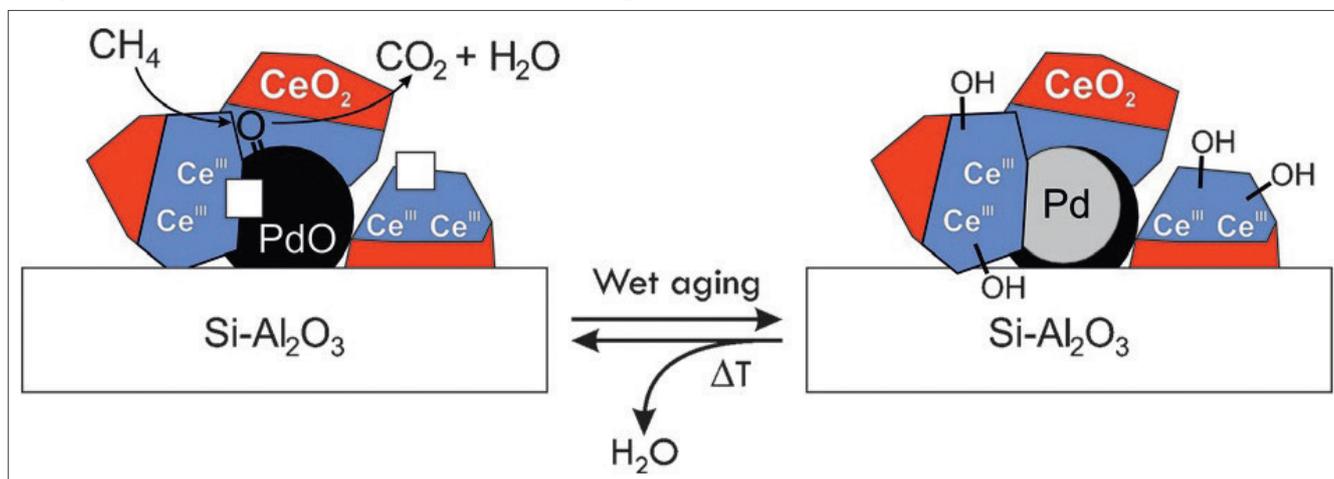


Fig. 1 - Rappresentazione del meccanismo di disattivazione e riattivazione proposto per i catalizzatori Pd@CeO₂/Si-Al₂O₃ in presenza di vapore acqueo (riprodotta con permesso da ChemCatChem, 2015, 7, 2038, copyright 2015 Wiley-VCH)

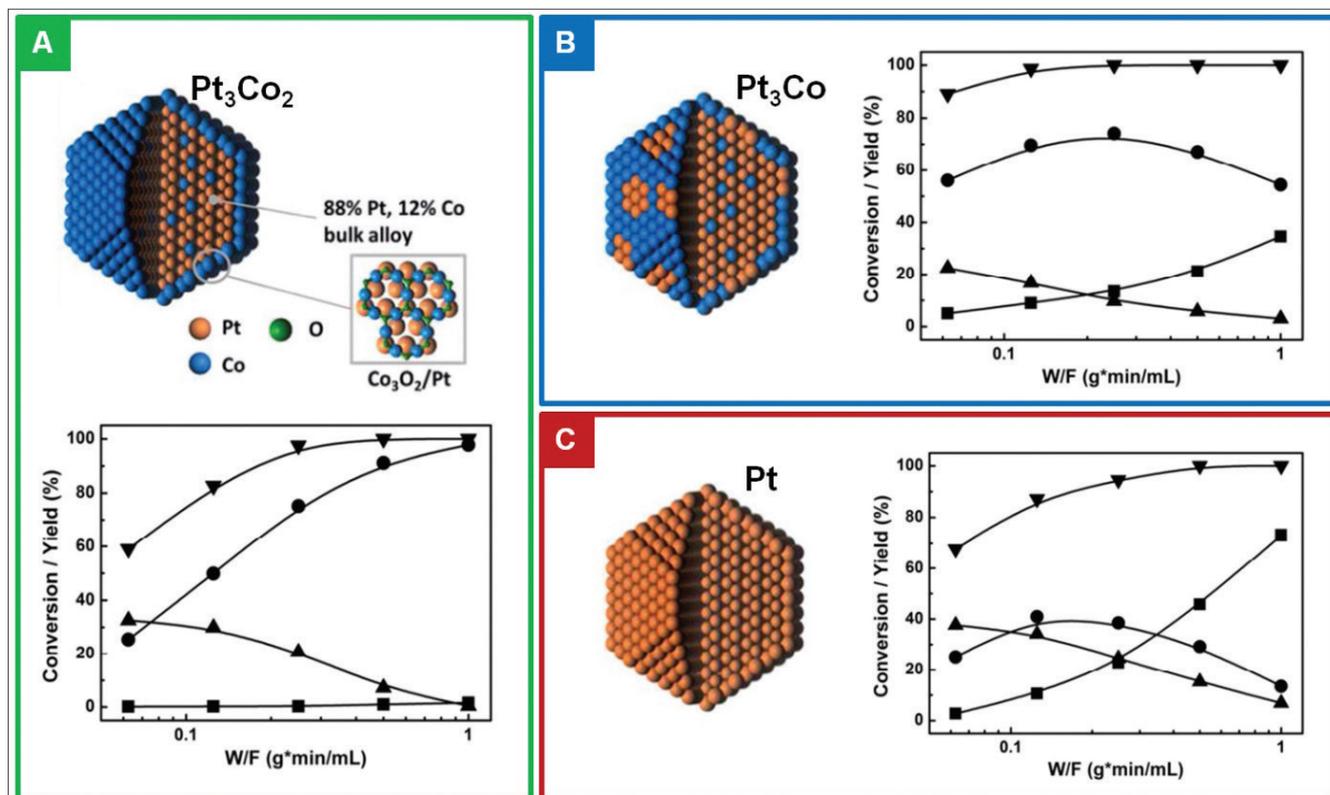


Fig. 2 - Rappresentazione grafica (basata su risultati TEM, XAS e XRD) dei catalizzatori a base di Pt-Co, e relativa conversione e distribuzione dei prodotti nella reazione di HDO del HMF, in funzione del carico di catalizzatore: A) Pt₃Co₂/C; B) Pt₃Co/C; C) Pt/C; (▼) conversione HMF; (▲) intermedi; (●) DMF; (■) prodotti di sovra-idrogenazione e/o ring opening (adattata con permesso da ACS Catal., 2016, 6, 4095, copyright 2016 American Chemical Society)

Questo studio pone le basi per una nuova generazione di catalizzatori più stabili, con differenti fasi attive (e.g. nanoparticelle bimetalliche, metalli non-nobili) e promotori (ossidi misti). Alcuni progressi in questo senso già stati fatti, portando a una maggiore resistenza ad avvelenamento da SO₂ [9], adottando anche strategie diverse per il controllo della nanostruttura, come l'*Atomic Layer Deposition*, tecnica che consente di depositare strati nanometrici di ossidi [15, 16]. La ricerca prosegue ora su questo approccio facilmente modulabile, che consente quindi di preparare una vasta gamma di catalizzatori nanostrutturati e studiarne le proprietà in dettaglio.

Catalizzatori per produzione di biocombustibili

I combustibili derivati dalle biomasse sono una delle alternative più mature a quelli fossili: diversi processi di produzione sono già attivi nel mondo (negli USA, 550 miliardi di litri di *biofuels* consumati nel

2013) e il loro uso non richiede particolari trasformazioni del sistema di distribuzione e stoccaggio. Inoltre, un recente **rapporto dell'EPA** ha riportato che le emissioni di gas serra sono inferiori a quelle dei veicoli a benzina del 60%. Il principale problema che impedisce la produzione di biocombustibili da lignocellulosa è la sua natura recalcitrante e la diversità dei componenti, che variano anche in base al tipo di materia prima. Il progresso nell'ingegneria chimica è dunque molto importante: sono necessari catalizzatori a basso costo e performanti in reazioni di idrodeossigenazione (HDO) e di trattamento idrotermico, tecnologie di separazione innovative e la capacità di trasformare non solo uno specifico composto, ma molti composti della biomassa, in un modello simile alla raffineria (**bioraffineria**).

Nella mia tesi, ho studiato la reazione di HDO del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF), un composto ad alta densità energetica e numero di ottani (119), che può essere usato come

combustibile [17]. In particolare, si sono utilizzati dei materiali a base di nanoparticelle di leghe di Pt o Ni aventi composizione, struttura e dimensioni controllate, al fine di studiare il meccanismo di reazione [8, 10, 18]. Si è dimostrato che l'uso di catalizzatori bimetallici porta a un grande aumento di selettività e stabilità dei catalizzatori, una volta che la composizione ottimale è identificata. Il fattore critico per ottenere un'alta selettività a DMF è il modo di coordinazione del HMF sulla superficie delle nanoparticelle, a sua volta influenzato dalla composizione della fase attiva.

Nel caso dei catalizzatori a base di nanocristalli di Pt-Co, una resa ottimale di DMF (98%) è stata ottenuta usando Pt_3Co_2/C , sulla cui superficie si forma un monostrato di ossido di cobalto (Fig. 2A). Questo strato sottile presenta siti attivi per far procedere la reazione di HDO, ma non è in grado di attivare l'anello furanico del HMF (ciò ne causerebbe la rottura e/o sovra-idrogenazione, con conseguente perdita di selettività). Il controllo sulla composizione è stato cruciale nell'identificare la fase attiva ottimale, in quanto un minor contenuto di cobalto provoca l'esposizione di siti attivi di Pt, che promuovono reazioni indesiderate (Fig. 2B) [10]. Lo strato di ossido tuttavia non è strettamente necessario al fine di garantire alta selettività e stabilità, come dimostrato per catalizzatori a base di Ni-Cu [8]. Il fatto che catalizzatori a base di Ni e Cu siano attivi e selettivi, dimostra che materiali non costosi e facilmente reperibili possono essere usati nella produzione di biocombustibili. Si noti infine che, mentre il controllo nanostrutturale non è strettamente necessario in questo caso per ottenere alte rese, esso è stato fondamentale per lo studio dettagliato del meccanismo e come guida al design di catalizzatori più performanti.

Produzione fotocatalitica di idrogeno

Uno dei metodi esistenti per la produzione rinnovabile di idrogeno è la conversione diretta di energia solare a H_2 attraverso l'uso di fotocatalizzatori [19]. Durante la mia ricerca ho studiato la produzione di idrogeno con fotocatalizzatori a base di Pt/TiO_2 sensibilizzati da coloranti organici di tipo donatore-accettore [20, 21]. L'obiettivo della ricerca era analizzare le relazioni fra struttura e attività dei coloranti

organici come antenne della radiazione visibile. La combinazione di una struttura planare del nucleo donatore carbazolico con spaziatori basati su anelli tiofenici ha portato a un'efficienza da stato dell'arte per la produzione di idrogeno fotocatalitica, usando trietanolamina come agente sacrificale (Fig. 3).

Infine, è stato riportato per la prima volta l'uso di etanolo come agente sacrificale per una serie di fotocatalizzatori sensibilizzati con coloranti a base di nucleo trifenilaminico, risultato molto promettente per lo sviluppo di fotocatalizzatori operanti in condizioni più sostenibili [22].

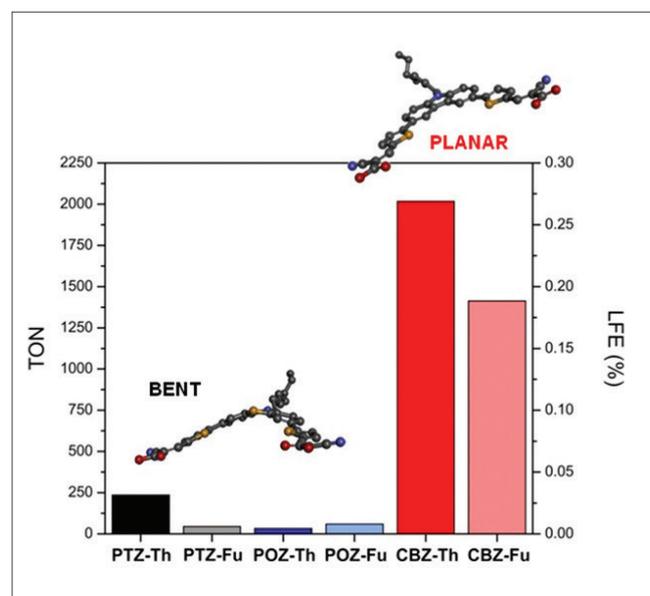


Fig. 3 - Turnover number (TON) e Light-to-Fuel Efficiencies (LFE) calcolate per la produzione fotocatalitica di idrogeno sotto irradiazione da luce visibile ($\lambda > 420$ nm), da parte di Pt/TiO_2 sensibilizzato con coloranti basati su nuclei tiazinici (PTZ), fenossiazinici (POZ) e carbazolici (CBZ) (spacers: Th: tiofene; Fu: furano) (*Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**, 694, adattato con il permesso di The Royal Society of Chemistry)

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Frenzel, J. Kullik, M.A. Reuter, J. Gutzmer, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2017, **50**, 123002.
- [2] S.H. Ali, D. Giurco, N. Arndt et al., *Nature*, 2017, **543**, 367.
- [3] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.*, 2016, **116**(10), 5987.
- [4] M.A. de Boer, K. Lammertsma, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 2045.
- [5] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO₂ Util.*, 2015, **9**, 82.



- [6] S. Nanda, J. Mohammad, S.N. Reddy *et al.*, *Biomass Convers. Biorefinery*, 2014, **4**, 157.
- [7] S. Verhelst, *Proc. IEEE*, 2014, **102**, 1399.
- [8] J. Luo, M. Monai, C. Wang *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 1735.
- [9] M. Monai, T. Montini, M. Melchionna *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **202**, 72.
- [10] J. Luo, H. Yun, A.V. Mironenko *et al.*, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 4095.
- [11] J. Lelieveld, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, *Tellus B*, 1998, **50**, 128.
- [12] M. Monai, T. Montini, C. Chen *et al.*, *ChemCatChem*, 2015, **7**(14), 2038.
- [13] M. Cargnello, J.J.D. Jaen, J.C.H. Garrido *et al.*, *Science*, 2012, **337**, 713.
- [14] M. Monai, T. Montini, M. Melchionna *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **197**, 271.
- [15] T.M. Onn, L. Arroyo-Ramirez, M. Monai *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **197**, 280.
- [16] T.M. Onn, M. Monai, S. Dai *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2017, **534**, 70.
- [17] G. Chen, Y. Shen, Q. Zhang *et al.*, *Energy*, 2013, **54**, 333.
- [18] J. Luo, J.D. Lee, H. Yun *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **199**, 439.
- [19] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi *et al.*, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9919.
- [20] N. Manfredi, B. Cecconi, V. Calabrese *et al.*, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 6977.
- [21] N. Manfredi, M. Monai, T. Montini *et al.*, *Sustain. Energy Fuels*, 2017, **4**, 694.
- [22] A. Dessì, M. Monai, M. Bessi *et al.*, *ChemSusChem*, 2018, accettato per la pubblicazione, DOI: **10.1002/cssc.201701707**

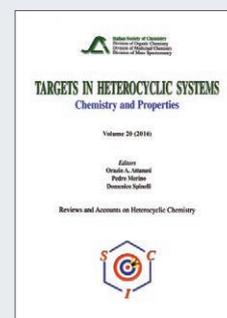
Catalysis for Sustainable Development

Reducing the impact of human activities on the ecosystem is the most critical problem we are facing for the new millennium. Catalysis plays a key role in the race to sustainable development, by enabling innovation in the fields of environmental remediation, green production of commodities and harvesting of renewable energy sources. All with the help of the new tools of nanotechnology.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 20

È disponibile il
20° volume della serie
“Targets in Heterocyclic Systems”,
a cura di Orazio A. Attanasi,
Pedro Merino e Domenico Spinelli
[www.soc.chim.it/it/libri_collane/
th/vol_20_2016](http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/vol_20_2016)



Sono disponibili anche i volumi 1-19 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l’applicazione del REACH” Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre “La Chimica e l’Industria”, organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e “CnS - La Chimica nella Scuola”, organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede,
06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a
manuela.mostacci@soc.chim.it**