

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione di materiali nanostrutturati a  
base di Pt per applicazioni in catalisi**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesca Carella

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Stefania Albonetti

**CORRELATORE**

Prof. Giuseppe Fornasari

Dr. Alice Lolli

Dr. Simona Ortelli



## **Parole chiave**

Ossido di grafene

Platino

Spray-freeze-granulation

5-idrossimetilfurfurale

Idrogenazione



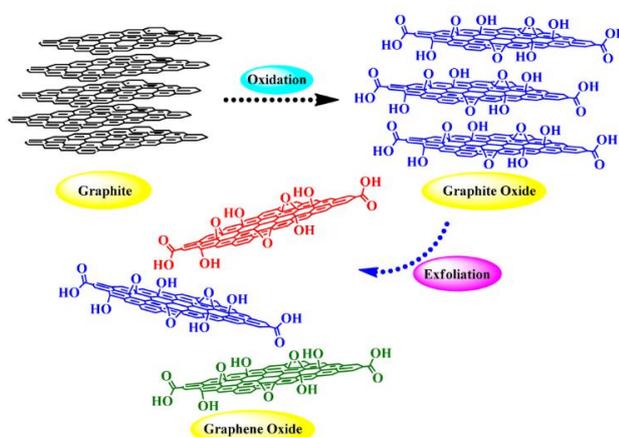
## Sommario

Scopo della tesi .....	1
CAPITOLO 1.....	3
1.1 Nanomateriali .....	3
1.2 Metodologie di Sintesi delle Nanoparticelle Inorganiche .....	4
1.3 Microincapsulati .....	5
1.4 Tecniche di Produzione di Microincapsulati .....	6
1.4.1 Spray-Drying .....	7
1.4.2 Spray-Chilling & Spray-Cooling.....	8
1.4.3 Spray-Freeze-Drying .....	9
1.5 Il biossido di titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	10
1.6 La silice (SiO <sub>2</sub> ) .....	11
CAPITOLO 2.....	14
2.1 Ossido di grafene .....	14
2.1.1 Sintesi dell'ossido di grafene.....	15
2.1.2 Struttura dell'ossido di grafene.....	16
2.2 Proprietà dell'ossido di grafene .....	19
2.2.1 Proprietà elettroniche.....	19
2.2.2 Proprietà meccaniche.....	20
2.2.3 Proprietà ottiche.....	21
2.3 Applicazioni.....	21
2.3.1 Elettrocatalisi .....	21
2.3.2 Catalisi eterogenea.....	22
2.3.3 Supporti per catalizzatori eterogenei .....	23
CAPITOLO 3.....	29
3.1 5-idrossimetilfurfurale (HMF).....	29

3.2 Applicazioni dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) .....	31
3.2.1 Reazioni dell'anello furanico .....	31
3.2.2 Ossidazione dell'HMF .....	32
3.2.3 Riduzione dell'HMF .....	32
CAPITOLO 4 .....	37
4.1 Materiali utilizzati .....	37
4.2 Preparazione dei campioni .....	38
4.2.1 Catalizzatori in pellets .....	38
4.2.2 Catalizzatori nanostrutturati .....	41
4.3 Caratterizzazione dei catalizzatori .....	44
4.3.1 Sistemi nanosol .....	44
4.3.2 Sistemi granulati e pellets impregnati .....	46
4.4 Prove catalitiche .....	52
CAPITOLO 5 .....	55
5.1 Introduzione .....	55
5.2 Catalizzatori in pellets con grafene ossido (GO) e platino (Pt).....	56
5.2.1 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori.....	56
5.2.2 Prove catalitiche .....	66
5.3 Materiali nanostrutturati con GO e Pt .....	75
5.3.1 Ottimizzazione del processo di granulazione.....	75
5.3.2 Prove catalitiche .....	97
Conclusioni.....	109

## Scopo della tesi

L'ossido di grafene (GO) è un materiale 2D prodotto dall'ossidazione della grafite dalle interessanti proprietà meccaniche. La presenza di gruppi funzionali ossigenati situati sui piani basali o sul bordo dei piani, rende il GO fortemente idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua.



L'uso dell'ossido di grafene in catalisi è legato alla sua ottima capacità di disperdere la fase attiva, grazie all'elevata area superficiale e di favorire la stabilizzazione delle particelle metalliche. Inoltre, se trattato in condizioni riducenti, il GO recupera parzialmente le caratteristiche di conducibilità elettroniche tipiche dei materiali grafenici che possono essere sfruttate per favorire reazioni di ossidazione o riduzione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi ha quindi riguardato lo sviluppo, l'ottimizzazione e la caratterizzazione di materiali nanostrutturati a base di Pt e GO da utilizzare in catalisi.

In particolare, lo studio ha comportato un confronto di differenti metodologie di preparazione di catalizzatori strutturati a base di ossidi ceramici, grafene ossido (GO) e platino (Pt). I materiali sono stati inizialmente preparati mediante wetness impregnation di pellets di titania commerciale ( $\text{TiO}_2$ ) con il GO e il precursore di Pt. Successivamente, sono stati sviluppati dei catalizzatori nanostrutturati con le stesse materie prime attraverso l'eterocoagulazione di sospensioni nanometriche di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  a cui sono stati aggiunti l'ossido di grafene ed il sale metallico (precursore del Pt). Quest'ultima tecnica di preparazione si basa su un approccio di tipo self-assembling che sfrutta l'attrazione tra superfici di carica opposta per favorire l'organizzazione spontanea dei materiali di partenza. I campioni ottenuti dall'eterocoagulazione di nanosol, sono stati granulati utilizzando lo spray-freeze-granulator che ha portato alla formazione di catalizzatori granulati nanostrutturati con dimensioni micrometriche. I materiali preparati sono stati poi testati nella reazione di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5

bisidrossimetilfurano (BHMF) in fase liquida, in condizioni di bassa temperatura, bassa pressione di H<sub>2</sub> e acqua come solvente.

# CAPITOLO 1

Le nanoscienze sono alla base dell'attuale rivoluzione scientifica e tecnologica ed hanno come obiettivo la progettazione e la realizzazione di materiali dotati di proprietà funzionali migliorate o innovative. La capacità di progettare e manipolare strutture molecolari sempre più complesse, mira al controllo "ingegneristico" delle relazioni struttura/funzione e rappresenta uno strumento di importanza strategica di incomparabile valore. Le funzionalità caratteristiche di ogni materiale sono correlate alla struttura chimico-fisica dei blocchi di base, cioè le molecole o, nel caso delle nanoscienze, le nanofasi disperse. Per ottenere questi materiali sono stati impiegati procedimenti di chimica sol-gel che consente la sintesi di nanofasi inorganiche (carrier o building blocks) a partire da precursori molecolari e nozioni riguardanti la chimica dei colloidali che è alla base della funzionalizzazione della fase inorganica, mediante molecole bersaglio di interesse per l'applicazione in esame; l'utilizzo di queste tecniche permette inoltre di promuovere e controllare l'aggregazione dei sistemi creati.<sup>1</sup>

## 1.1 Nanomateriali

La nanoscienza si occupa dei materiali di cui almeno una delle dimensioni (altezza, larghezza, spessore) rientra nella scala tra 1 e 100 nanometri. Lo scopo di questo settore scientifico ha come obiettivo lo studio delle nuove proprietà fisiche, chimiche e biologiche mostrate dai materiali nanometrici; infatti, le proprietà di tale materiali differiscono da quelle delle molecole isolate (10 Å) o dal bulk (>0.1 µm) dello stesso materiale.<sup>2</sup> Gli effetti che rendono uniche le proprietà dei nanomateriali sono il size-effect, legato alle dimensioni ed il surface-effect, legato agli atomi (o molecole) superficiali. Quest'ultimo effetto è la conseguenza della diminuzione delle dimensioni dei nano materiali e dell'aumento della percentuale di atomi sulla superficie; per questi motivi si osserva un incremento della reattività del materiale, utile per applicazioni catalitiche. Ad esempio, un cristallo di 1 nm possiede circa il 100% degli atomi in superficie, mentre un cristallo di 10 nm ne possiede solo il 15%. Diverse tecniche sperimentali hanno dimostrato che, in seguito alla diminuzione del raggio delle nano particelle, è possibile osservare il passaggio da un comportamento metallico a uno non metallico. Un esempio è riportato da metalli come Au, Cu, Ni e Pd che, a causa della

diminuzione dell'effetto schermante del nucleo da parte degli elettroni, mostrano un calo delle dimensioni e un aumento dell'energia di legame.<sup>3</sup>

Le nanotecnologie permettono, quindi, di trasformare la materia in modo che possa essere utilizzata secondo scopi sempre più innovativi.<sup>4</sup>

## 1.2 Metodologie di Sintesi delle Nanoparticelle Inorganiche

Le tipologie di sintesi di nanoparticelle metalliche sono due: top-down, che prevede la scomposizione del materiale bulk fino ad ottenere un materiale delle dimensioni desiderate, e bottom-up dove viene favorita l'aggregazione di atomi e molecole fino ad arrivare a un materiale con le dimensioni desiderate (Figura 1.1). Secondo la metodologia top-down, viene effettuata un'evaporazione o ablazione laser del materiale bulk in modo da ottenere nanoparticelle; mentre per la sintesi bottom-up si utilizza la riduzione (chimica, fotochimica o elettrochimica) di ioni metallici ad atomi neutri, seguita dall'aggregazione di quest'ultimi per l'ottenimento delle particelle.

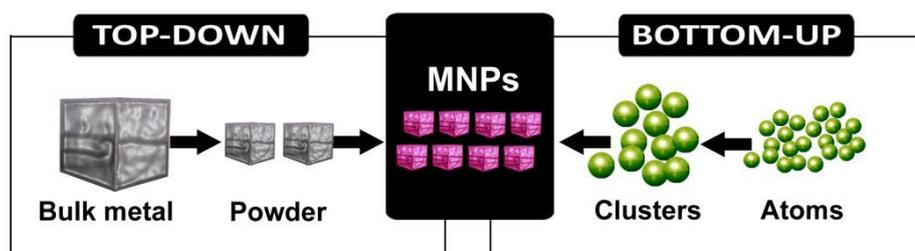


Figura 1.1 - Schema dei metodi di sintesi delle nano particelle; in particolare a sinistra Top-Down e a destra Bottom-Up<sup>5</sup>

Il vantaggio significativo dei metodi bottom-up riguarda la possibilità di controllare le strutture primarie delle nanoparticelle, come la dimensione, la forma e la composizione. Questo metodo generalmente coinvolge due processi in soluzione: la formazione di atomi di metallo al seguito della riduzione di ioni metallici o complessi dei metalli (nucleazione) e l'accrescimento delle nanoparticelle, causato all'aggregazione degli atomi di metallo. È necessario evitare la fase di coagulazione, nella quale le particelle, essendo instabili termodinamicamente, tendono ad aggregarsi per riformare il materiale bulk.

Una tipologia di nanomateriali, particolarmente interessante è rappresentata dalle nanosospensioni colloidali (nanosol). Si tratta di sistemi contenenti particelle insolubili aventi un diametro compreso tra 1 e 1000 nm disperse in un liquido, il solvente. Le

particelle colloidali sono caratterizzate da un rapporto area superficiale/volume molto maggiore rispetto al medesimo materiale bulk; per questo motivo la superficie influenza significativamente le proprietà del colloide stesso. La stabilità di un sistema colloidale viene valutata in base alla capacità delle particelle di rimanere sospese in soluzione, che è ostacolata da fenomeni di agglomerazione e sedimentazione, che sono favoriti dalla tendenza dei colloidi a ridurre l'energia superficiale. Esistono due metodi per ostacolare l'agglomerazione: la stabilizzazione elettrostatica e la stabilizzazione sterica. La prima si basa sulle forze elettrostatiche che agiscono fra le particelle colloidali, tra cui interazioni di van der Waals o le repulsioni elettrostatiche causate dalla sovrapposizione del doppio strato elettrico; la stabilizzazione sterica, invece, sfrutta l'ingombro sterico causato dall'adsorbimento di polimeri o macromolecole sulla superficie delle particelle disperse (Figura 1.2).

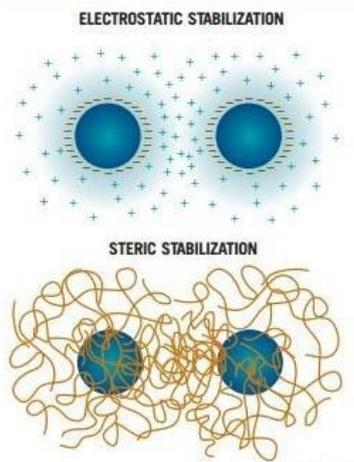


Figura 1.2 - Particelle stabilizzate elettrostaticamente e stericamente<sup>6</sup>

### 1.3 Microincapsulati

Con il termine di microincapsulazione si fa riferimento ad un processo in cui particelle di solido, gocce di liquido o gas vengono rivestite da un guscio esterno inerte, che li isola e li protegge dall'ambiente esterno. Come si può osservare dalla Figura 1.3, le dimensioni delle microcapsule possono andare da 100 nanometri a 1000 micrometri circa.

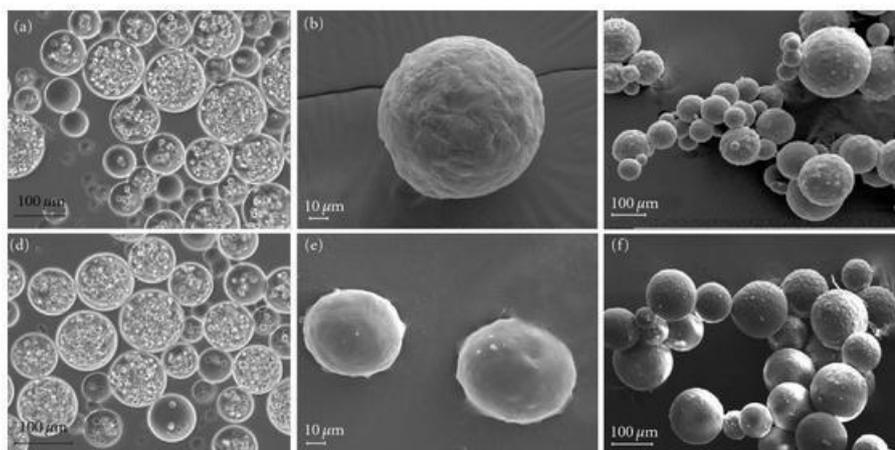


Figura 1.3 - Alcuni microincapsulati di diverse forme e dimensioni<sup>7</sup>

Il rilascio del contenuto della microcapsula avviene ad una certa velocità e in specifiche condizioni. La sostanza che viene incapsulata è definita come core material, agente attivo o fase interna. Il core può essere presente sotto qualsiasi forma: cristallina, amorfa, un'emulsione o microcapsule più piccole. La sostanza che incapsula è chiamata coating, membrana, fase esterna o matrice in base alla morfologia della microcapsula; in particolare la matrice può essere costituita da uno o più materiali. La fase di preparazione delle microcapsule è utilizzata come tecnica di ingegnerizzazione di nanosospensioni per l'ottenimento di granulati micrometrici in grado di reagire con un'alta reattività, grazie alla struttura nanometrica ottenuta per eterocoagulazione. I vantaggi dell'utilizzo in catalisi di granulati micrometrici rispetto alle nanosospensioni colloidali, riguardano la possibilità di separare facilmente il catalizzatore, la durata maggiore del catalizzatore, la riduzione dei problemi ambientali e la diminuzione dei costi dovuta all'utilizzo della catalisi eterogenea. Le applicazioni della microincapsulazione sono molteplici: innanzitutto possono garantire la protezione delle sostanze sensibili dall'ambiente esterno e mascherano le proprietà organolettiche delle sostanze, come il colore, il sapore e l'odore. Possono essere utilizzate anche per ottenere un rilascio controllato del farmaco e per maneggiare in maniera sicura materiali tossici.

#### 1.4 Tecniche di Produzione di Microincapsulati

La scelta del metodo di produzione più adatto deve tenere conto del tipo di agente attivo, della dimensione della particella richiesta, delle proprietà chimico-fisiche del materiale da rivestire e delle pareti della micro-capsula. Devono essere considerate, inoltre, la tipologia di applicazione a cui è destinato il prodotto, il meccanismo di azione

richiesto dalla applicazione (rilascio o controllo della fase attiva), la scala di produzione ed il costo. La composizione del materiale di rivestimento determina le proprietà funzionali delle microcapsule. La produzione di una microcapsula prevede, generalmente, la formazione di una parete sufficientemente spessa e protettiva del materiale che si vuole rivestire, assicurandosi l'assenza di perdite ed evitando la presenza di materiali indesiderati (impurezze). Le caratteristiche di un materiale di rivestimento ideale dovrebbero comprendere, inoltre:

- Buone proprietà reologiche ad alte concentrazioni e una buona lavorabilità durante l'incapsulamento;
- La capacità di disperdere o di emulsionare il materiale attivo e successivamente stabilizzare l'emulsione prodotta;
- L'assenza di reazioni con il materiale da incapsulare sia durante la lavorazione, che durante uno stoccaggio prolungato;
- L'abilità di isolare e mantenere il materiale attivo all'interno della struttura durante le fasi di lavorazione e di conservazione;
- Il rilascio del solvente e di altre sostanze usate durante il processo di incapsulazione mediante essiccazione o di estrazione del solvente.<sup>8,9</sup>

Le tecniche di incapsulamento principali, dette anche tecniche di granulazione, prevedono il passaggio della miscela liquida attraverso un ugello con formazione di uno spray (atomizzazione) e la successiva evaporazione del liquido che porta alla formazione di particelle sferiche di dimensioni micrometriche (granulazione). Queste tecniche vengono precedute dal prefisso "spray" e sono: spray-drying, spray-chilling, spray cooling e spray-freeze-drying.

### **1.4.1 Spray-Drying**

Il metodo più economico e largamente utilizzato per la produzione di incapsulati è lo spray-drying. Questa tipologia di preparazione viene comunemente eseguita sciogliendo, emulsionando o disperdendo il core material in una soluzione acquosa della matrice; successivamente viene eseguito un essiccamento istantaneo, spruzzando la miscela in una camera calda. L'evaporazione della fase liquida e la simultanea contrazione del solido verso l'interno della goccia porta alla formazione di particelle sferiche; in alcuni casi è possibile ottenere le particelle cave o spaccate a causa della veloce evaporazione del solvente (solitamente acqua). La fase di essiccazione degli spray-

dryer avviene atomizzando la miscela; in particolare la miscela ad alta pressione viene convogliata in un ugello o in una ruota centrifuga (atomizzatore rotante) e, mediante un flusso d'aria calda, vengono essiccate. Le particelle ottenute sfruttando un flusso d'aria in equicorrente rispetto all'atomizzazione sono più porose, mentre quelle preparate in controcorrente risultano meno porose. Le dimensioni delle gocce atomizzate dipendono dalla tensione superficiale, dalla viscosità del liquido e dalla velocità con cui escono dall'ugello. È possibile, inoltre, determinare il tempo di essiccamento e la dimensione finale dei granuli in base alle dimensioni delle gocce in uscita dall'ugello. Quest'ultimo, come si vede in Figura 1.4, può essere montato sia in alto per consentire lo spruzzo verso il basso, sia in basso per spruzzare verso l'alto; quest'ultima tipologia di atomizzazione permette di avere gocce più grandi a causa di un maggior tempo di residenza della goccia nella camera. I microincapsulati ottenuti con questa tecnica sono solubili in acqua e la velocità di ridiscioglimento dipende dalla porosità dei granulati formati.

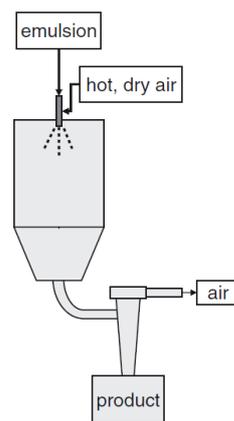


Figura 1.4 - Set-up di uno spray-dryer con flusso d'aria in equicorrente

Lo spray-drying presenta alcuni vantaggi tra cui la grande disponibilità di attrezzature, la possibilità di impiegare un vasto numero di matrici, la possibilità di avere una produzione su larga scala ed una buona efficienza. Gli svantaggi, invece, riguardano la produzione di particelle di dimensioni non uniformi e l'impossibilità di utilizzare sostanze sensibili al calore o molto volatili.<sup>10,11,12</sup>

#### 1.4.2 Spray-Chilling & Spray-Cooling

In questi metodi di preparazione dei microincapsulati, la miscela costituita dalla sostanza attiva e dalla matrice vengono atomizzate in una camera con un flusso d'aria fredda. Lo spray-chilling e lo spray-cooling non si basano sull'evaporazione dell'acqua,

al contrario dello spray-drying, ma sfruttano l'istantaneo raffreddamento del solvente che solidifica attraverso una transizione vetrosa. Nello spray-cooling, in particolare, la matrice è un olio vegetale o un suo derivato con una temperatura di fusione di 45-122°C; mentre nello spray-chilling, la matrice è tipicamente un olio vegetale frazionato o idrogenato avente una temperatura di fusione di 32-42°C. Questi due metodi sfruttano la solidificazione della matrice attorno al core; i microincapsulati ottenuti tramite queste due tecniche, infatti, sono insolubili in acqua per via del loro rivestimento di natura lipidica.<sup>13</sup>

### 1.4.3 Spray-Freeze-Drying

Un'ulteriore tecnica di incapsulamento è rappresentata dallo spray-freeze-drying, che prevede prima la dispersione dell'agente attivo e della matrice in acqua e successivamente l'atomizzazione tramite un ugello in una camera contenente azoto liquido, che congela le gocce di sospensione (Figura 1.5).

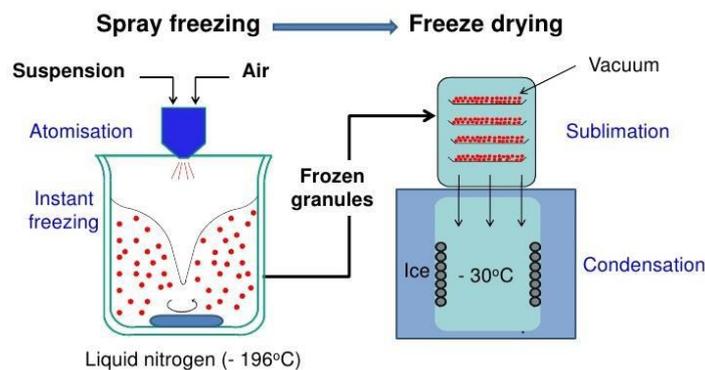


Figura 1.5 - Processo di spray-freeze-drying<sup>14</sup>

La fase di essiccamento sfrutta la sublimazione diretta (liofilizzazione) che opera a pressioni inferiori di 0.006 atm, che rappresenta la pressione caratteristica del punto triplo del diagramma di fase dell'acqua (Figura 1.6).

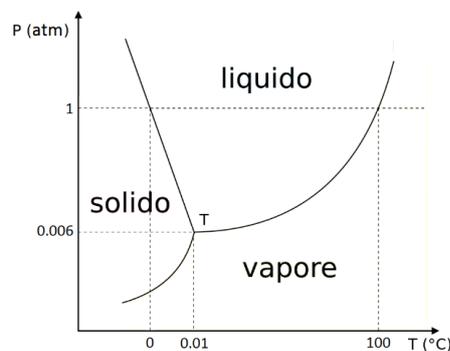


Figura 1.6 - Diagramma di fase dell'acqua

Gli svantaggi principali dello spray-freeze-drying riguardano la grossa quantità d'energia impiegata, il lungo tempo di processo e la formazione di una struttura porosa che mostra carenze nella protezione dell'attivo dall'ambiente esterno. Il vantaggio principale, invece, è rappresentato dalla possibilità di poter incapsulare sostanze molto sensibili al calore ed evitare trasferimenti di fase durante la granulazione che possono portare a fenomeni indesiderati tra cui segregazioni di fasi o agglomerazioni; inoltre questa tecnica è risultata essere la migliore per lavorare con i nanosol acquosi. Paragonato allo spray-drying, la liofilizzazione spray-freeze-drying è 30-50 volte più costosa, per cui il suo impiego è destinato ad applicazioni ad alto valore aggiunto; quindi viene utilizzata in settori tra cui il farmaceutico, il cosmetico, l'alimentare o il chimico.<sup>15</sup>

L'ossido di titanio e l'ossido di silice sono due fra i materiali più comuni impiegati in catalisi e possono facilmente essere dispersi in acqua; per questo motivo è possibile granularli con il metodo dello spray-freeze-drying con lo scopo di formare dei granulati di forma sferica costituiti da entrambi gli ossidi.

## 1.5 Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>)

Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è un ossido semiconduttore che si presenta in tre diverse strutture cristalline: brookite, anatase e rutilo (Figura 1.7); quest'ultime due sono le forme più diffuse in natura. La struttura del rutilo, che è la forma più comune, è costituita da atomi di titanio circondati ottaedricamente da sei atomi di ossigeno; l'anatasio ha struttura tetragonale più allungata rispetto a quella del rutilo; ed infine la brookite ha struttura ortorombica. Si è deciso di utilizzare l'anatasio perché è stata ritenuta la migliore per questa applicazione, in lavori precedentemente svolti.<sup>16,17</sup>

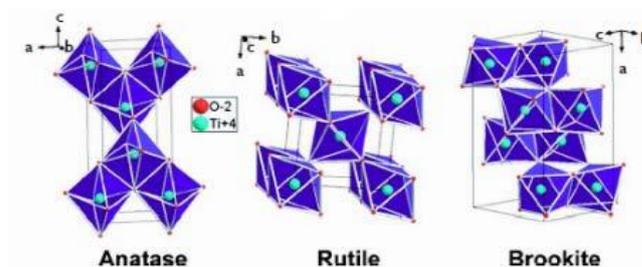


Figura 1.7 - Strutture del biossido di titanio: anatase, rutilo e brookite<sup>18</sup>

## 1.6 La silice (SiO<sub>2</sub>)

Il materiale ideale per il rivestimento o l'incapsulamento di nanoparticelle chimicamente o termicamente instabili è la silice (SiO<sub>2</sub>).<sup>19,20</sup> Si tratta di un materiale inerte interessante per la sua biocompatibilità<sup>21</sup>, la sua bassa tossicità<sup>22</sup>, e la capacità di polimerizzare con la formazione di legami silanologici alla base dei rivestimenti nanostrutturati mesoporosi<sup>23</sup>. In questo lavoro è stata utilizzata una nanosospensione colloidale di silice, costituita da particelle disperse in una fase liquida acquosa aventi, come unità terminali, dei gruppi idrossilici -OH. Questo rende la silice colloidale molto idrofila ed in grado di formare numerosi ponti idrogeno (Figura 1.8).

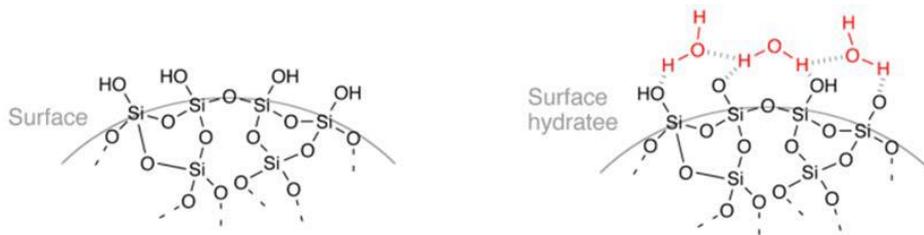


Figura 1.8 - Particelle di silice colloidale<sup>24</sup>

La silice colloidale è in grado di formare dei rivestimenti idrofili e facilmente funzionalizzabili per molecole che hanno lo scopo di aumentare ulteriormente la dispersibilità o di trasferire peculiari proprietà al sistema.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/area/key-enabling-technologies>
- <sup>2</sup> [www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1282](http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1282)
- <sup>3</sup> Jun, Y.; Lee, J.; Choi, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14795.
- <sup>4</sup> A. L. Costa, G. Baldi, *introduzione de Le Innovazioni del prossimo futuro: “Tecnologie Prioritarie per l'Industria Italiana” - AIRI IX Edizione Gennaio 2016, Agra Editrice, 2015.*
- <sup>5</sup> B. Domènech, J. Bastos-Arrieta, A. Alonso, J. Macanás, M. Muñoz, D.N. Muraviev, “Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials”, *InTech*, **2012**.
- <sup>6</sup> *Physical Stability of Disperse System, Technical Brief Vol 1, Particle Science, 2009.*
- <sup>7</sup> Je. Mumaw et al., *Int. J. of Biomat.*, ID 861794 **2012**
- <sup>8</sup> A. Poshdari, A. Kuna, *J. Res. ANGRAU*, *38*, 86, **2010**.
- <sup>9</sup> P. Texeira da Silva et al, *Ciência Rural, Santa Maria*, *44*, 1304, **2014**.
- <sup>10</sup> N.J. Zuidam, E. Shimoni, “Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing”, Springer, **2010**.
- <sup>11</sup> P. Texeira da Silva et al, *Ciência Rural, Santa Maria*, *44*, 1304, **2014**.
- <sup>12</sup> S.J. Risch, “Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients”, American Chemical Society, **1995**.
- <sup>13</sup> C.G. Biliaderis, T.J. Maurice, J.R. Vose, *J. Food Sci.*, *45*, 1669, **1980**.
- <sup>14</sup> [www.slideshare.net/KentRundgren/freeze-granulation-of-nanomaterials](http://www.slideshare.net/KentRundgren/freeze-granulation-of-nanomaterials)
- <sup>15</sup> N.J. Zuidam, E. Shimoni, Springer, **2010**.
- <sup>16</sup> C. Landini “Sistemi a base di Pt/ossido di grafene per la riduzione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA **2014-2015**, Università degli studi di Bologna
- <sup>17</sup> M. Bonoli “Ingegnerizzazione di materiali nanostrutturati fotocataliticamente attivi” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA **2015-2016**, Università degli studi di Bologna
- <sup>18</sup> M. Scatizza, “Sintesi e Caratterizzazione di Film Nanoparticellari di Biossido di Titanio Drogato con Vanadio”, **2014**.
- <sup>19</sup> J.H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, *Nat. Mater.*, *8*, 331, **2009**.

---

<sup>20</sup> C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359, 710, **1992**.

<sup>21</sup> [en.wikipedia.org/wiki/Colloidal\\_silica](http://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal_silica)

<sup>22</sup> C.G. Biliaderis, T.J. Maurice, J.R. Vose, *J. Food Sci.*, 45, 1669, **1980**.

<sup>23</sup> B. Zanoni, C. Peri, D. Bruno, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 28, 314, **1995**.

<sup>24</sup> [it.wikipedia.org/wiki/Silice\\_colloidale](http://it.wikipedia.org/wiki/Silice_colloidale)

## CAPITOLO 2

### 2.1 Ossido di grafene

Il carbonio fa parte degli elementi maggiormente diffusi, insieme ad ossigeno, silicio ed idrogeno e costituisce numerosi composti eterogenei, in quanto la sua configurazione elettronica gli consente di potersi legare a diversi atomi mediante la formazione di legami singoli, doppi e tripli. Sulla base di come si legano gli atomi di carbonio, si possono formare diverse tipologie di strutture diverse, chiamate forme allotropiche (Figura 2.1).

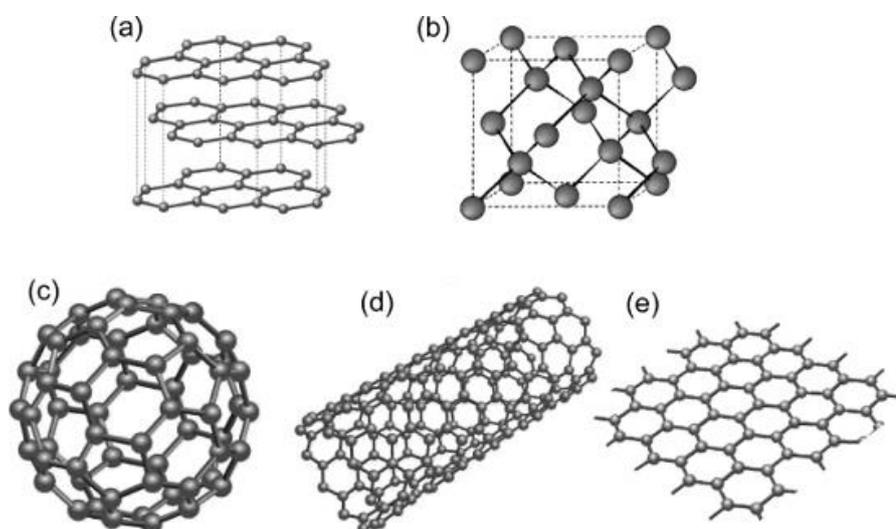


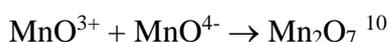
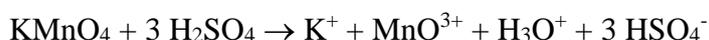
Figura 2.1 - Forme allotropiche del carbonio: (a) grafite, (b) diamante, (c) fullerene (d) nanotubi, (e) grafene<sup>1</sup>

Le forme allotropiche maggiormente conosciute sono la grafite ed il diamante. La grafite rappresenta una delle strutture tridimensionali del carbonio dato che è costituita da tanti fogli di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  impilati l'uno sull'altro; quest'ultimi interagiscono tra loro tramite interazioni di Van der Waals.<sup>2</sup> Il diamante, invece, presenta una struttura tridimensionale di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^3$ , organizzati in un cristallo cubico. Le altre forme allotropiche del carbonio sono costituite da atomi di carbonio che hanno ibridizzazione  $sp^2$ , come il fullerene con una struttura zero-dimensionale, i nanotubi che sono monodimensionali ed il grafene che è bidimensionale. Il grafene e i suoi derivati sono stati studiati negli ultimi anni per applicazioni in elettronica, film conduttivi, compositi polimerici, sensori, transistor ad effetto di campo (FET), applicazioni biomediche ed in catalisi.<sup>3</sup>

Uno dei principali derivati del grafene è la sua forma ossidata: l'ossido di grafene (GO). Questo composto possiede un elevato numero di funzionalità a base di ossigeno sulla sua superficie; in particolare, sul piano basale sono presenti gruppi epossidici, eterei ed alcolici ed invece i bordi sono costituiti da gruppi carbonili e carbossilici. La formazione di queste funzionalità comporta la variazione di ibridizzazione degli atomi di carbonio da  $sp^2$  a  $sp^3$ . La riduzione del grafene porta alla formazione dell'ossido di grafene ridotto (rGO), il quale recupera in parte il network di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  perdendo parte delle funzionalità del GO. Per questi motivi l'rGO possiede proprietà intermedie tra quelle del grafene e quelle del GO. La riduzione del grafene può avvenire sia in fase liquida<sup>4,5,6</sup> che in fase gas<sup>7</sup> secondo diverse tecniche: termiche<sup>8</sup>, elettrochimiche<sup>9</sup> e chimiche. In base al grado di ossidazione di questo materiale sono state riscontrate caratteristiche diverse, che permettono ai materiali grafenici di essere sfruttati in numerose applicazioni.

### 2.1.1 Sintesi dell'ossido di grafene

Nel 1859, il chimico britannico Brodie, scoprì un nuovo materiale con un elevato contenuto di ossigeno mentre stava studiando le proprietà e la struttura della grafite. Durante il suo esperimento impiegò come reagenti  $KClO_3$  ed  $HNO_3$  ed ottenne un materiale che si disperdeva facilmente in acqua pura e basica ma non in ambiente acido, a cui diede il nome di Graphon. Questo materiale è il primo esempio di grafite ossidata. Quarant'anni dopo Staudenmayer migliorò la tecnica perché, invece di sfruttare una singola addizione di clorato, pensò di dividere la quantità di questo composto in aliquote. Attualmente il metodo più utilizzato per l'ossidazione della grafite è quello di Hummers e Offeman, poiché con questa procedura è possibile regolare il grado di ossidazione dell'ossido della grafite. Secondo quest'ultima metodologia di sintesi, viene inizialmente preparata una soluzione di grafite,  $NaNO_3$  e  $H_2SO_4$ , che viene mantenuta in un bagno di ghiaccio, per permettere agli ioni  $Na^+$  e  $NO_3^-$  di intercalarsi tra i piani di grafene; in questo modo si dà inizio all'esfoliazione della grafite. Successivamente, per ossidare la grafite, viene aggiunto lentamente il  $KMnO_4$ , provocando un incremento di temperatura fino a  $20^\circ C$ . La reazione tra  $KMnO_4$  e  $H_2SO_4$  porta alla formazione di  $Mn_2O_7$ , che costituisce la specie attiva nel processo di ossidazione:



Terminata l'aggiunta di  $\text{KMnO}_4$ , viene rimosso il bagno di ghiaccio e la soluzione viene lasciata a riposo per 30 minuti, notando un aumento della temperatura fino a  $35^\circ\text{C}$ . Alla soluzione viene aggiunta molto lentamente acqua e si mantiene il tutto a riposo per 15 minuti, notando un ulteriore incremento della temperatura fino a  $98^\circ\text{C}$ . Successivamente, la soluzione viene diluita con l'utilizzo di acqua calda e viene aggiunto  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Infine si filtra la soluzione eseguendo tre lavaggi con acqua calda.<sup>11</sup>

Durante il corso degli anni sono state apportate delle modifiche al metodo di Hummers: ad esempio, utilizzando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al posto di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , anche se risulta meno efficace.<sup>12</sup> L'ossidazione della grafite riduce significativamente le interazioni tra i vari strati: la distanza tra quest'ultimi aumenta permettendo una più facile esfoliazione siccome sul piano si creano delle cariche Coulombiane negative dovute alla formazione di gruppi funzionali. Durante questo processo, inoltre, è stata osservata la perdita di planarità causata dal cambio di ibridazione.<sup>13</sup> In seguito alla formazione dell'ossido di grafite, si procede all'esfoliazione per sonicazione ottenendo l'ossido di grafene (Figura 2.2). Le proprietà e la struttura dell'ossido di grafene dipendono principalmente dal processo di purificazione, dal tipo di grafite e dal metodo di ossidazione.<sup>10</sup>

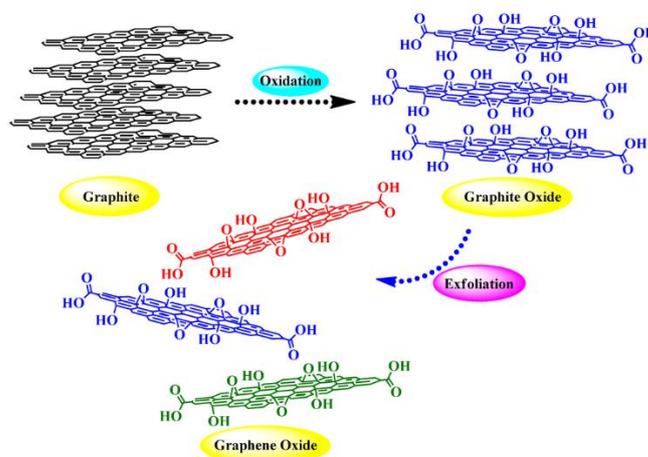


Figura 2.2 - Sintesi dell'ossido di grafene dalla grafite<sup>14</sup>

## 2.1.2 Struttura dell'ossido di grafene

La reale struttura dell'ossido di grafene non è ancora completamente nota perché si tratta di un materiale molto complesso. La struttura di questo materiale può variare da campione a campione a causa del suo carattere amorfo e della sua composizione atomica non stechiometrica. Bisogna considerare, inoltre, che ad oggi non esistono tecniche analitiche precise per caratterizzare il GO, aggiungendo difficoltà nella comprensione della sua struttura. In letteratura sono presenti dei modelli strutturali utilizzati dalla

comunità scientifica per definire questo materiale. Il primo modello riportato è quello di Hofmann e Holst, il quale è costituito da gruppi epossidici lungo il piano aventi formula molecolare C<sub>2</sub>O (Figura 2.3).<sup>10</sup>

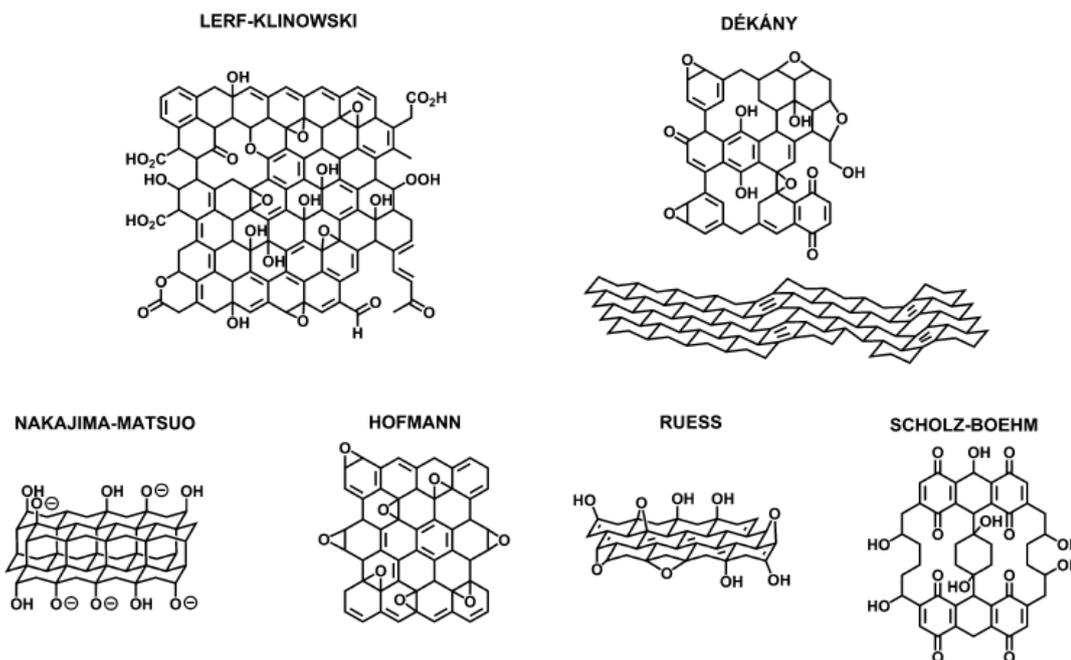


Figura 2.3 - Principali strutture dell'ossido di grafene<sup>10</sup>

Nel 1946, Ruess propose una nuova struttura che incorporava i gruppi idrossilici nel piano basale, i quali rappresentavano il contenuto di idrogeno nel GO. Il modello di Ruess assume che ci sia una unità ripetitiva nella quale i cicloesani contengono gruppi epossidici ed idrossilici a intervalli regolari formando così un reticolo ordinato e variando l'ibridazione degli atomi di carbonio da sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup>.<sup>10</sup> Nel 1969, Scholz-Boehm suggerirono un modello completamente diverso dove eliminarono i gruppi epossidici per introdurre delle specie chinoidali sul piano basale.<sup>15</sup> Attualmente il modello strutturale più utilizzato è quello di Lerf e Klinowski che hanno fondato le loro ipotesi, non su un reticolo, ma su una struttura amorfa e non stechiometrica (Figura 2.3)<sup>16</sup>. In particolare, hanno supposto che l'ossido di grafene si possa considerare come fogli di grafene aventi dei gruppi funzionali contenenti ossigeno sia nei piani basali, come ossidrili, epossidi, eteri, sia nel bordo dei fogli dove vi sono dei gruppi carbonilici e carbossilici.<sup>13</sup> La formazione di questi fogli di ossido di grafene si può giustificare mediante la presenza di legami ad idrogeno fra i gruppi idrossilici ed i gruppi epossidici.<sup>10</sup>

L'ossido di grafene è molto affine a numerosi solventi grazie alla presenza dei gruppi funzionali.<sup>17</sup> In base al tipo di solvente e al numero di gruppi funzionali presenti sulla

superficie, il GO possiede diversi gradi di dispersione; ad esempio, in acqua il GO è fortemente idrofilo in quanto questo solvente si va ad intercalare tra i vari strati del GO, formando dei legami ad idrogeno con i gruppi epossidici ed idrossilici e favorendo il mantenimento della struttura impilata dell'ossido di grafene (Figura 2.4).

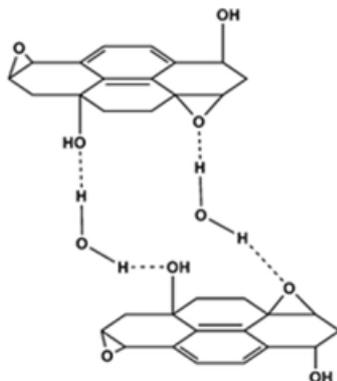


Figura 2.4 - Legami ad idrogeno che si creano tra i gruppi eterei e l'acqua intercalata<sup>65</sup>

Anche se il modello di Lerf e Klinowski è quello attualmente più accreditato, vi sono ricercatori che propongono lievi modifiche; ad esempio, è stata studiata la struttura del GO tramite  $^{13}\text{C}$  NMR e sono state osservate piccole modifiche della struttura proposta da Lerf-Klinowski. In particolare, la variazione proposta da Gao ed altri<sup>18</sup>, ipotizza che sui bordi dei fogli di GO siano presenti sia l'anidride 2-idrossinaftalica sia gli 1,3-diidrossixantoni, e che si trovino anche lattoni con anelli a 5, 6 atomi (Figura 2.5).

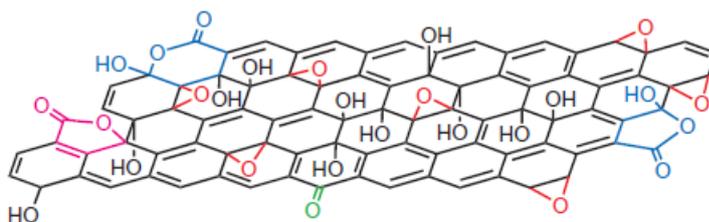


Figura 2.5 - Struttura del GO secondo Gao ed altri<sup>18</sup>

In letteratura è possibile osservare diversi gradi di ossidazione del GO che possono essere attribuiti alla diversità dei materiali di partenza, tra cui la fonte di grafite; oppure possono essere dovuti dal metodo di ossidazione che può provocare variazioni consistenti alla struttura ed alle proprietà del GO. È stato, inoltre, dimostrato mediante alcuni esperimenti che l'ossidazione parziale è favorita rispetto all'ossidazione totale.<sup>19</sup>

La struttura del grafene e dei suoi derivati, tra cui il GO e l'rGO, presentano difetti di vario tipo: puntuali e superficiali. I difetti puntuali nei composti grafenici sono le vacanze (Figura 2.6) e le impurezze di tipo strutturale o interstiziale. La presenza di questa

tipologia di difetti influenza i livelli energetici portando alla formazione di siti preferenziali per l'adsorbimento di molecole. Le vacanze sono presenti principalmente nel rGO anche se si possono trovare nel GO e nel grafene; le impurezze, invece, sono presenti sia nel GO che nel rGO perché derivano dagli agenti utilizzati durante la sua produzione.<sup>20</sup>

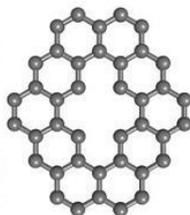


Figura 2.6 - Tipica di vacanza nella struttura del grafene e dei suoi derivati.<sup>21</sup>

I difetti superficiali sono imperfezioni regolarmente ripetute, cioè cluster di difetti 5-7-7-5 e 5-8-5 (Figura 2.7). I primi sono molto frequenti nei composti policiclici aromatici del carbonio e prendono il nome di Stone-Wales; si tratta di zone che hanno una media di 6 atomi di carbonio per ogni anello, che sono suddivisi in due pentagoni e due eptagoni in contatto tra di loro. I difetti 5-8-5 si verificano con la medesima frequenza e sono caratterizzati dal contatto tra due pentagoni ed un ottagonolo. Questa tipologia di difetti si trova sia nel grafene di sintesi che nel rGO; mentre è presente in minori quantità nel grafene grafittico e nel GO.<sup>20</sup>

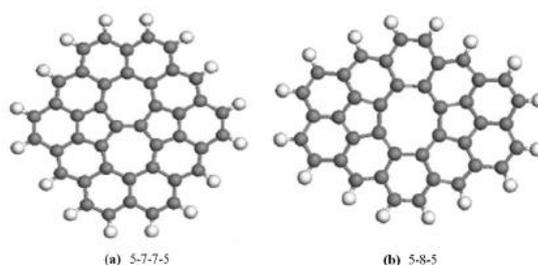


Figura 2.7 - Difetti nel grafene e nei suoi derivati<sup>22</sup>

Un metodo utile per ridurre la presenza di difetti si basa su dei trattamenti termici ad alte temperature (superiori di 1300°C) per un tempo sufficiente (in genere 5 ore).<sup>23</sup>

## 2.2 Proprietà dell'ossido di grafene

### 2.2.1 Proprietà elettroniche

Le proprietà elettroniche del grafene ossido dipendono fortemente dal suo grado di ossidazione. All'aumentare delle funzionalità, aumenta il numero di atomi di carbonio

ibridizzati  $sp^3$  e, di conseguenza, diminuisce la conducibilità del materiale. La mancanza di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  è responsabile delle proprietà isolanti del GO, il quale presenta una resistenza superficiale ( $R_s$ ) pari a  $1012 \Omega \text{ sq}^{-1}$ <sup>24</sup> ed una conducibilità pari a  $0.0206 \pm 0.002 \text{ S/m}^{25}$ . Il grafene, invece, è formato da atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  e per questo è un semiconduttore con band gap nullo<sup>24</sup>; in particolare la sua struttura elettronica al livello di Fermi, presenta le bande  $\pi$  piene e le bande  $\pi^*$  vuote, che si incontrano in punti ben definiti della sua struttura. Si osservano (Figura 2.8), infatti, sei punti dove c'è continuità tra la banda di valenza e la banda di conduzione; questo motiva il comportamento semimetallico del grafene.

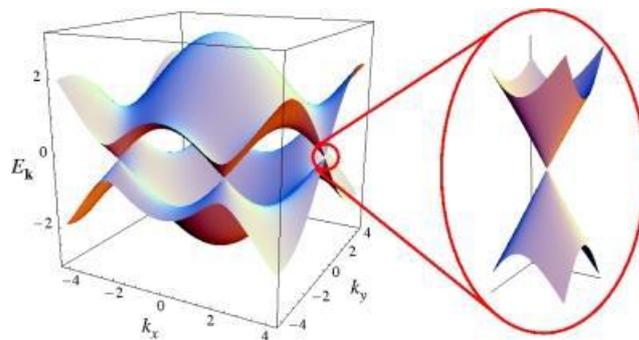


Figura 2.8 - Struttura elettronica del grafene.<sup>26</sup>

La riduzione dell'ossido di grafene ad ossido di grafene ridotto (rGO) serve per recuperare in parte la conducibilità del grafene in quanto viene ristabilito parzialmente il network di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$ . Il GO è un materiale molto interessante nel campo dell'elettronica dato che, in base al grado di ossidazione, può avere un comportamento da conduttore, da semiconduttore o da isolante.<sup>10</sup> L'andamento della conducibilità dei materiali grafenici è stato spiegato tramite studi di spettroscopia fotoelettronica UV(UPS), i quali hanno dimostrato che, all'aumentare del rapporto C:O, aumenta linearmente la mobilità degli elettroni.<sup>27</sup> Infine, studi teorici ipotizzano che il monostrato di grafene potrebbe avere un comportamento da superconduttore, ma non sono presenti riscontri sperimentali.<sup>28</sup>

## 2.2.2 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dell'ossido di grafene sono simili a quelle dei comuni materiali metallici e risultano inferiori rispetto a quelle del grafene, il cui modulo di Young è pari a  $2,4 \pm 0,4 \text{ TPa}$ <sup>29</sup>. Il modulo di Young del GO monostrato, invece, è pari a  $207 \pm 23,4 \text{ GPa}$ <sup>30</sup>, che è paragonabile al modulo di Young del titanio (195 GPa), del nickel (214 GPa) e del tungsteno (400 GPa). Le proprietà meccaniche del GO

diminuiscono all'aumentare del numero di fogli a causa dei legami di Van der Waals e i ponti a idrogeno che si formano tra i fogli. È possibile migliorare le prestazioni meccaniche del GO mediante processi di cross-linking tra i vari fogli di grafene tramite ioni bivalenti<sup>31</sup> e poliallilammine.<sup>32</sup>

### 2.2.3 Proprietà ottiche

Studi riguardanti la fotoluminescenza hanno dimostrato che il GO presenta proprietà ottiche uniche in un range di lunghezze d'onda che vanno dal vicino UV fino al vicino infrarosso.<sup>33</sup> La fotoluminescenza ha origine dalla ricombinazione della coppia elettrone-lacuna e deriva dalla copresenza di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$ , circondate da regioni in cui sono presenti atomi di carbonio ibridizzati  $sp^3$ .<sup>24</sup> Questa proprietà appare utile per applicazioni nel campo dei biosensori, fluorescenza ed optoelettronica.<sup>34,35</sup>

## 2.3 Applicazioni

I materiali a base di GO o rGO possiedono un elevato rapporto superficie-volume, un elevato numero di gruppi funzionali a base di ossigeno che gli conferiscono un'elevata disperdibilità sia in acqua che nei solventi organici, una moderata conducibilità che dipende dal grado di riduzione ed un'alta stabilità chimica. Per questi motivi le principali applicazioni dei materiali grafenici in chimica si trovano in elettrochimica ed in catalisi eterogenea.

### 2.3.1 Elettrocatalisi

Una della più importanti applicazioni dei materiali a base di GO è l'elettrocatalisi. Gli elettrodi a base di rGO mostrano una velocità al trasferimento di elettroni molto elevata nelle reazioni di riduzione dell'ossigeno<sup>24</sup>; infatti, è stato osservato che gli elettrodi a base di rGO esibiscono una buona attività elettrocatalitica nell'ossidazione di  $H_2O_2$  e del  $\beta$ -nicotinammide adenina dinucleotide (NADH).<sup>36</sup> Il GO può anche fungere da supporto per la deposizione di nanoparticelle di metalli preziosi con lo scopo di aumentare l'attività elettrocatalitica nelle celle a combustibile.<sup>37</sup> Infine sono stati supportati dei metalli nobili sul GO (Au/GO<sup>38</sup>, Pt/GO<sup>39</sup>, Pd/GO<sup>40</sup>, PtNi/GO<sup>41</sup>); i nanocatalizzatori ottenuti sono stati impiegati nella fabbricazione di elettrodi per la rivelazione sensibile e selettiva di determinate specie chimiche grazie alle loro ottime proprietà catalitiche.

### 2.3.2 Catalisi eterogenea

I materiali grafenici (grafene, GO e rGO) trovano impiego anche nel campo della catalisi eterogenea sia come catalizzatori (carbocatalisi) grazie ai numerosi gruppi funzionali che permettono alle molecole di reagire sulla loro superficie; sia come supporti di specie attive in quanto possiedono un'elevata area superficiale che conferisce al catalizzatore una buona stabilità termica.

#### *Carbocatalisi*

Il GO presenta un elevato numero di funzionalità e una buona dispersione nei solventi; per questo viene ampiamente utilizzato nelle reazioni di ossidazione, coupling ed acido/base.<sup>13</sup> Nel caso dell'ossidazione il problema principale risulta comprendere la natura del sito attivo che promuove la reazione. Un gruppo di ricercatori, tra cui Bielawski, hanno riportato l'uso del GO nella reazione di ossidazione dell'alcol benzilico ad aldeide benzilica; si è notato che si ottenevano conversioni superiori al 90% e solo in certe condizioni è stata osservata l'ossidazione consecutiva ad acido benzoico.<sup>42</sup> Uno dei problemi associati alla carbocatalisi riguarda una possibile alterazione o influenza dell'attività intrinseca del catalizzatore da parte di materiali amorfi e di particelle metalliche presenti sulla superficie del GO. Per eliminare tali impurezze il GO deve subire trattamenti basici, seguiti poi da trattamenti acidi al fine di neutralizzare e ripristinare i gruppi carbossilici. Infine, mediante filtrazione, il GO viene separato dai detriti e dalle impurezze metalliche (Figura 2.9).<sup>43</sup>

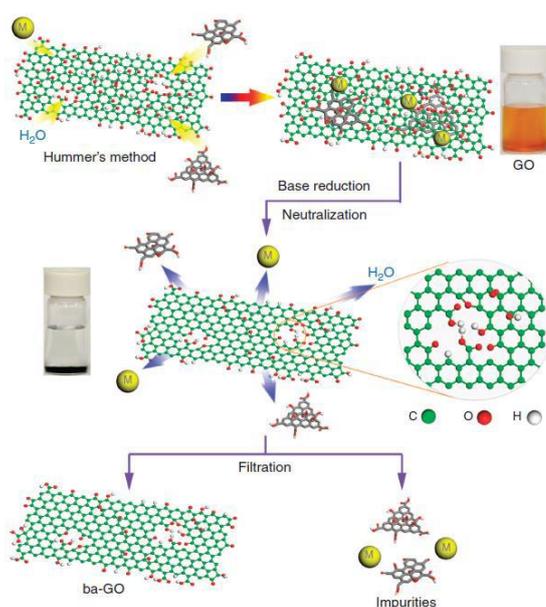


Figura 2.9 - Trattamento di purificazione del GO.<sup>44</sup>

Con lo scopo di comprendere l'influenza del trattamento di purificazione del GO sulla sua attività catalitica, Loh ed altri hanno studiato come reazione modello il coupling ossidativo delle ammine primarie ad immine, che richiede la presenza di metalli preziosi come catalizzatori. Successivamente alla purificazione, è stato osservato un aumento della attività catalitica attribuibile ad un effetto sinergico tra gli acidi carbossilici e gli elettroni spaiati nei bordi dei difetti; quest'ultimi permettono di attrarre l'O<sub>2</sub> e le ammine facilitando gli arrangiamenti intermolecolari.

La capacità del GO di ridurre il suo contenuto di ossigeno per trasformarsi in rGO e poi di riossidersi, è alla base di un ciclo catalitico nel quale il GO ha la possibilità di trasferire una certa percentuale di ossigeno dal foglio ad un substrato organico o all'idrogeno formando un prodotto ossidato o acqua (Figura 2.10). Successivamente l'rGO può ossidarsi con O<sub>2</sub> ad alta temperatura o con l'utilizzo di un altro reagente ossidante; in questo modo si dà origine ad un ciclo tra i due tipi GO, uno con un contenuto di ossigeno superiore e l'altro con tenore di ossigeno inferiore. L'assorbimento ed il rilascio di ossigeno dal GO è stato proposto sia per la deidrogenazione ossidativa con O<sub>2</sub> a 400°C da isobutano ad isobutene che per l'ossidazione di S<sup>2-</sup> nelle acque.<sup>45</sup>

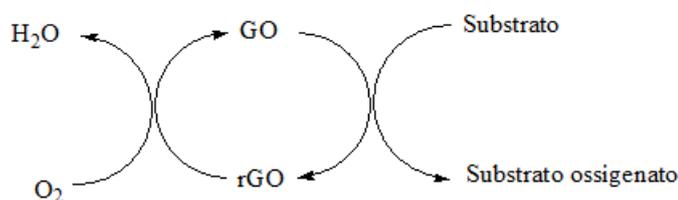


Figura 2.10 - Meccanismo di ossidazione semplificato dove il GO agisce da mediatore tra l'ossigeno ed il substrato

Negli ultimi anni, sono stati sviluppati sistemi a base di GO per le reazioni acido/base sfruttando i suoi gruppi funzionali: i gruppi carbossilici come siti acidi ed i gruppi aminici come basi. I vantaggi legati alla preparazione di catalizzatori eterogenei a base di GO sono correlati con l'assenza di metalli di transizione, la sostenibilità delle sorgenti di carbone, l'alta area superficiale e l'accessibilità dei siti attivi.<sup>13</sup>

### 2.3.3 Supporti per catalizzatori eterogenei

Un'ulteriore applicazione del GO nel campo della catalisi eterogenea consiste nel suo utilizzo come supporto di metalli, ossidi o complessi. La deposizione di un atomo metallico su un foglio di materiali grafenici porta alla formazione di interazioni, che in base al tipo di atomo ed al tipo di sito dove avviene l'adsorbimento, saranno a diversa intensità. L'adsorbimento di questi atomi può avvenire su tre diversi siti:

- Hollow (H), al centro dell'esagono;
- Bridge (B), al centro di un legame C-C;
- Top (T), direttamente su di un atomo di carbonio.

L'adsorbimento sui siti H è favorito dai metalli aventi l'orbitale d parzialmente vuoto come Sc, Ti, V, Fe; invece i siti B e T sono favoriti dai metalli aventi l'orbitale d pieno o quasi come Pd, Pt, Cu. All'aumentare del riempimento degli orbitali d del metallo, quest'ultimo andrà ad occupare siti dove è presente una minore densità elettronica, in modo che l'energia di adsorbimento si riduca e, di conseguenza, si modifichi il tipo di interazione. Per i metalli Au, Ag, Cu è stato osservato solo il fisisorbimento mentre per Ni, Co, Pt e Pd si ha un chemisorbimento e quindi la formazione di un legame covalente vero e proprio.<sup>46</sup> Tuttavia, i metalli possono formare legami covalenti con il GO attraverso il coordinamento assiale del centro metallico con i gruppi funzionali del GO.<sup>47</sup>

In letteratura sono presenti numerosi studi riguardanti l'utilizzo del GO come supporto; in particolare Bai ed altri hanno studiato la reazione di coupling di Suzuki-Miyaura, che solitamente viene eseguita in fase omogenea utilizzando un complesso di Pd, immobilizzando il complesso 0.5% Pd(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sul GO. I catalizzatori così preparati raggiungono delle rese superiori al 99% anche a basse temperature (80-100°C) e con tempi di reazione di 30 minuti. I vantaggi principali di questo catalizzatore sono il suo facile recupero e riutilizzo; infatti è possibile riutilizzarlo per sei cicli consecutivi senza notare riduzioni in termini di resa.<sup>48</sup> Wang ed altri hanno investigato le proprietà catalitiche di sistemi a base di metalli (Ni, Cu, Rh, Ru, Pd e Pt) supportati su rGO per l'idrolisi e l'idrogenazione di cellulosa e cellobiosio a sorbitolo (Figura 2.11).<sup>49</sup> Le prove sono state condotte a 50 bar di H<sub>2</sub>, 190°C e 3h di reazione. Il catalizzatore che ha mostrato attività migliore è stato il 5%Pt/rGO perché ha raggiunto rese in sorbitolo pari al 95%. Successivamente, per confrontare questo catalizzatore, sono stati preparati dei catalizzatori di Pt supportato su altri materiali carboniosi e su SiO<sub>2</sub>; le prestazioni migliori sono state riscontrate sempre con Pt/rGO. La migliore attività del Pt/rGO è stata giustificata dalla capacità del supporto di stabilizzare le particelle di piccole dimensioni di Pt (3.6 nm), evitando la loro aggregazione.

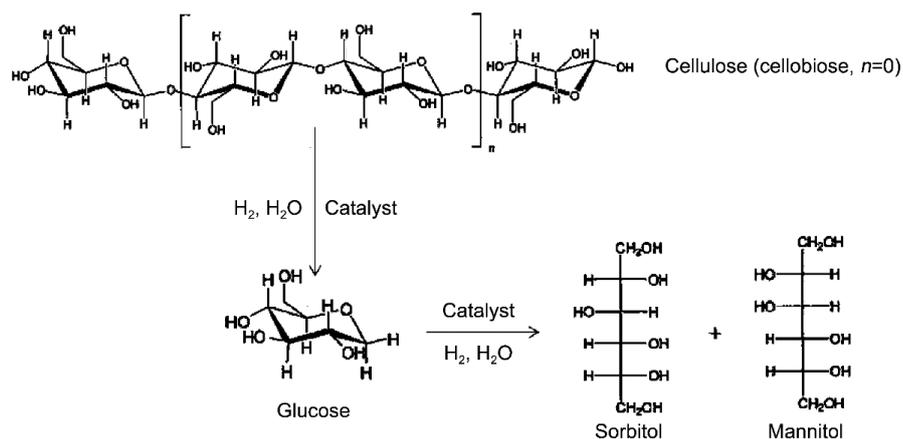


Figura 2.11 - Rappresentazione della conversione catalitica di cellulosa e cellobiosio a sorbitolo e mannitolo.<sup>49</sup>

Un altro studio, condotto da Shao ed altri, ha previsto la preparazione di un catalizzatore al 2% di Au nanoparticellare supportato su GO per l'idrogenazione a basse temperature di fenilacetilene a stirene. Le proprietà catalitiche di questo sistema sono state studiate in un intervallo di temperature comprese tra i 40 ed i 100°C e il tempo di reazione è stato mantenuto pari a 2h. Il catalizzatore ha mostrato rese superiori al 98% per temperature comprese tra i 60°C ed i 100°C; inoltre è stata studiata l'influenza del supporto utilizzando nanotubi di carbonio al posto del GO e la resa è subito diminuita a valori compresi tra il 67% ed l'85% nelle medesime condizioni. I risultati ottenuti sono stati giustificati considerando che il supporto a base di GO conferisce al metallo stabilità termica durante la reazione ed una maggiore dispersione a causa della sua alta area superficiale.<sup>50</sup> Infine, Sun ed altri hanno sviluppato un catalizzatore di Pt nanoparticellare supportato su materiali carboniosi come rGO, carbone e nanotubi di carbonio per l'idrogenazione selettiva dell'aldeide cinnammica ad alcol cinnammico. Si è notato che il catalizzatore Pt-rGO raggiunge i migliori risultati catalitici lavorando a 40°C con 20 bar di  $H_2$  per 2.5h (conversione dell'aldeide pari al 90% e selettività nell'alcol pari al 70%). Il catalizzatore a base di rGO è maggiormente attivo perché oltre ad avere meno gruppi contenenti ossigeno, possiede una morfologia 2D più accessibile dal substrato.<sup>51</sup>

L'ossido di grafene viene utilizzato per diverse applicazioni; la sua versatilità, il basso costo e la sua sostenibilità dal punto di vista ambientale rendono questo materiale molto interessante. Tuttavia, devono essere sviluppati sia metodi di caratterizzazione utili per identificare la sua struttura in maniera più accurata sia vie di sintesi che portino alla formazione di prodotti abbastanza omogenei.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> [http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze\\_naturali/chimicagrafene.html](http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze_naturali/chimicagrafene.html), visitato 2017
- <sup>2</sup> W. Neil, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage Learning Emea, **1976**.
- <sup>3</sup> A.M. Dimiev, J.M. Tour, *ACS Nano*, **2014**, 8, 3060-3068.
- <sup>4</sup> S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>5</sup> H. J. Shin, K. K. Sim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1987-1992.
- <sup>6</sup> G. X. Wang, J. Yang, J. Park, X.L. Gou, B. Wang, H. Liu, J.J. Yao, *Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8192-8195.
- <sup>7</sup> C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.*, 2007, 7, 3499-3503.
- <sup>8</sup> D. Yang, A. Vewlamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice, *Carbon*, 2009, 47, 145-152.
- <sup>9</sup> Z.J. Wang, X.Z. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H.J. Zhang, *Phys. Chem C*, **2009**, 113, 14071-14075.
- <sup>10</sup> D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228-240.
- <sup>11</sup> W.S. Hummers, Jr., R.E. Offeman, 1958, *Contribution from the Baroid Division, National Lead Company*.
- <sup>12</sup> D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4806-4814.
- <sup>13</sup> S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 6179-6212.
- <sup>14</sup> B. Garg, T. Bisht, Y. Ling, *Molecules*, 2014, 19, 14582-14614.
- <sup>15</sup> W. Scholz, H.P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 369, 327-340.
- <sup>16</sup> A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4477-4482
- <sup>17</sup> A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 857-862.
- <sup>18</sup> W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci and P.M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 403-408.
- <sup>19</sup> D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10967-10701.
- <sup>20</sup> V. Singh, *Progress in Materials Science*, **2011**, 56, 1178-1271.

- 
- <sup>21</sup> [http://phycomp.technion.ac.il/~talimu/relaxation\\_tubes.html](http://phycomp.technion.ac.il/~talimu/relaxation_tubes.html), visitato 2017
- <sup>22</sup> R. Rafiee, R. Pourazizi, *Materials Research.*, 2014; 17, 758-766.
- <sup>23</sup> W. Cai, *Science*, 2008, 321, 18157-18160.
- <sup>24</sup> D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 6027-6053.
- <sup>25</sup> S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>26</sup> <http://www.carltalksphysics.com/2012/08/the-skinny-on-graphene-a-quick-introduction/>, visitato 2017
- <sup>27</sup> [http://it.wikipedia.org/wiki/Reticolo\\_di\\_Bravais](http://it.wikipedia.org/wiki/Reticolo_di_Bravais), visitato 2017
- <sup>28</sup> K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666-669
- <sup>29</sup> J.B. Wu, *ACS Nano*, 2010, 4, 43-48.
- <sup>30</sup> J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, *ACS Nano*, 2010, 4, 6557-6564.
- <sup>31</sup> S. Park, K. S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *ACS Nano*, 2008, 2, 572-578.
- <sup>32</sup> S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 15801-15804.
- <sup>33</sup> K.P. Loh, Q.L. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Chem.*, 2010, 2, 1015-1024.
- <sup>34</sup> F. Liu, J.Y. Choi, T.S. Seo, *Biosens. Bioelectron.*, 2010, 25, 2361-2365.
- <sup>35</sup> Z.T. Luo, P.M. Vora, E.J. Mele, A.T.C. Johnson, J.M. Kikkawa, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 94, 111909.
- <sup>36</sup> W.J. Lin, C.S. Liao, J.H. Jhang, Y.C. Tsai, *Electrochem. Commun.*, 2009, 11, 2153-2156.
- <sup>37</sup> Y.J. Li, W. Gao, L.J. Ci, C.M. Wang, P.M. Ajayan, *Carbon*, 2010, 48, 1124-1130.
- <sup>38</sup> F. Xiao, J.B. Song, H.C. Gao, X.L. Zan, R. Xu, H.W. Duan, *ACS Nano*, 2012, 6, 100-110.
- <sup>39</sup> X.M. Feng, R.M. Li, C.H. Hu, W.H.J. Hou, *Electroanal. Chem.*, 2011, 657, 28-33.
- <sup>40</sup> J.J. Shi, J.J. Zhu, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 6008-6013.
- <sup>41</sup> H.C. Gao, F. Xiao, C.B. Ching, H.W. Duan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 3049-3057.
- <sup>42</sup> D.R. Dreyer, H.P. Jia, C.W. Bielawski, *Angew. Chem.*, 2010, 122, 6965-6968

- 
- <sup>43</sup> C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K.P. Loh, *Nat. Commun.* **3**, **2012**, 2315.
- <sup>44</sup> C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K.P. Loh, *Nature Communications*, **2012**, **3**, 1298-1306.
- <sup>45</sup> B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, B.F. Machado, M.R.A. Alves, J.P. De Mesquita, R.R. Ribeiro, R.R. Bacsá, P. Serp, R.M.J. Lago, *Mater. Chem.*, **2013**, **1**, 9491-9497.
- <sup>46</sup> Y. Tang, *Mater.*, **2011**, **323**, 2441-2447.
- <sup>47</sup> P. Serp, J. L. Figueiredo; "Carbon materials for catalysis", **2009**.
- <sup>48</sup> C. Bai, Q. Zhao, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Catal Lett.*, **2014**, **144**, 1617–1623.
- <sup>49</sup> D. Wang, W. Niu, M. Tan, M. Wu, X. Zheng, Y. Li, N. Tsubaki, *ChemSusChem*, **2014**, **7**, 1398–1406.
- <sup>50</sup> L. Shao, X. Huang, D. Teschner, W. Zhang, *ACS Catal.*, **2014**, **4**, 2369–2373.
- <sup>51</sup> Z. Sun, Z. Rong, Y. Wang, Y. Xia, W. Du, Y. Wang, *RSC Adv.*, **2014**, **4**, 1874–1878.

## CAPITOLO 3

### 3.1 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

L'aumento della richiesta energetica dei paesi in via di sviluppo, la diminuzione delle risorse disponibili, i rischi geopolitici connessi alla distribuzione non omogenea di queste risorse nel mondo e la presenza di politiche ambientali sempre più severe hanno portato la problematica della produzione di energia al centro del dibattito molecolare.<sup>1</sup> Queste motivazioni hanno modificato le politiche energetiche globali per ricercare e sviluppare un'economia basata sulle risorse rinnovabili al fine di produrre carburanti e prodotti chimici.<sup>2</sup> Una valida alternativa ai processi di preparazione fino ad ora utilizzati è rappresentata dalla bioraffineria, che sfrutta come materia prima le biomasse.<sup>3</sup> L'obiettivo principale della bioraffineria riguarda la ricerca e lo sviluppo di processi sempre più efficienti dal punto di vista energetico e più sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico; inoltre mira a valorizzare coprodotti e sottoprodotti ed a ottimizzare gli ingressi e le uscite come energia, acqua, materie prime, prodotti e trattamento dei rifiuti. Le biomasse utilizzate maggiormente sono quelle lignocellulosiche (Figura 3.1) perché, oltre ad avere un basso costo, non entrano in competizione con il settore alimentare dato che non richiedono l'utilizzo di terreni destinati all'agricoltura e non necessitano di fertilizzanti per crescere.

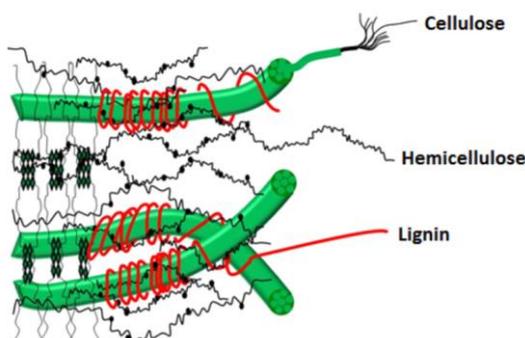


Figura 3.1 - Struttura della biomassa lignocellulosica<sup>1</sup>

Le molecole piattaforma ottenibili da questi processi sono molteplici, ma le due tipologie principali sono i polioli, tra cui il glicerolo che viene utilizzato nell'industria farmaceutica, cosmetica ed è largamente impiegato per la produzione di prodotti chimici e biocarburanti, e i furani da cui si possono ottenere svariati prodotti con vie di sintesi simili a quelle dei derivati del petrolio. I composti principali della famiglia dei furani

sono: il furfurale, ottenuto dalla disidratazione degli zuccheri formati dall'idrolisi dell'emicellulosa e il 5-idrossimetilfurfurale (HMF). La sintesi dell'HMF prevede l'idrolisi di polisaccaridi come la cellulosa ed il saccarosio, per l'ottenimento di monosaccaridi; quest'ultimi vengono disidratati perdendo tre molecole d'acqua. In entrambi gli stadi della sintesi vengono utilizzati catalizzatori di tipo acido.<sup>4</sup> Il meccanismo di disidratazione dei monosaccaridi, come fruttosio e glucosio, può avvenire sia partendo dalle molecole lineari che dalla trasformazione nel sistema ciclico come mostrato in Figura 3.2. Il processo di formazione dell'HMF risulta maggiormente selettivo se si parte dal fruttosio invece che dal glucosio, perché quest'ultimo si trova prevalentemente in forma ciclica ed enolizza più difficilmente.<sup>5</sup>

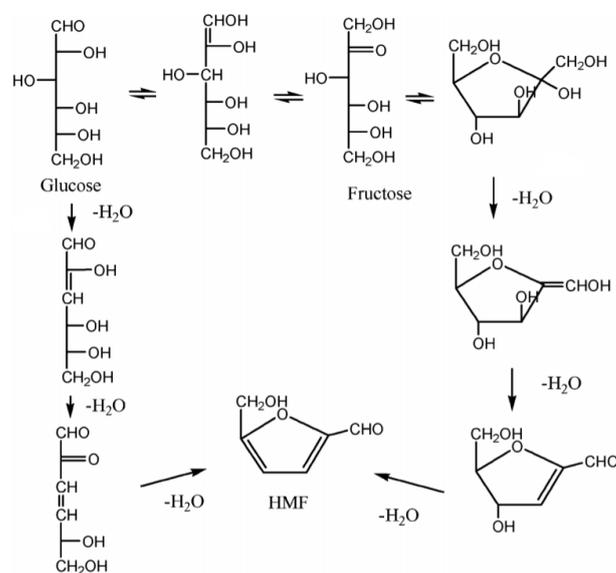


Figura 3.2 - Meccanismo di formazione dell'HMF<sup>6</sup>

Il processo di produzione dell'HMF in fase acquosa e ad un pH acido porta alla formazione di prodotti consecutivi come acido formico e levulinico.<sup>6</sup> Inoltre bassi valori di pH possono favorire anche la formazione di sottoprodotti oligomerici ad alto peso molecolare (umine) poiché sia il glucosio che l'HMF tendono a degradare in queste condizioni. Successivamente alla sintesi, si rende quindi necessaria la purificazione dell'HMF che risulta molto difficoltosa poiché il coefficiente di distribuzione tra la fase acquosa e quella organica, sfavorisce quest'ultima. Per ottimizzare questo passaggio si ricorre all'utilizzo di solventi organici, che portano ad un aumento di selettività in HMF durante l'estrazione, tra cui: il diclorometano (DCM), l'etilacetato, il tetraidrofurano (THF) e l'acetone. Non è possibile purificare l'HMF mediante distillazione perché ad alte temperature questo composto è estremamente reattivo.<sup>7</sup>

## 3.2 Applicazioni dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF)

L'HMF rappresenta il precursore di numerose molecole di interesse industriale (Figura 3.3) in quanto è costituito da un gruppo aldeidico, un gruppo alcolico e un anello furanico che possono essere ossidati o ridotti selettivamente.

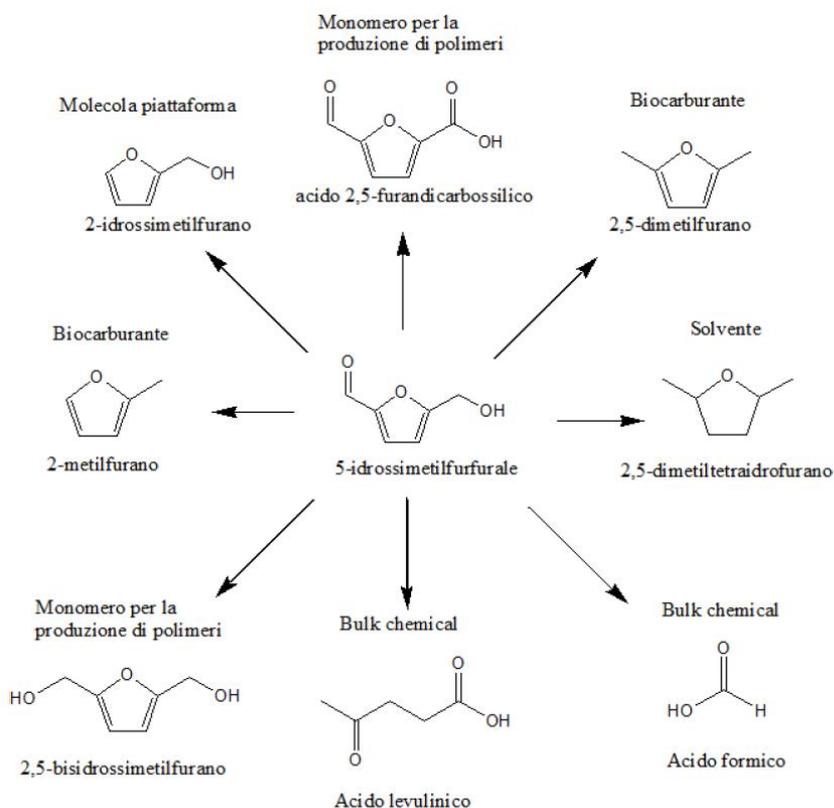


Figura 3.3 - Principali prodotti derivanti dall'HMF

### 3.2.1 Reazioni dell'anello furanico

L'apertura dell'anello furanico può avvenire mediante l'addizione di acqua all'HMF in posizioni diverse, tramite catalisi acida. L'attacco dell'acqua può avvenire in posizione 2-3 (percorso A) o in posizione 3-4 (percorso B) con formazione di acido levulinico e formico (Figura 3.4). I catalizzatori acidi solitamente utilizzati per la produzione di acido levulinico sono: zeoliti, resine a scambio ionico ed acidi di Lewis come  $\text{CrCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3$ .<sup>8</sup>

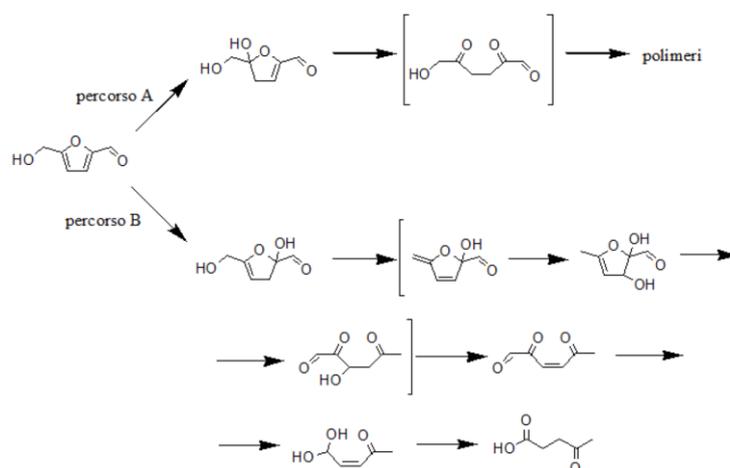


Figura 3.4 - Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello

### 3.2.2 Ossidazione dell'HMF

L'ossidazione dell'HMF porta alla formazione di un elevato numero di prodotti. Questa reazione può riguardare la funzionalità aldeidica ottenendo l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA), oppure la funzionalità alcolica portando alla formazione del 2,5-diformilfurano (DFF). Nel caso in cui l'ossidazione riguardi entrambi i gruppi, invece, si ottiene l'acido 5-formilfurancarbossilico (FFCA), il cui prodotto di ossidazione consecutivo è l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) (Figura 3.5). Quest'ultimo è un composto molto importante per le bioraffinerie in quanto rappresenta uno dei dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dalle biomasse. Dal FDCA è possibile ottenere l'acido succinico e l'acido 2,5-dimetilestere furandicarbossilico; inoltre grazie alla doppia funzionalità acida, è possibile utilizzarlo per sintetizzare polimeri tra cui il PET.<sup>9</sup>

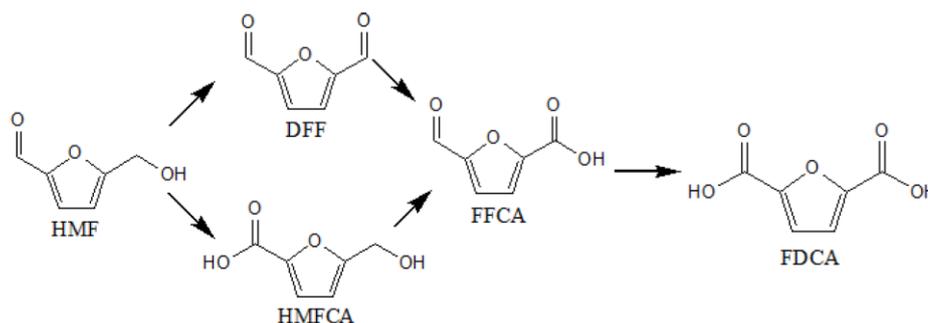


Figura 3.5 - Schema di reazione dell'ossidazione dell'HMF

### 3.2.3 Riduzione dell'HMF

La riduzione dell'HMF è una reazione di interesse industriale che permette di ottenere diversi composti (Figura 3.6) utilizzati nella sintesi di polimeri e biocombustibili.

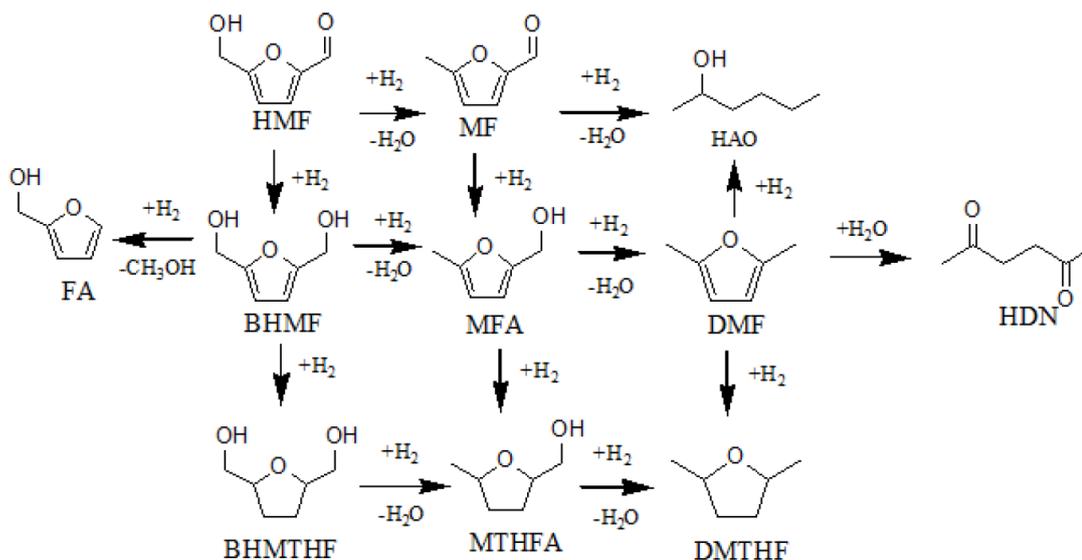


Figura 3.6 - Meccanismi di reazione della riduzione dell'HMF. Prodotti di reazione: MF = metilfurfurale, HAO = 2-esanolo, FA = alcol furfurilico, BHMf = bisidrossimetilfurano, MFA = metil alcol furfurilico, DMF = dimetilfurano, HDN = 2,5-esandione, BHMTHF = bisidrossimetiltetraidrofurano, MTHFA = metil tetraidrofuranalcol, DMTHF = dimetiltetraidrofurano

È possibile idrogenare selettivamente il legame C=C o il legame C=O mediante l'utilizzo di idrogeno come agente riducente e di diversi catalizzatori monometallici (Cu, Pd, Ni, Ru) e bimetallici (Cu-Ru, Ni-Fe) supportati su carbone, silice o ossidi riducibili.<sup>10</sup> Con la valutazione delle energie di legame di C=O e C=C, rispettivamente 715 KJ/mol e 615 KJ/mol, si potrebbe pensare che si ottenga una più facile riduzione del legame C=C; invece la presenza della coniugazione dell'anello furanico favorisce la riduzione del legame C=O e quindi una più semplice formazione di 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMf) e dimetilfurano (DMF).<sup>11</sup> La riduzione dell'HMF può avvenire sia in fase liquida che in fase gas, ma solitamente è preferibile lavorare in fase liquida in quanto l'HMF possiede un elevato punto di ebollizione. In letteratura sono stati sviluppati catalizzatori a base di Cu per idrogenare selettivamente il gruppo C=O aumentando la selettività per le aldeidi  $\alpha$ ,  $\beta$  insature. Nei catalizzatori costituiti dal Cu, l'assorbimento della molecola di HMF avviene dal carbonile e non è planare. Per quanto riguarda i catalizzatori a base di Pt e Pd, invece, l'assorbimento dell'HMF sulla superficie del metallo avviene in modo planare; questo indica una maggiore affinità tra i metalli e il legame C=C.<sup>12</sup> In generale, la geometria di assorbimento dipende fortemente dalle dimensioni delle particelle, che va ad incidere sulla selettività dell'idrogenazione delle aldeidi  $\alpha$ ,  $\beta$  insature; infatti particelle di Pt grandi, ad esempio, possiedono una maggiore selettività per le aldeidi insature. Le proprietà di assorbimento del substrato possono essere modificate aggiungendo un

secondo metallo più ossofilico al catalizzatore (Pt/Co), ottenendo un catalizzatore con una maggiore selettività al legame C=O rispetto al C=C.<sup>13</sup>

I prodotti di riduzione dell'HMF più studiati sono il dimetilfurano (DMF), il 2,5-bisideossimetiltetraidrofurano (BHMTHF), che viene convertito in polioli lineari<sup>14</sup> o utilizzato come solvente nella disidratazione del fruttosio ad HMF, e il bisidrossimetilfurano (BHMF). Quest'ultimo prodotto di riduzione è un'importante molecola di partenza per la produzione di schiume poliuretatiche<sup>15</sup> e poliesteri<sup>16</sup>; inoltre funge da intermedio per la produzione di acido adipico ed esametildiammina.<sup>17</sup> In letteratura sono state sviluppate diverse tipologie di catalizzatori per la produzione di BHMF dall'HMF; alcuni esempi sono: CuCrO<sub>4</sub>, che mostra rese del 100% lavorando in etanolo a 150°C e 350 bar di H<sub>2</sub><sup>18</sup>, Pt/MCM-41 in mezzo acquoso che lavora a 35°C e 8 bar di H<sub>2</sub> per 2h, mostrando una conversione di HMF del 100% e selettività in BHMF del 99%.<sup>19</sup> Per quest'ultima tipologia di catalizzatore, è stato ipotizzato che l'HMF si vada ad adsorbire mediante il gruppo C=O e che la reazione avvenga tramite la formazione dell'alcolossido come intermedio; tale formazione avviene a basse temperature e si suppone sia seguita da una successiva addizione dell'atomo di idrogeno per produrre il BHMF. Il vantaggio di questo catalizzatore consiste nella possibilità di riutilizzo fino a sette volte mantenendo gli stessi valori di conversione e selettività. Altre tipologie di catalizzatori riportati in letteratura sono: Ni-Pd/SiO<sub>2</sub>, che mostra rese del 40% in BHMF lavorando a 40°C con 80 bar di H<sub>2</sub> per 30 minuti<sup>20</sup>, Co-Raney (97% di selettività), Co/SiO<sub>2</sub> (96% di selettività) e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98% di selettività); questi ultimi tre vengono utilizzati in condizioni di 35 bar di H<sub>2</sub>, 60°C e conversione di HMF completa.<sup>21</sup> In generale è possibile ottenere rese di BHMF significative utilizzando catalizzatori di idrogenazione convenzionali come Ni-Raney o diversi catalizzatori metallici supportati (Cu, Pt, Pd, Co, Cr, Mo); il solvente solitamente utilizzato è l'acqua e le condizioni di reazione sono: alte temperature ed elevate pressioni di idrogeno.<sup>22,23</sup> Infine, è necessario tenere in considerazione le eventuali impurezze polimeriche formate dallo stoccaggio dell'HMF e tracce di zolfo e fosforo che possono avvelenare il catalizzatore; pertanto i sistemi catalitici eterogenei sviluppati devono possedere elevate resistenze a tali impurezze. Per questi motivi l'utilizzo dell'HMF grezzo rimane una sfida in quanto non è stato ancora possibile progettare un catalizzatore in grado di essere resistente a queste impurezze.<sup>24</sup>

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> A. R. C. Morais, A. M. da Costa Lopes and R. Bogel-Lukasik, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 3-27.
- <sup>2</sup> HORIZON2020 – Proposal for a Council Decision Establishing the Specific Programme Implementing Horizon 2020 – The Framework Programme for Research & Innovation (2014-2020); European Commission: Brussels, Belgium, **2013**.
- <sup>3</sup> R. Van Ree, *IEA Bioenergy Task 42 Biorefining*, International Energy Agency – IEA Bioenergy: Paris **2014**.
- <sup>4</sup> M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 520-540.
- <sup>5</sup> H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom, H. Vanbakkum, *Starch/staerke*, **1986**, *38*, 95-101
- <sup>6</sup> M.K. Rapp, *Eur Pat.*, EP 0230250, **1987**.
- <sup>7</sup> A. Cukalovic, C.V. Stevens, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1201.
- <sup>8</sup> X. Xiang, L. He, Y. Yang, B. Guo, D.M. Tong, C.W. Hu, *Catal. Lett.*, **2011**, *141*, 735-741.
- <sup>9</sup> E. De Jong, M.A. Dam, L. Sipos, G.-J.M. Gruter, *ACS Symposium Series*, **2012**, *1105*, 1-13
- <sup>10</sup> J. Jae, W. Zheng, A. M. Karin, W. Guo, R.F. Lobo, D.G. Vlachos, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 848-856
- <sup>11</sup> L. Hu, L. Lin, S. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 9969-9978.
- <sup>12</sup> Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2655-2668.
- <sup>13</sup> S. De, B. Saha, R. Luque, *Bioresource Technology*, **2015**, *178*, 108-118.
- <sup>14</sup> V. Schiavo, G. Descotes and J. Mentech, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, *128*, 704-711.
- <sup>15</sup> X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, *385*, 1-13
- <sup>16</sup> R. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 1499-1597.
- <sup>17</sup> C. Moreau, M.N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, *7*, 11-30.
- <sup>18</sup> T. Utne, J.D. Garber, R.E. Jones, (Merck & Co, Inc.) U.S. Patent 3083236, **1963**.
- <sup>19</sup> M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 1734-4739.
- <sup>20</sup> Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Comm.*, **2010**, *12*, 154-156.

---

<sup>21</sup> M.A. Lilga, R.T. Hallen, T.A. Werpy, J.F. White, J.E. Holladay, J.R. Frye, A.H. Zacher, (Battelle Memorial Institute) U.S. Patent Appl. 2007/0287845, **2007**.

<sup>22</sup> P. Correia, WO 2,008,053,284 (**2008**).

<sup>23</sup> M.A. Lilga, R.T. Hallen, T.A. Werpy, J.F. White, J.E. Holladay, G.J. Frye, A.H. Zacher, Battelle Memorial Institute, US 20,070,287,845 (**2007**).

<sup>24</sup> Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, ACS Catal., **2013**, 3, 2655-2668.

## CAPITOLO 4

### Parte sperimentale

In questo lavoro di tesi sono stati sviluppati dei catalizzatori strutturati a base di ossidi ceramici, grafene ossido (GO) e platino (Pt), secondo differenti metodologie di preparazione.

I materiali sono stati inizialmente preparati mediante wetness impregnation di pellets di titania commerciale ( $\text{TiO}_2$ ) con il GO e il precursore di Pt; in particolare la tecnica della incipient wetness impregnation consiste nell'impregnazione dei pellets di  $\text{TiO}_2$  con un determinato volume di GO e Pt, calcolato rispetto al volume dei pori del supporto. Sono stati, quindi, ricoperti dei pellets di titania ( $\text{TiO}_2$ ) commerciale prima con uno strato di GO, utile per migliorare la dispersione della fase attiva e per favorire la stabilizzazione delle particelle metalliche presenti nel sistema, poi con uno strato di precursore di Pt, in modo da incrementare l'attività catalitica.

Successivamente sono stati sviluppati dei catalizzatori nanostrutturati costituiti dalle stesse materie prime attraverso l'eterocoagulazione di sospensioni nanometriche di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  a cui sono stati aggiunti l'ossido di grafene ed il sale metallico (precursore del Pt). Quest'ultima tecnica di preparazione si basa su un approccio di tipo self-assembling che sfrutta l'attrazione tra superfici di carica opposta per favorire l'organizzazione spontanea dei materiali di partenza. I campioni ottenuti dall'eterocoagulazione di nanosol, sono stati granulati utilizzando lo spray-freeze-granulator che ha portato alla formazione di catalizzatori granulati nanostrutturati con dimensioni micrometriche.

Infine, è stata verificata l'attività catalitica dei materiali nella reazione di riduzione dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurfurale (BHMF).

### 4.1 Materiali utilizzati

Come prima cosa, si riportano nella seguente tabella tutti i materiali utilizzati per la preparazione dei catalizzatori e per le prove catalitiche (Tabella 4.1).

Tabella 4.1 - Materiali utilizzati per la sintesi dei catalizzatori e per le prove catalitiche

<b>Materiale</b>	<b>Fornitore</b>	<b>Forma</b>	<b>Caratteristiche</b>
<b>Titania anatase (TiO<sub>2</sub>)</b>	NorPro	Pellets (d = 3mm; h = 1cm)	Area superficiale 42 m <sup>2</sup> /g
<b>Grafene Ossido</b>	Sigma Aldrich	Sospensione	Concentrazione 4 mg/ml
<b>Grafene ossido</b>	Graphenea	Sospensione	Concentrazione 4 mg/ml
<b>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Alfa Aesar	Polvere	Purezza 99.99% (50% wt Pt)?
<b>Titania P25</b>	Aeroxide	Nanopolvere	Area superficiale 46 m <sup>2</sup> /g
<b>Silice LUDOX HS-40</b>	Grace Davidson	Nanosospensione colloidale	pH = 10 Conc. SiO <sub>2</sub> wt 40%
<b>Grafene ossido</b>	Graphenea	Sospensione	Concentrazione 4 mg/ml
<b>Test catalitici</b>			
<b>5-idrossimetilfurfurale (HMF)</b>	Ava Biochem	Solido	Purezza 99.99%
<b>2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)</b>	TRC (Toronto Research Chemicals)	Solido	Purezza 99.99%

## 4.2 Preparazione dei campioni

### 4.2.1 Catalizzatori in pellets

Questa tipologia di catalizzatore strutturato, a base di grafene ossido (GO) e platino (Pt) supportati su pellets commerciali di titania (TiO<sub>2</sub>), è stato ottenuto per impregnazione. Sono stati utilizzati due tipi di GO forniti da produttori differenti: Sigma

Aldrich e Graphenea; entrambi si presentano come sospensioni acquose con concentrazione pari a 4 mg/ml. Come precursore del platino è stato utilizzato il suo sale,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ .

La preparazione di questi campioni si è basata sull'impregnazione per incipient wetness che prevede l'impregnazione dei pellets di  $\text{TiO}_2$  con un determinato volume di GO e Pt, calcolato rispetto al volume dei pori del supporto. Per questo motivo, prima di iniziare l'effettiva sintesi, è stato necessario calcolare il volume di impregnazione dell'acqua nei pellets di  $\text{TiO}_2$  anatase (aventi diametro 3mm, lunghezza 1cm ed area superficiale pari a  $42 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Per effettuare questa misura sono stati posti 10 pellets in un cilindro e sono stati aggiunti 1-2 ml di acqua; è stata poi valutata la differenza di peso tra i pellets asciutti ed i pellets che sono stati a contatto con la soluzione acquosa per 3 ore. Dopo alcune prove è stato possibile affermare che il volume di impregnazione dell'acqua nei pellets commerciali di  $\text{TiO}_2$  fosse pari a 0.4 ml/g.

La preparazione dei catalizzatori strutturati in pellets è stata effettuata in due stadi principali:

1. La prima fase ha previsto l'impregnazione dei pellets di  $\text{TiO}_2$  commerciale con la sospensione di GO, in particolare:
  - a. I pellets di  $\text{TiO}_2$  sono stati posti in un cilindro da 10ml a contatto con l'opportuna quantità di GO, calcolata sulla base del volume di impregnazione dell'acqua, per circa tre ore. Per la valutazione della quantità di GO necessaria è stato utilizzato lo stesso volume di impregnazione calcolato per l'acqua, in quanto si è ipotizzato che la soluzione di GO fosse paragonabile all'acqua, poiché la concentrazione della sospensione era di 4mg/ml.
  - b. A seguito di una veloce filtrazione, per rimuovere il GO in eccesso, i pellets sono stati posti in una retina di lega metallica all'interno di un pallone. Il primo ciclo di asciugatura è stato effettuato al rotavapor ad una temperatura di  $50^\circ\text{C}$ , in assenza di vuoto e sfruttando una moderata velocità di rotazione, adatta all'ottenimento di un essiccamento efficace ed uniforme (Figura 4.1).

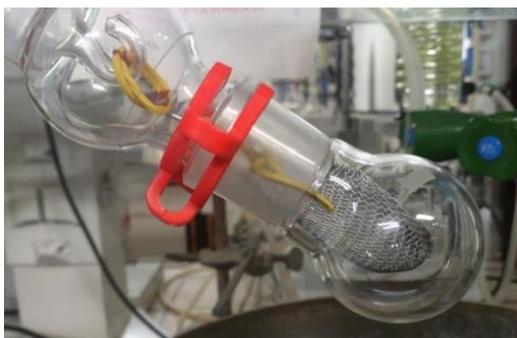


Figura 4.1 - Prima fase di essiccamento dei pellets al rotavapor<sup>1</sup>

- c. Dopo aver eliminato la maggior parte dell'acqua e GO residui, i pellets sono stati ulteriormente essiccati in stufa prima a 40°C per 2 h e poi a 120°C per 2 h.

Questa prima fase è stata ripetuta due volte poiché si è deciso di effettuare due deposizioni successive di GO sulla titania in modo da garantire un ricoprimento più omogeneo.

2. La seconda fase comporta l'impregnazione dei pellets di TiO<sub>2</sub> ricoperti dal GO, con il precursore di platino, (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; le fasi di impregnazione ed essiccamento sono uguali a quelle descritte per il GO (punti 1a-1c). L'aggiunta del sale metallico è stata effettuata disciogliendolo in una quantità d'acqua valutata sulla base del volume di impregnazione. Il contenuto metallico da depositare (3wt%; 1.5wt% e 0.5wt%) è stato calcolato in base alla massa dei pellets.

Anche il platino è stato depositato in due impregnazioni; si rende quindi necessario ripetere questa seconda fase per due volte. Seguendo questa stessa procedura, sono stati preparati dei sistemi senza GO, ottenuti mediante l'impregnazione con il precursore di platino direttamente sui pellets di TiO<sub>2</sub>.

#### *Preparazione delle lastrine di rame*

Nella fase preliminare dello sviluppo di questi sistemi è stato valutato il miglior metodo di aggiunta di GO e Pt. In particolare, sono stati preparati, su una lastrina di rame (5 x 3 mm), due campioni per deposizione sequenziale o per co-deposizione. La deposizione sequenziale (drop casting) prevede inizialmente la deposizione di 2 gocce di soluzione di GO e l'essiccamento in stufa a 120°C per 1 h, e successivamente la deposizione di 2 gocce di soluzione di precursore di Pt, sopra al GO essiccato, e

l'asciugatura in stufa a 120°C per 1 h. Al contrario, la preparazione per co-deposizione riguarda la miscelazione del GO con il precursore di Pt mediante ultrasuoni e la successiva deposizione sulla lastrina di rame. Anche in questo caso, dopo la deposizione, è stato effettuato un ciclo di stufa a 120°C per 1 h.

#### 4.2.2 Catalizzatori nanostrutturati

I granulati nanostrutturati, costituiti da titania, silice, grafene ossido e platino, sono stati preparati in fase sol tramite eterocoagulazione e successivamente sono stati granulati ottenendo delle polveri micrometriche. La preparazione per eterocoagulazione consiste nella miscelazione delle varie sospensioni, che è stata eseguita secondo lo schema riportato in Figura 4.2; in particolare la TiO<sub>2</sub> P25 solitamente veniva dispersa in acqua acida (pH 3.5) per migliorare la sua dispersione, ma dato che il GO era presente sottoforma di sospensione si è deciso di disperderla direttamente nel GO (pH 3.5). La concentrazione della TiO<sub>2</sub> dispersa era pari a 10% massimo, al di sopra di questa concentrazione è stata notata la formazione di un composto di interazione tra il GO e la TiO<sub>2</sub> molto viscoso. L'aggiunta successiva della silice (SiO<sub>2</sub>) LUDOX HS-40 è stata di fondamentale importanza per ridurre ulteriormente la viscosità della sospensione finale. La preparazione della SiO<sub>2</sub> da aggiungere alla sospensione di GO/TiO<sub>2</sub> è costituita da una lieve diluizione da una concentrazione pari al 40% fino al 30% e da una successiva rigenerazione della silice utilizzando una resina a scambio ionico DOWEX 50x8 (LennTech). Durante l'aggiunta della resina si è osservata una diminuzione del pH; quando questa grandezza ha raggiunto valori di pH pari a 4, la soluzione contenente silice e resina è stata filtrata al fine di ostacolare ulteriori scambi ionici che possano portare ad una gelificazione quasi istantanea. L'ultima aggiunta, effettuata sulla sospensione TiO<sub>2</sub>/GO/SiO<sub>2</sub> è costituita dal precursore di Pt: (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Quest'ultimo è stato disciolto in pochi ml di acqua per evitare una variazione della concentrazione del solido totale presente nella sospensione da granulare.

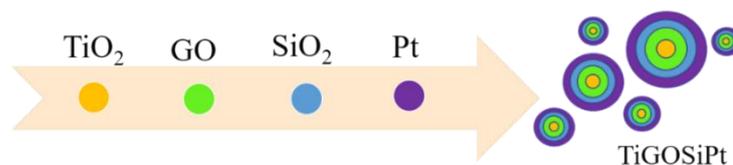


Figura 4.2 - Schema a blocchi della preparazione delle sospensioni per eterocoagulazione

L'ordine di aggiunta dei vari composti è il seguente: TiO<sub>2</sub>, GO, SiO<sub>2</sub> e Pt ed è stato ipotizzato conoscendo il potenziale Z di tutte le materie prime e variando il pH fino a

valori compresi tra 3.5 e 4, in modo che le interazioni elettrostatiche date dalle particelle cariche negativamente e quelle cariche positivamente fossero favorite. In generale le aggiunte vengono effettuate mediante sgocciolamento e dopo aver ottenuto la sospensione finale, si procede alla fase di miscelazione mediante ball milling o ultrasuoni. La miscelazione per ball milling prevede l'agitazione con l'ausilio di corpi macinanti di ZrO<sub>2</sub>, con diametro pari a 5 mm per favorire l'eterocoagulazione, per 24 h. L'altra metodologia sfrutta l'utilizzo degli ultrasuoni per un periodo di tempo più limitato (circa 2 h), durante i quali il becker contenente la sospensione finale viene inserito nel bagno ad ultrasuoni e ogni 30 min circa viene agitato manualmente.

Successivamente alla miscelazione le sospensioni sono state granulate mediante la tecnica dello spray-freeze-granulation in modo da ottenere polveri micrometriche. Il processo di granulazione, effettuato con il lab-scale granulator LS-2 (Figura 4.4), consiste nel far fluire la sospensione, mantenuta in agitazione magnetica, dentro un tubo di plastica dal diametro di 5mm e di farlo fuoriuscire attraverso un ugello (diametro 100 µm) in un becker contenente azoto liquido in agitazione. Dall'ugello fuoriesce sia la sospensione che un flusso di azoto a 0.4bar; quest'ultimo permette di atomizzare la sospensione all'interno di un bagno di azoto liquido (temperatura pari a -196°C) ottenendo gocce di sospensione congelate.

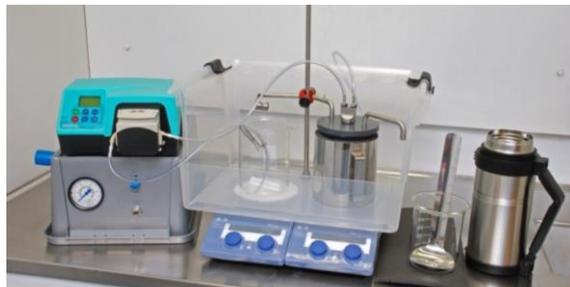


Figura 4.3 - Lab-scale granulator LS-2<sup>2</sup>

Il movimento della sospensione nel tubo di plastica è regolato da una pompa peristaltica solitamente settata a 40rpm, ma è stato osservato che se la viscosità della sospensione aumenta è necessario aumentare il numero di giri fino a 60. Nel caso in cui si superi 60rpm si ottiene un flusso uscente dall'ugello continuo e non alternato, questo provoca il blocco della pompa perché la sospensione che esce dall'ugello solidifica a causa dell'azoto liquido presente. Le gocce di sospensione congelano sono state sublimare all'interno di un liofilizzatore (Figura 4.4) che fa partire la sublimazione da una pressione

di 1.5 mbar e a una temperatura iniziale di  $-1^{\circ}\text{C}$ . Successivamente viene incrementata la temperatura fino ad arrivare a  $25^{\circ}\text{C}$ , facendo aumentare la velocità di sublimazione.

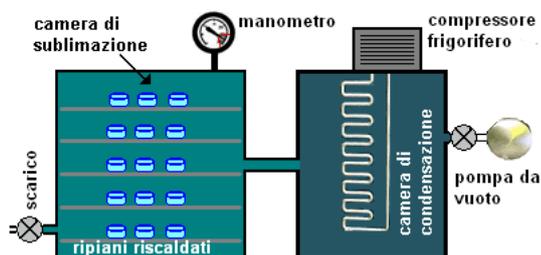


Figura 4.4 – Schema di un liofilizzatore<sup>2</sup>

Di particolare importanza è la temperatura delle gocce di sospensione che fino a quando la pressione non raggiunge i 6mbar (punto triplo, Figura 4.5), deve essere inferiore a  $0^{\circ}\text{C}$ . In questo modo si evita la fusione del ghiaccio che potrebbe portare a un collasso del granulato. Al di sotto del punto triplo si ha la sublimazione del ghiaccio in vapore acqueo che subisce il processo opposto, brinamento, nella camera di condensazione.

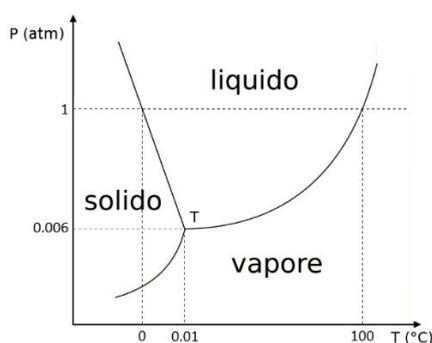


Figura 4.5 - Diagramma di fase dell'acqua

Il processo di liofilizzazione ha una durata complessiva di 48h ed al termine delle quali, si ottiene la polvere granulata micrometrica. Nella Tabella 4.2 sono stati riportati i rapporti in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2:\text{GO}$ , la percentuale in peso di Pt aggiunta, la concentrazione di solido presente nella sospensione e la tipologia di miscelazione utilizzata per la sintesi di ogni campione ottenuto in questo lavoro di tesi.

Tabella 4.2 - Elenco dei campioni preparati con la tecnica dello spray-freezedrying costituiti da  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , GO e Pt

Nome campione	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{TiO}_2}$	$\frac{\text{GO}}{\text{TiO}_2}$	Pt* (wt%)	Concentrazione solido finale (wt%)	Tipologia miscelazione
<b>TiSi_1</b>	5	0	0	9	Ball Milling (BM)

<b>TiSi_2</b>	5	0	0	<b>9</b>	BM e due giorni di invecchiamento
<b>TiSiGO_1</b>	3	0,045	0	<b>5</b>	BM
<b>TiSiGO_2</b>	3	0,045	0	<b>5</b>	Ultrasuoni (US)
<b>TiSiGO_3</b>	5	0,067	0	<b>7</b>	BM
<b>TiSiGO_4</b>	5	0,067	0	<b>7</b>	US
<b>TiGOSi_1</b>	5	0,070	0	<b>14</b>	BM prima e dopo l'aggiunta di SiO <sub>2</sub>
<b>TiGOSi_2</b>	5	0,070	0	<b>14</b>	BM
<b>TiGOSi_3</b>	3	0,040	0	<b>13</b>	BM
<b>TiGO</b>	0	0,040	0	<b>10</b>	BM
<b>TiGOSi_4</b>	0,5	0,040	0	<b>13</b>	BM
<b>TiGOPtSi</b>	0,5	0,040	0,5	<b>13</b>	BM
<b>TiGOSiPt</b>	0,5	0,040	0,5	<b>13</b>	BM
<b>TiSiPt</b>	0,5	0	0,5	<b>13</b>	BM
<b>TiPt</b>	0	0	0,5	<b>10</b>	BM
<b>TiSi_3</b>	0,5	0	0	<b>13</b>	BM

### 4.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

#### 4.3.1 Sistemi nanosol

##### *Misura del potenziale zeta – ELS (Electrophoretic Light Scattering)*

Le sospensioni ottenute per eterocoagulazione sono state caratterizzate misurando il potenziale Z con lo strumento Zetasizer nano ZSP modello ZEN5600, Malvern Instruments, UK. La tecnica ELS (Electrophoretic Light Scattering) è alla base di questa

misura e permette di misurare la mobilità elettroforetica, che viene successivamente convertita nel valore di potenziale Z sfruttando l'approssimazione di Smoluchowski.

Le misurazioni vengono effettuate ponendo il campione, opportunamente diluito, in una cella contenente due elettrodi attraverso i quali viene applicato un campo elettrico; le particelle presenti nelle sospensioni risentono di questo campo applicato e migrano verso l'elettrodo avente carica opposta. La velocità di migrazione è denominata mobilità e dipende dal potenziale zeta posseduto dalle particelle delle sospensioni analizzate. I valori di potenziale zeta vengono anche utilizzati per la valutazione della stabilità colloidale delle sospensioni; in particolare per valori elevati di potenziale ( $> 25\text{mV}$ ), sia in positivo che in negativo, si ha una maggiore stabilità in quanto le repulsioni elettrostatiche vanno ad ostacolare l'aggregazione delle particelle disperse. Per bassi valori di potenziale zeta ( $< 25\text{mV}$ ) prevalgono le forze attrattive su quelle repulsive portando alla formazione di coaguli o flocculi.

Lo Zetasizer nano ZPS è munito anche di un autotitolatore automatico che permette di effettuare titolazioni di potenziale zeta sulle sospensioni, al variare del pH. In alcuni casi è possibile individuare il pH in cui il valore di potenziale zeta è nullo, denominato punto isoelettrico (IEP = IsoElectric Point); in questo punto si ottiene la massima destabilizzazione delle sospensioni colloidali.

Lo svolgimento della titolazione di potenziale al variare del pH (Figura 4.6), prevede l'utilizzo di 10 ml di sospensione opportunamente diluita (concentrazione 0.01-0.005wt%); inoltre, per aumentare e diminuire il pH, si impiegano soluzioni di KOH (0.1M) e HCl (0.1M e 0.01M).

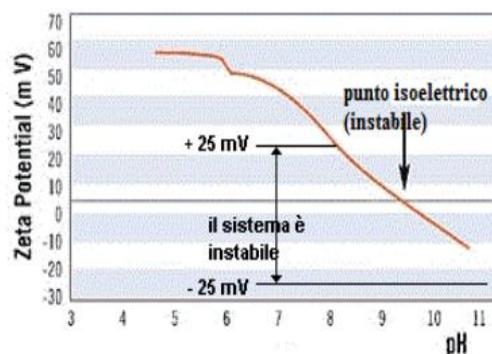


Figura 4.6 - Titolazione di potenziale zeta al variare del pH e determinazione del IPE<sup>3</sup>

### 4.3.2 Sistemi granulati e pellets impregnati

#### *Misura dell'area superficiale - Analisi BET*

Per valutare l'area superficiale specifica (ASS) dei granulati, espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$ , è stato utilizzato lo strumento SORPTY 1750 della CE instruments. La misura viene effettuata a temperature pari a  $-197^\circ\text{C}$  e si basa sull'adsorbimento reversibile (fisisorbimento) di un gas inerte (azoto) sulla superficie del campione; tale adsorbimento porta alla formazione di uno strato sottile che ricopre la superficie adsorbente. Per rendere la misura più precisa possibile, lo strumento prevede una fase di trattamento del campione sotto vuoto e successivamente ad una temperatura di  $120^\circ\text{C}$  che permette l'eliminazione dell'umidità residua. Il valore dell'area superficiale specifica viene calcolato determinando il numero di molecole necessarie per formare il monostrato sulla superficie adsorbente sulla base della teoria di Brunauer, Emmet e Teller (BET).

#### *Microscopia elettronica a scansione a dimensione di campo (SEM-FEG)*

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG (Carl Zeiss Sigma NTS, GmbH Oberkochen, Germany) ha permesso lo studio della morfologia e della distribuzione delle dimensioni dei granuli ottenuti dalla tecnica di spray-freeze-drying. Questo strumento utilizza un fascio di elettroni incidente sul campione che genera un'interazione con gli atomi che costituiscono il campione provocando l'emissione di elettroni che vengono catturati da un rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. L'immagine risultante, proiettata sullo schermo (monitor), si presenta in bianco e nero, ad elevata risoluzione e grande profondità di campo.

La preparazione dei campioni per l'analisi prevede la deposizione di qualche granello di polvere sullo stub rivestito da uno strato adesivo al carbonio. Successivamente i granulati sono stati ricoperti da un sottile strato d'oro per aumentare ulteriormente la conducibilità del sistema, evitando l'accumulo di carica elettrostatica fornita dal fascio elettronico e ottenendo delle immagini ancora più precise.

Il SEM-FEG permette di effettuare un'analisi aggiuntiva utilizzando una sonda a dispersione di energia, EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Questa analisi impiega i raggi X prodotti dall'interazione del fascio di elettroni con la superficie campione esaminato; può essere effettuata in un'area o in un punto di interesse della superficie del campione, evidenziando gli elementi chimici e le eventuali disomogeneità chimiche presenti.

## Diffrazione ai raggi X (XRD)

Per studiare le fasi presenti e la cristallinità nelle polveri è stato utilizzato il PANalytical Xpert con detector Xcelerator che sfrutta una tecnica di caratterizzazione non distruttiva: la diffrazione a raggi X (XRD).

La diffrazione dei raggi x è generata da una radiazione X che colpisce la superficie del campione e, dopo essere passata in un monocromatore, interagisce con il reticolo cristallino avente dimensioni comparabili con la lunghezza d'onda della radiazione. Tale interazione porta ad una deviazione della traiettoria di propagazione delle onde, in base alla distanza interplanare  $d$  e all'angolo di diffrazione  $\theta$ . La diffrazione si basa sulla legge di Bragg (Figura 4.7):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Dove  $n$  rappresenta l'ordine di diffrazione (numero intero) e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata.

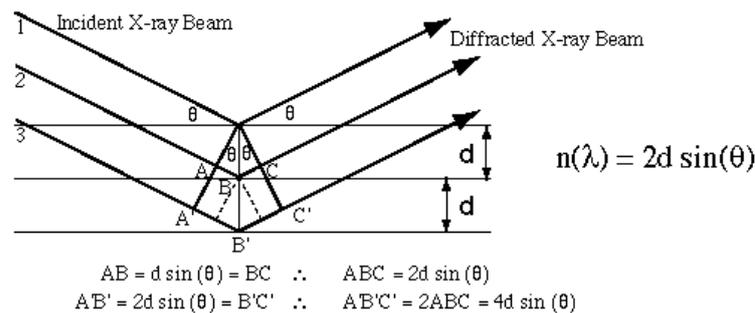


Figura 4.7 - Diffrazione dei raggi x e legge di Bragg<sup>4</sup>

Le deviazioni di traiettoria delle onde incidenti possono portare a fenomeni di interferenza costruttivi o distruttivi. Le prime si hanno quando la differenza di cammino tra le due radiazioni ( $2d \sin\theta$ ) è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda ( $n\lambda$ ); mentre le interferenze distruttive si generano quando l'equazione non è rispettata e le onde sono fuori fase.<sup>5</sup>

I diffrattogrammi dei campioni analizzati sono stati confrontati con quelli di riferimento contenuti nel database per definire la fase cristallina presente nei campioni, identificando la posizione dei riflessi a cui corrispondono precisi indici di Miller. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente utilizzando una sorgente di raggi X generata da un anodo al rame ( $K\alpha, \lambda 1.5418 \text{ \AA}$ ). Le misure per le polveri sono state condotte tra  $5^\circ$  e  $80^\circ$   $2\theta$  con uno step size di  $0.05^\circ$  e time per step di 15 s.

## Spettroscopia Raman

Le caratterizzazioni molecolare e strutturale dei granulati e dei pellets ottenuti in questo lavoro di tesi, sono state effettuate mediante la spettroscopia vibrazionale Raman. È una tecnica che si basa sulla diffusione di una radiazione monocromatica incidente sul campione; tale radiazione viene registrata da un rivelatore a due differenti temperature (90 e 180°C). La radiazione diffusa viene misurata conoscendo la frequenza e l'intensità dell'onda originaria (Figura 4.8).

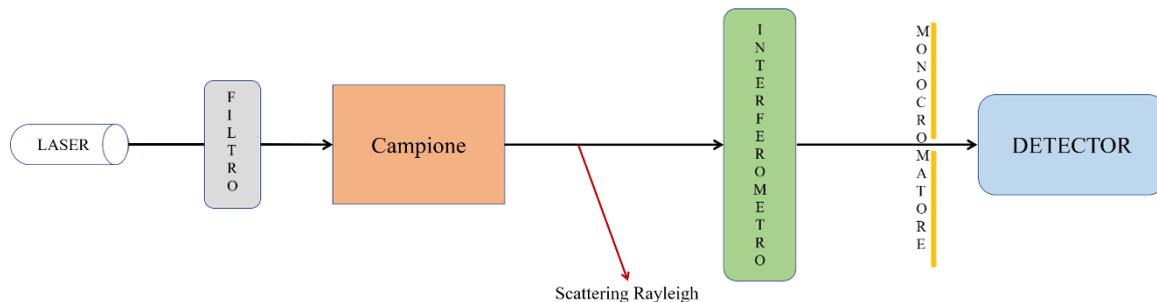


Figura 4.8 - Schema a blocchi di uno spettrometro Raman.

Da come si può osservare nella Figura 4.9, la radiazione incidente può diffondere in tre modi, dando origine alle radiazioni Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. La radiazione Rayleigh possiede la stessa energia della radiazione incidente, in quanto deriva dallo scattering elastico, quindi non fornisce alcuna informazione. La radiazione Stokes fornisce informazioni sui gruppi funzionali delle molecole presenti nel campione in quanto possiede un'energia inferiore rispetto alla radiazione incidente. Infine, la radiazione Anti-Stokes non fornisce informazioni utili in quanto possiede un'energia maggiore di quella della radiazione incidente ed è troppo poco intensa per essere rilevata.

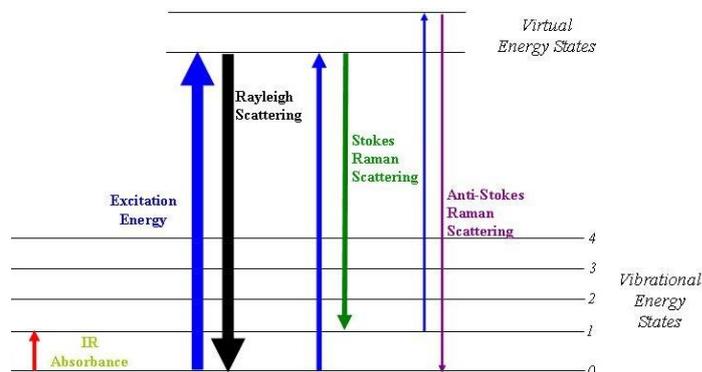


Figura 4.9 – Radiazioni generate dalla diffusione (Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes)<sup>6</sup>

Una molecola in grado di modificare la polarizzabilità e quindi distorcere la propria nuvola elettronica, mostra risonanza con la radiazione elettromagnetica. Secondo la

regola di esclusione una molecola che possiede un centro di simmetria non presenta alcun modo vibrazionale sia Raman-attivo che attivo all'infrarosso; un esempio è rappresentato dalla molecola di CO<sub>2</sub> dove le transizioni Raman che derivano dallo stretching simmetrico del legame C-O non producono una modificazione del momento dipolare, questo comporta che la molecola non risulta attiva all'infrarosso.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è un micro spettrometro Renishaw inVia Raman Microscope con un microscopio Leica DMLM (obiettivo 5<sup>x</sup>, 20<sup>x</sup>, 50<sup>x</sup>, 50<sup>x</sup><sub>LD</sub>). Le sorgenti utilizzate sono due: un laser verde ad Ar<sup>+</sup> (514.5nm) e un laser a diodo (780.0nm); inoltre lo strumento ha in dotazione differenti ottiche specifiche per ogni tipologia di sorgente. All'interno del Renishaw inVia Raman Microscope sono anche presenti un monocromatore (1800 lines/mm per il laser ad Ar<sup>+</sup>, 1200 lines/mm per il laser a diodo), al fine di eliminare lo scattering di tipo Rayleigh, ed un rivelatore, di tipo CCD (*Charge-Coupled Device*) raffreddato termoelettricamente (203 K).

Durante l'esperimento effettuato sui granulati e sui pellets, l'area di interesse è stata messa a fuoco utilizzando l'obiettivo 50<sup>x</sup> del microscopio e successivamente è stata effettuata la misura utilizzando la sorgente di laser verde. Per evitare la degradazione del campione a causa del surriscaldamento e della presenza di ossigeno, soprattutto nei sistemi contenenti il GO, si è impostata la potenza del laser al 10%. Prima di acquisire gli spettri dei campioni (tra 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup>) è stata eseguita la taratura su un wafer di Si (520 cm<sup>-1</sup>). Per aumentare la precisione di acquisizione degli spettri, e quindi aumentare il rapporto segnale/rumore, sono state condotte 5 scansioni da 10 secondi per ogni campione.

#### *Analisi al Microscopio elettronico a scansione con Spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (SEM-EDS)*

La caratterizzazione della morfologia dei campioni e della composizione delle molecole depositate per impregnazione è stata effettuata utilizzando, rispettivamente, il microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope) e la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Questo strumento (SEM-EDS) sfrutta un fascio di elettroni che colpisce il campione raggiungendo risoluzioni dell'ordine dei nanometri. Gli elettroni, generati da un filamento metallico, solitamente tungsteno, vengono accelerati tramite un anodo posto nei pressi del filamento; parte degli elettroni penetrano il campione o perdono energia

generando diverse tipologie di segnali. L'interazione degli elettroni con gli atomi del materiale, provoca tre tipologie di emissione:

- L'emissione di elettroni secondari (urti anelastici); questa tipologia di elettroni derivano dai primi strati superficiali del campione. Gli elettroni secondari vengono emessi unicamente dai campioni elettricamente conduttivi, pertanto non è possibile effettuare caratterizzazioni di questo tipo con campioni non elettricamente conduttivi.
- L'emissione di elettroni retrodiffusi (urti elastici) e quindi derivanti dall'interazione del fascio elettronico con il nucleo degli atomi del campione; gli elettroni retrodiffusi possono interagire con la superficie del materiale provocando emissione di altri elettroni secondari.
- L'emissione di raggi X che consente di effettuare le analisi quantitative del campione mediante EDS.

I due segnali di emissione degli elettroni secondari e retrodiffusi vengono rivelati dai detector, convertiti in voltaggio ed amplificati per ottenere un'immagine ad elevata risoluzione.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato è EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 dotata di un sistema INCASmartMap. Il sistema possiede anche una sonda Renishaw Raman SCA (Structural and Chemical Analyser for SEM), collegata tramite una fibra ottica allo strumento, che si inserisce, tramite ottiche retrattili, nella camera del SEM, fra il campione e la colonna. La differenza di potenziale applicata per accelerare gli elettroni è pari a 20 kV ed il tempo di acquisizione degli spettri per le analisi EDS è di 60 s.

Lo strumento presente nell'università di Bologna permette di analizzare un campione sia al SEM-EDS che al Raman perché il fascio elettronico ed il laser (514,5 nm) sono confocali.

### *Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM)*

Per ottenere una stima della distribuzione delle dimensioni delle particelle metalliche dei catalizzatori preparati è stata utilizzata la microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione, HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). Si tratta di una tecnica che permette di analizzare le proprietà dei materiali con l'utilizzo di un fascio di elettroni trasmesso attraverso un campione molto sottile (da

5 a 500 nm). L'HRTEM effettua le misure in alto vuoto ed in assenza di campi magnetici. Gli elettroni del fascio, generati da un filamento di tungsteno tramite un processo di emissione termoionica, vengono accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) ed infine, focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

Il microscopio utilizzato per effettuare le analisi sui granulati è il TEM/SEM FEI TECNAI F20, che utilizza un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field) e lavora ad un potenziale di 200kV. Prima di essere analizzato, il campione è stato disperso in etanolo ed è stato effettuato un ciclo di ultrasuoni per 15 minuti. Successivamente, la sospensione ottenuta è stata prima depositata su di un film di carbone supportato su una griglia di rame, e poi è stata essiccata a 100°C.

#### *Analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR)*

Per conoscere la temperatura di riduzione dei sistemi granulati o in pellets e per valutare i cambiamenti della reattività superficiale dei catalizzatori è stata utilizzata la riduzione in programmata di temperatura.

Le analisi sono state effettuate nello strumento Micromeritics ChemiSorb 2750 e i profili di riduzione del catalizzatore sono rappresentati da picchi a temperature specifiche, che corrispondono all'idrogeno consumato dal campione a causa della sua riduzione. Infatti nello strumento è presente un rivelatore a termoconducibilità (TCD) attraverso cui vengono fatti passare sia il gas in entrata che quello in uscita dal reattore; la misura della differenza di conducibilità dei due gas, che è presente quando viene consumato H<sub>2</sub>, produrrà dunque un segnale elettrico responsabile della formazione del picco.

Prima di raggiungere il rivelatore, il gas uscente dal reattore passa attraverso una trappola affinché l'acqua liberata dal campione venga adsorbita.

Le analisi sono state eseguite ponendo il catalizzatore in un reattore a letto fisso all'interno di un forno. La temperatura viene incrementata linearmente e controllata tramite l'ausilio di una termocoppia che si trova all'interno del forno. Sono stati effettuati due cicli di riscaldamento: uno in elio per pretrattare il campione eliminando tracce organiche residue ed acqua, e uno in idrogeno che costituisce l'effettiva riduzione del campione. In particolare: nel pretrattamento con He (40 ml/min) è stata utilizzata una rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a 120°C e poi si è mantenuta la temperatura per 30 minuti; nella riduzione con 5% v/vH<sub>2</sub>/Ar (40 ml/min), invece, è stata utilizzata una rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a 550°C ed un'isoterma di 30 minuti.

## 4.4 Prove catalitiche

L'attività catalitica dei sistemi ottenuti sia per impregnazione (pellets) sia per spray-freeze-drying (granulati) è stata verificata nella reazione di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), riportata in Figura 4.10.

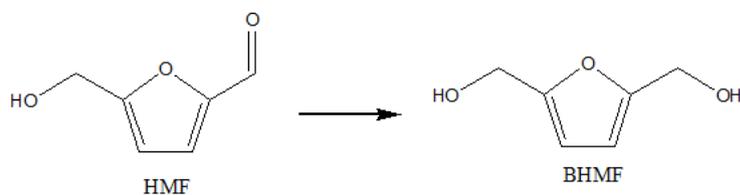


Figura 4.10 - Riduzione del HMF a BHMF

La reazione di riduzione dell'HMF è stata condotta in un'autoclave (Parr Instruments 5500 da 100 mL di cui viene riportato uno schema in Figura 4.11).

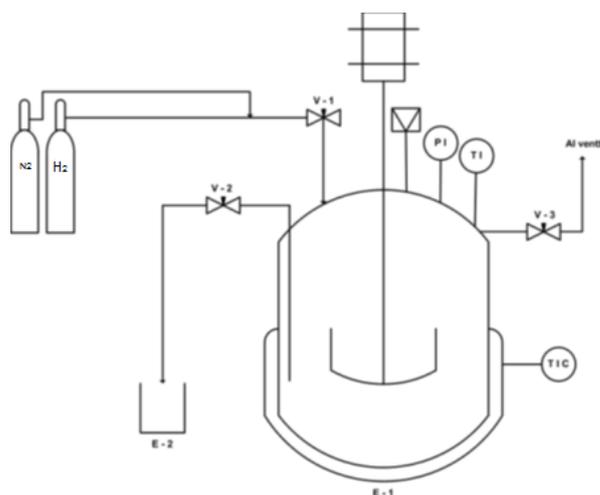


Figura 4.11 - Schema dell'autoclave nella quale sono state condotte le prove catalitiche<sup>1</sup>

Le condizioni di reazione utilizzate durante il lavoro di tesi sono:

- Temperatura: 60°C
- Pressione di H<sub>2</sub>: 20 - 40 bar
- Tempo: 30 min - 1h - 1.5h - 3h - 6h - 15h
- Agitazione 200-400 rpm
- Solvente: 25 - 50 ml di H<sub>2</sub>O
- Rapporto molare Pt:HMF = 1:100; 1:250; 1:500 e 1:1000

I catalizzatori utilizzati nelle riduzioni sono stati prima ridotti ex situ; i pellets hanno subito una riduzione in idrogeno (5% v/v H<sub>2</sub>/He) a 350°C con un'isoterma di 30 minuti

ed una rampa di temperatura di 10°C/min, mentre i granulati sono stati ridotti in idrogeno a 400 °C per 30 minuti con una rampa di temperatura di 10°C min.

Al termine del tempo di reazione l'autoclave è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e depressurizzata; i pellets sono stati separati manualmente, mentre i granulati sono stati separati, dalla miscela di reazione, mediante centrifugazione a 4500 giri per 10 minuti e successiva filtrazione. Prima di essere analizzata, la miscela di reazione è stata diluita 5/10 volte in base alla concentrazione di HMF utilizzata.

La miscela di reazione, opportunamente diluita, è stata analizzata all' HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity, con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C18 Agilent Poroshell 120 4.6 x 50mm, ideale per la separazione di piccoli analiti a prescindere dal carattere acido, neutro o basico. L'analisi è stata condotta mediante eluizione a gradiente in tre step:

- isocratica di 2 minuti con un rapporto CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 10/90;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 50/50;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 70/30.

## Bibliografia

---

<sup>1</sup> C. Landini “Sistemi a base di Pt/ossido di grafene per la riduzione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA 2014-2015, Università degli studi di Bologna

<sup>2</sup> M. Bonoli “Ingegnerizzazione di materiali nanostrutturati fotocataliticamente attivi” Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA 2015-2016, Università degli studi di Bologna

<sup>3</sup> <http://dctf.uniroma1.it/galenotech/potzeta.htm>, visitato 2017

<sup>4</sup> <http://www.chimicamo.org/chimica-generale/diffrazione-dei-raggi-x.html>, visitato 2017

<sup>5</sup> H.P. Klug, *XRD Procedures*, Wiley, NY (USA), 1982.

<sup>6</sup> [https://it.wikipedia.org/wiki/Scattering\\_Raman](https://it.wikipedia.org/wiki/Scattering_Raman), visitato 2017

# CAPITOLO 5

## Risultati e discussione

### 5.1 Introduzione

Questo lavoro di tesi ha avuto come scopo la preparazione di catalizzatori strutturati a base di platino e grafene ossido (Pt/GO) contenenti ossidi ceramici mediante differenti tipologie di sintesi. Inizialmente sono stati ricoperti pellets di titania ( $\text{TiO}_2$ ) commerciale con il precursore di Pt e il GO e ne è stata verificata l'attività catalitica nella reazione di riduzione dell'5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurfurale (BHMF). Per ottimizzare i parametri di processo sono state modificate le condizioni di reazione, tra cui: temperatura, pressione, velocità di agitazione, concentrazione dei reagenti e tempo.

Successivamente, si è pensato di preparare un materiale composito con le stesse materie prime attraverso un approccio di tipo self-assembling. Questi materiali sono stati preparati per eterocoagulazione di sospensioni nanometriche di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  a cui sono stati aggiunti l'ossido di grafene ed il sale metallico. Questa tecnica sfrutta l'attrazione tra superfici di carica opposta per favorire l'organizzazione spontanea dei materiali di partenza. I campioni ottenuti per miscelazione delle sospensioni degli ossidi, di GO e della soluzione di platino sono stati granulati utilizzando lo spray-freeze granulator che ha portato alla formazione di catalizzatori nanostrutturati con dimensioni micrometriche. La procedura sintetica è stata ottimizzata in termine di concentrazioni, ordine di aggiunta e rapporti molari tra le materie prime. La caratterizzazione SEM (Microscopia elettronica in scansione), TEM (Microscopia elettronica in trasmissione), XRD (Diffrazione a raggi X) e TPR (Riduzione in programmata di temperatura) e le misure di area superficiale dei materiali hanno permesso di studiare i materiali preparati. I catalizzatori ottenuti per granulazione sono stati provati nella reazione di riduzione di HMF a BHMF in fase liquida; in particolare è stata studiata l'influenza del tempo di reazione e del rapporto metallo/substrato.

La caratterizzazione effettuata sui diversi materiali e lo studio della loro attività catalitica nella reazione di riduzione di HMF a BHMF, ha permesso di valutare come la

morfologia e la composizione del supporto ceramico ed il metodo di preparazione dei catalizzatori influenzino le prestazioni catalitiche.

## **5.2 Catalizzatori in pellets con grafene ossido (GO) e platino (Pt)**

La prima parte del lavoro è stata svolta preparando catalizzatori strutturati a base di platino (Pt) e ossido di grafene (GO) supportati su pellets commerciali di TiO<sub>2</sub> anatase, aventi area superficiale di 42 m<sup>2</sup>/g.

### **5.2.1 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori**

Per la preparazione di questi pellets mediante impregnazione, come descritto nel paragrafo 4.2.1, è stata seguita una metodologia messa a punto in un lavoro precedentemente svolto<sup>1</sup>. Sono stati utilizzati due diversi metodi di essiccamento (rotavapor e pistola riscaldante) per velocizzare lo step di asciugatura nell'intero processo di sintesi; nel primo caso infatti, si ha un tempo di permanenza nel rotavapor di 3h, mentre nel secondo caso il tempo di essiccamento è ridotto a 20 minuti. Inoltre, sono stati preparati materiali con diverso contenuto metallico ed utilizzando due differenti ossidi di grafene commerciali per il ricoprimento dei pellets di TiO<sub>2</sub>.

In prima analisi, prima di procedere con il ricoprimento dei pellets, si è deciso di verificare se due impregnazioni consecutive di GO portassero a modifiche strutturali al GO stesso con formazione di grafite, quindi è stata effettuata una prova su delle piastrine di rame ponendo due gocce di GO sovrapposte ed essiccate in stufa a 120°C.

La Figura 5.1 mostra la presenza di una rugosità superficiale causata dai fogli di GO posti sulla lastrina. Inoltre è possibile osservare zone più scure, probabilmente dovute a una miglior sovrapposizione delle gocce, e zone più chiare dove è presente solo un piccolo strato di GO. Da questa caratterizzazione iniziale è stato possibile verificare che la doppia impregnazione di GO non ha comportato modifiche strutturali con conseguente stratificazione del grafene e formazione di grafite.

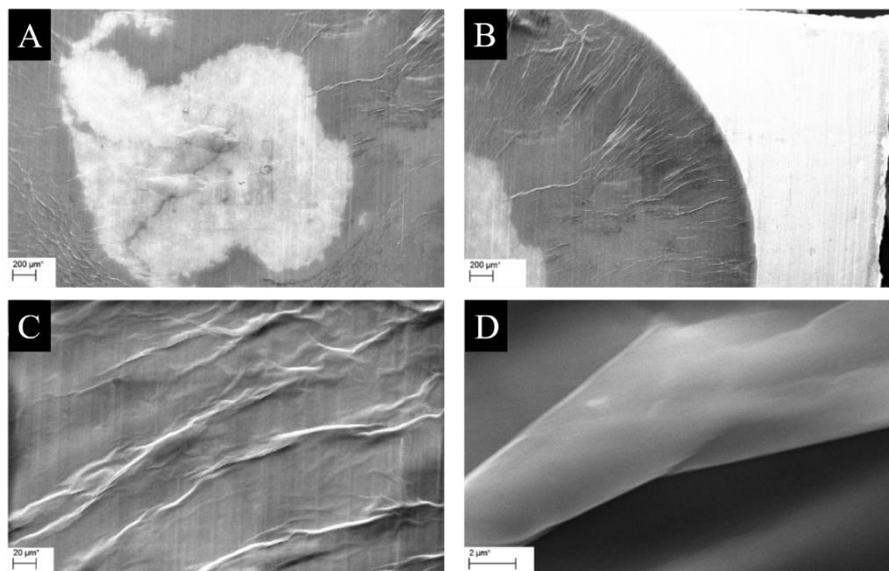


Figura 5.1 - Immagini SEM del campione ottenuto a seguito della deposizione di due gocce di GO su una piastrina di rame. A-B) ingrandimento 100x; C) ingrandimento 1000x; D) ingrandimento 20000x

Si è poi deciso di valutare la differenza tra due soluzioni commerciali di GO (Sigma Aldrich e Graphenea). Per poterle confrontare al meglio, due gocce di ciascuna soluzione sono state depositate su una piastrina di rame ed essiccate in stufa a 120°C. Successivamente ogni campione è stato analizzato mediante spettrometria Raman. Dagli spettri della Figura 5.2 non si notano differenze né di intensità né di posizione riguardanti le varie bande carboniose al variare del tipo di GO.

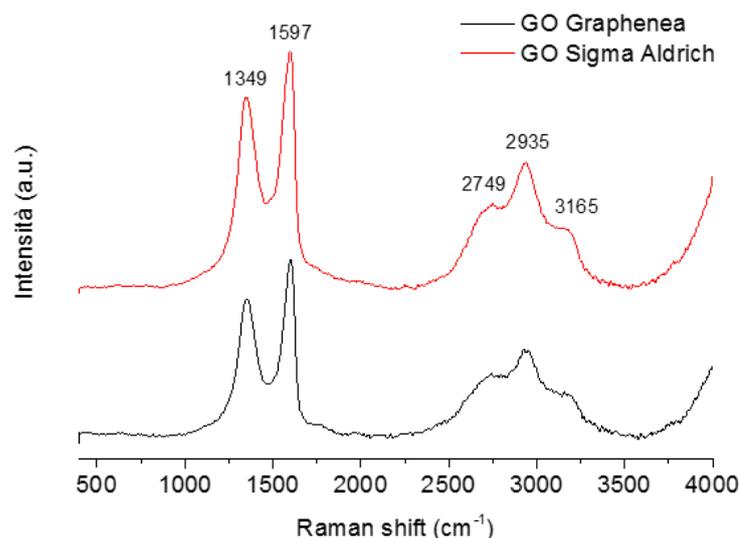


Figura 5.2 - Confronto spettri Raman delle due tipologie di Grafene Ossido: Graphenea (•) e Sigma Aldrich (•)

Confrontando gli spettri con quelli riportati in letteratura<sup>2</sup>, è stato possibile identificare le principali bande, tra cui:

- La banda D a  $1349\text{ cm}^{-1}$  originata dagli stretching delle zone degeneri  $A_{1g}$  (Figura 5.3<sup>3</sup>) che non sono attive al Raman. Questa banda è caratteristica della difettività del materiale in quanto, in presenza di difetti, si attivano delle vibrazioni che aumentano di intensità all'aumentare dei gruppi funzionali ossigenati, degli elementi dopanti, dei bordi e al diminuire delle dimensioni dei fogli di GO.

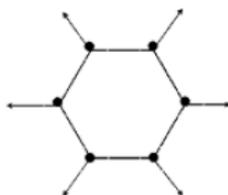


Figura 5.3 - Stretching del primo ordine delle zone degeneri  $A_{1g}$

- La banda G a  $1597\text{ cm}^{-1}$  è caratteristica di tutti gli atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  ed è originata dallo stretching del primo ordine delle zone doppiamente degeneri  $E_{2g}$  (Figura 5.4<sup>3</sup>). L'intensità di questa banda non viene influenzata né dalla presenza di difetti, né dal numero di strati.

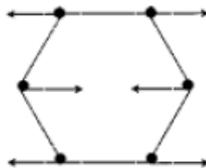


Figura 5.4 - Stretching del primo ordine delle zone doppiamente degeneri  $E_{2g}$

Il rapporto tra le intensità delle bande D e G indica il grado di ossidazione del GO e le dimensioni delle zone composte da atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  all'interno di un network di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^3$  e  $sp^2$ . Quando il GO viene ridotto, il rapporto delle intensità cala perché si recupera parte della struttura regolare del grafene.

- Le bande 2D a  $2749\text{ cm}^{-1}$  e 2D' a  $3165\text{ cm}^{-1}$  sono il sovratono delle bande D e D' rispettivamente e quindi sono meno intense, anche se nel grafene la banda 2D è molto intensa. Queste bande non hanno bisogno di difetti per essere attivate e si possono trovare anche nel grafene.
- La banda D+G (o D + D') a  $2935\text{ cm}^{-1}$  ha intensità proporzionale alla concentrazione di difetti e per questo motivo viene definita come 'defect sensitive'.<sup>2</sup> Le bande D, D+G e 2D' sono difficilmente interpretabili siccome sono sovrapposte tra loro. Si può notare che l'intensità delle bande D+G e 2D'

diminuisce nel campione ridotto perché sono presenti minori discontinuità strutturali sul campione.

Siccome non si osserva una variazione macroscopica dei picchi, delle proprietà e della purezza tra le due tipologie di GO, la scelta è stata unicamente dettata dal minor costo del prodotto della Graphenea.

È stato poi verificato il passaggio successivo del processo di sintesi dei sistemi strutturati, che prevede l'impregnazione dei pellets di  $\text{TiO}_2$  ricoperti dal GO con il precursore di platino:  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ . Si è deciso di valutare il metodo di aggiunta del Pt in due diverse modalità: mediante deposizioni successive di Pt e GO sulla piastrina di rame (drop casting), ognuna seguita da un ciclo di stufa prima a  $40^\circ\text{C}$  e poi a  $120^\circ\text{C}$ , o mediante co-deposizione miscelando mediante ultrasuoni la soluzione di GO e Pt, e depositando la miscela ottenuta su una piastrina di rame successivamente posta in stufa prima a  $40^\circ\text{C}$  e poi a  $120^\circ\text{C}$  (Figura 5.5). Entrambi i metodi di aggiunta sono stati essiccati su una piastrina di rame in stufa a  $60^\circ\text{C}$  e caratterizzati al SEM, Raman e TPR per verificare quale metodo fosse più efficace per ottenere un film omogeneo del precursore di Pt.

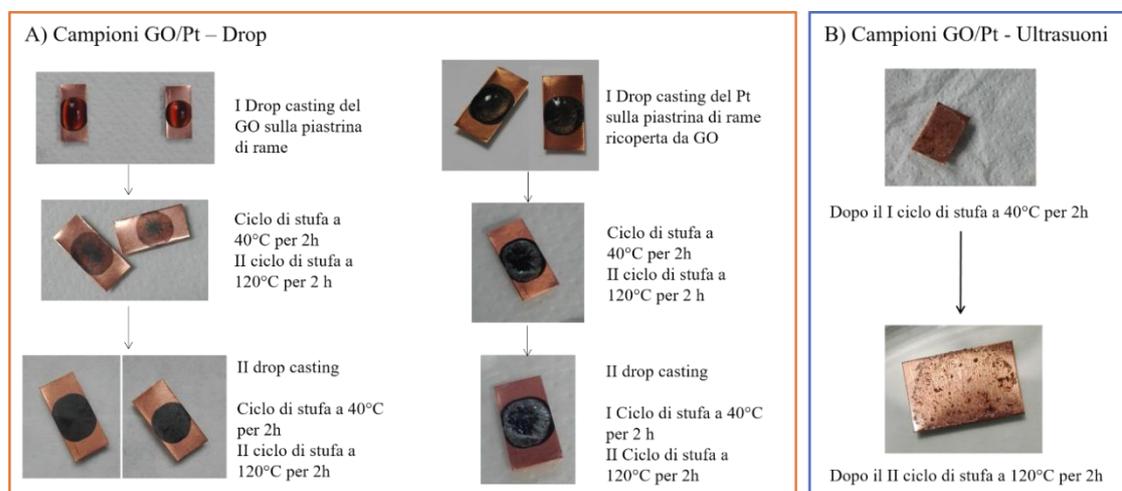


Figura 5.5- Schema di preparazione dei campioni con le diverse modalità di aggiunta del Pt: mediante deposizione sequenziale (drop casting) (A, •) e per co-deposizione (B, •)

Le immagini SEM delle piastrine di rame in Figura 5.6 mostrano una forte aggregazione del Pt posto a diretto contatto con il GO in soluzione mediante ultrasuoni (B, B'). Nel sistema ottenuto per drop casting (A, A'), invece, si può osservare come un sottile strato, composto dal precursore di Pt, vada a ricoprire il GO senza quasi aggregarsi. Quest'ultima tipologia di aggiunta del Pt è risultata la più omogenea all'analisi SEM, ma si è deciso di valutare la distribuzione superficiale mediante un'analisi Raman.

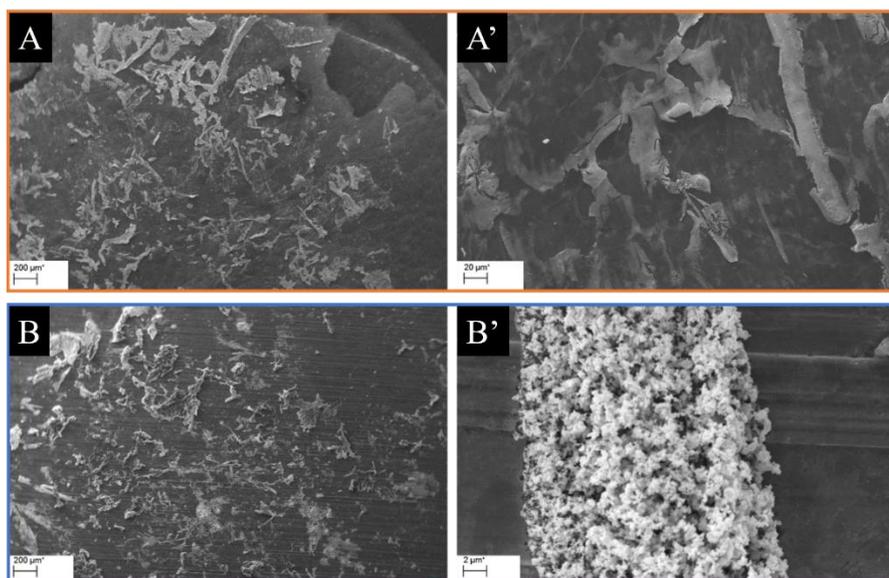


Figura 5.6 – Immagini SEM delle piastrine di rame con Pt e GO nelle due modalità di aggiunta: deposizione sequenziale (A, A') e co-deposizione (B, B').

Come si può notare nella Figura 5.7 lo spettro Raman del campione ottenuto per deposizione sequenziale (arancio) mostra i picchi caratteristici del GO molto definiti; mentre dallo spettro del campione ottenuto per ultrasuoni (blu) si nota che il picco D ( $1357\text{ cm}^{-1}$ ) risulta più intenso rispetto al picco G ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ), indice di una interazione avvenuta con il precursore di platino che comporta un aumento dell'intensità del picco.<sup>3</sup> Solitamente gli spettri Raman del GO mostrano la banda D meno intensa della banda G ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ); un aumento della banda D può rappresentare l'aumento dei difetti e quindi una maggiore interazione del Pt nella struttura, oppure la riduzione del GO.

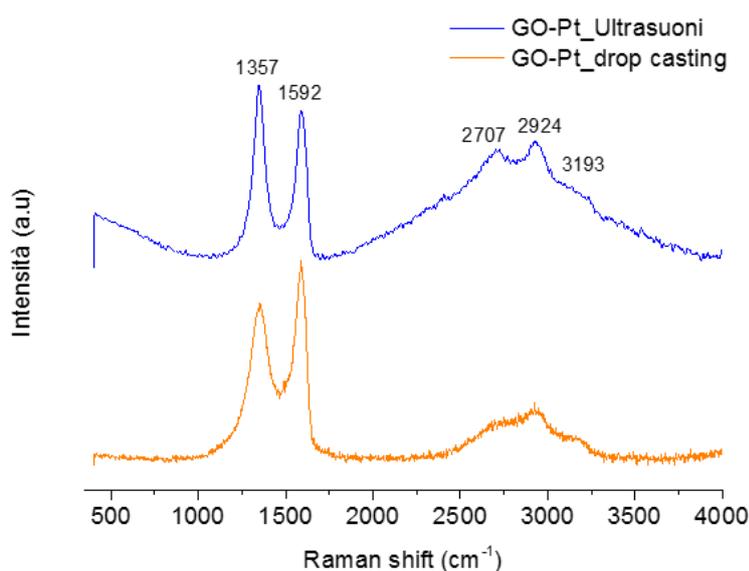


Figura 5.7 - Spettro Raman dei campioni ottenuti mediante: drop casting (•) e ultrasuoni (•)

Infine, è stata effettuata un'analisi sulle lastrine mediante la riduzione in programmata di temperatura (Figura 5.8), in modo da poter valutare il consumo di H<sub>2</sub> e la temperatura di riduzione dei campioni analizzati.

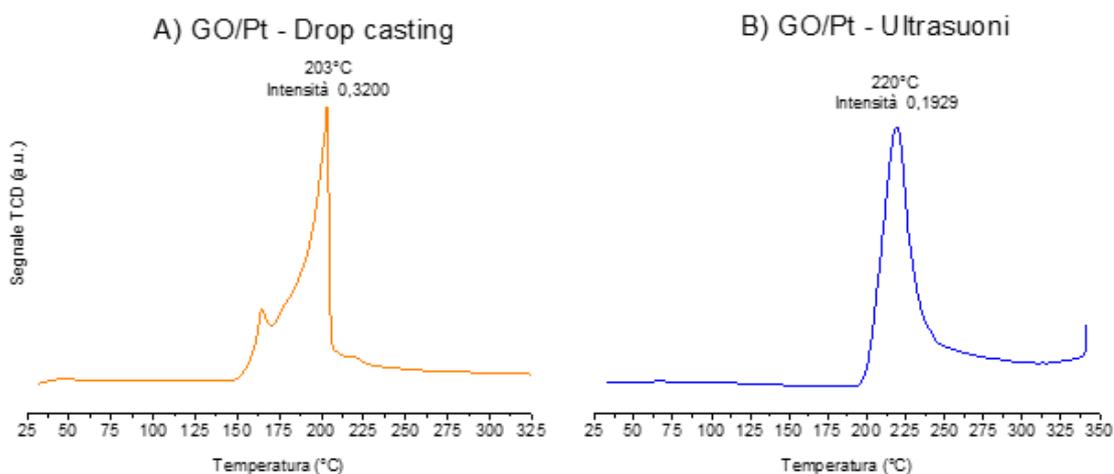


Figura 5.8 – analisi TPR dei campioni ottenuti per deposizione sequenziale (drop casting) (A, •) e co-deposizione (B, •).

Dal confronto tra gli spettri si può notare che il picco del campione A (drop casting) è più allargato e presenta una spalla probabilmente dovuta a differenti specie di Pt presenti sulla superficie, mentre dal grafico del campione B è possibile affermare che il metodo con gli ultrasuoni disperde meglio il Pt e quindi tutti gli atomi sono uguali tra loro e interagiscono in maniera analoga con il GO fornendo un picco più stretto. Tuttavia, la temperatura di riduzione subisce un incremento passando dal campione ottenuto per drop casting a quello per ultrasuoni per via dell'agglomerazione del Pt con il GO come già osservata al SEM. L'agglomerazione di Pt e GO nel campione B rende il sistema meno facilmente riducibile, probabilmente perché gli atomi di Pt sono meno accessibili viste le maggiori dimensioni delle particelle e la forte interazione con il GO stesso.

Si può quindi affermare che il drop casting è risultato la modalità di aggiunta migliore perché, considerando anche le immagini SEM, previene l'agglomerazione del Pt e lo rende più facilmente riducibile e quindi anche disponibile all'interazione con il substrato di interesse durante la reazione catalitica.

Dopo aver verificato tutte le fasi della procedura di sintesi per comprendere quali siano le condizioni migliori da utilizzare, la preparazione è stata effettuata secondo lo schema riportato nella Figura 5.9.

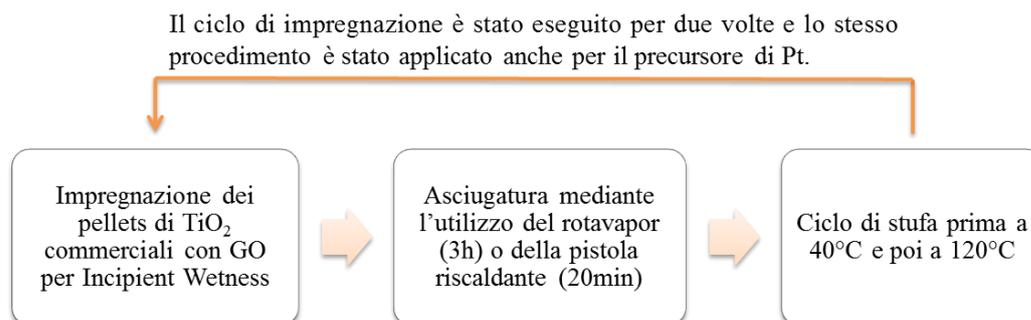


Figura 5.9 - Schema sintetico del processo di preparazione, mediante impregnazione, dei pellets di  $TiO_2$  commerciali

Come si osserva dallo schema riportato, i pellets di  $TiO_2$  commerciali sono stati impregnati, prima con GO e poi con Pt, mediante la tecnica incipient wetness e successivamente sono stati asciugati prima al rotavapor per 3h e poi in stufa a  $40^\circ C$  e  $120^\circ C$ . L'impregnazione è stata ripetuta due volte sia nel caso del GO che del Pt per avere un migliore ricoprimento superficiale.

Successivamente si è cercato di velocizzare i tempi di asciugatura, a seguito dell'impregnazione, utilizzando una pistola riscaldante al posto del rotavapor. È stato poi effettuato un confronto visivo (Figura 5.10) dei due campioni ottenuti con le differenti tecniche di preparazione dopo il ciclo di stufa a  $40^\circ C$ .

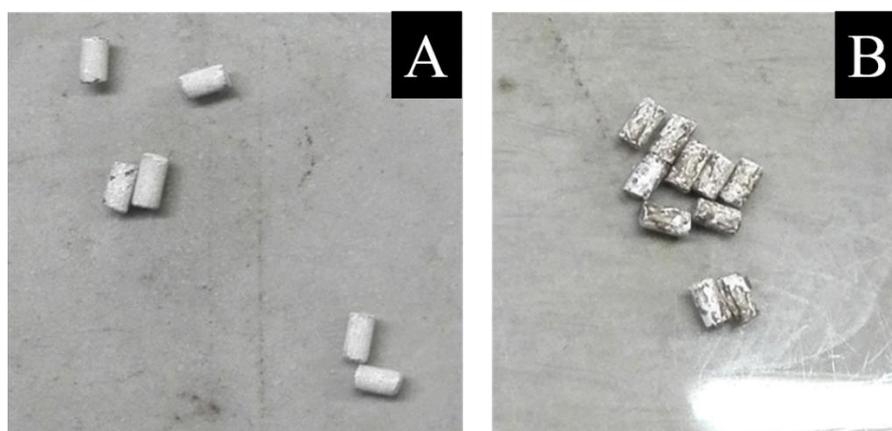


Figura 5.10 - Immagine dei pellets ottenuti al seguito dei due processi di preparazione dopo il ciclo di stufa a  $40^\circ C$ : A) metodo con rotavapor; B) metodo con pistola riscaldante.

Dalle immagini riportate è possibile notare che i pellets ottenuti con l'utilizzo del rotavapor (Figura 5.11) nella fase di essiccamento (A) risultano più omogenei rispetto a quelli ottenuti con l'utilizzo della pistola riscaldante (B), probabilmente perché questa tipologia di asciugatura è troppo veloce. Si è quindi deciso di non proseguire con l'utilizzo della pistola riscaldante.



Figura 5.11 - Sistema di asciugatura mediante l'utilizzo del Rotavapor<sup>1</sup>

Dopo aver scelto la tipologia di GO e verificato il metodo di deposizione ottimale, è stata effettuata una ulteriore caratterizzazione sulla distribuzione del precursore di Pt,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ , sui pellets di  $\text{TiO}_2$ . I pellets sono stati inizialmente analizzati mediante spettroscopia Raman per osservare la distribuzione dei composti in due differenti zone superficiali. In Figura 5.12 sono riportati gli spettri acquisiti in zone differenti dello stesso campione: la prima con basso ricoprimento e la seconda con prevalenza di GO.

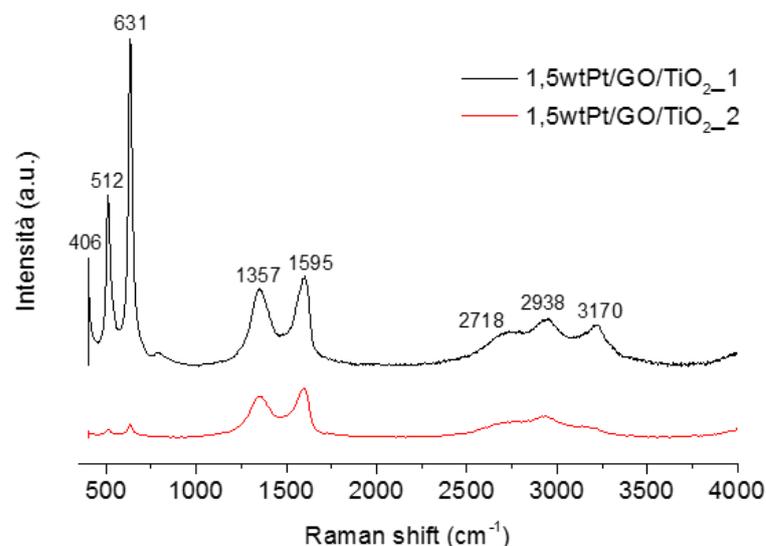


Figura 5.12 - Spettri Raman del campione Pt/GO/TiO<sub>2</sub> in due differenti zone: una con prevalenza di TiO<sub>2</sub> (•) (TiO<sub>2</sub>\_1) ed una con prevalenza di GO (•) (TiO<sub>2</sub>\_2)

Il primo spettro mostra, oltre ai picchi caratteristici del GO, tre ulteriori picchi intensi che si trovano nella zona sotto ai  $1000\text{cm}^{-1}$  dovuti alla  $\text{TiO}_2$  anatase. Nello spettro 2 si può notare come le bande del GO siano molto intense rispetto a quelle della  $\text{TiO}_2$  probabilmente perché in quella zona è presente un film di GO che va a ricoprire correttamente il supporto, contrariamente a quanto osservato nello spettro 1. Si potrebbe trattare, infatti, di un assottigliamento del film di GO che va a mostrare parte della  $\text{TiO}_2$

sottostante causando un aumento di intensità dei picchi con lunghezza d'onda sotto ai  $1000\text{cm}^{-1}$ . Si deduce quindi che i campioni preparati con questa metodologia non sono perfettamente omogenei, poiché presentano zone solo parzialmente ricoperte dal GO.

In seguito, per valutare se la presenza del grafene ossido modificasse le proprietà dei sistemi strutturati, sono state effettuate delle prove di riduzione in programmata di temperatura sui pellets di  $\text{TiO}_2$  anatase ricoperti dal solo precursore di platino. Poi è stato effettuato un confronto (Figura 5.13) tra il campione ricoperto con solo Pt e quelli ricoperti da GO/Pt. Il carico metallico che ricopre la superficie (1.5wt%Pt) è costante in modo da non aggiungere ulteriori variabili durante il confronto.

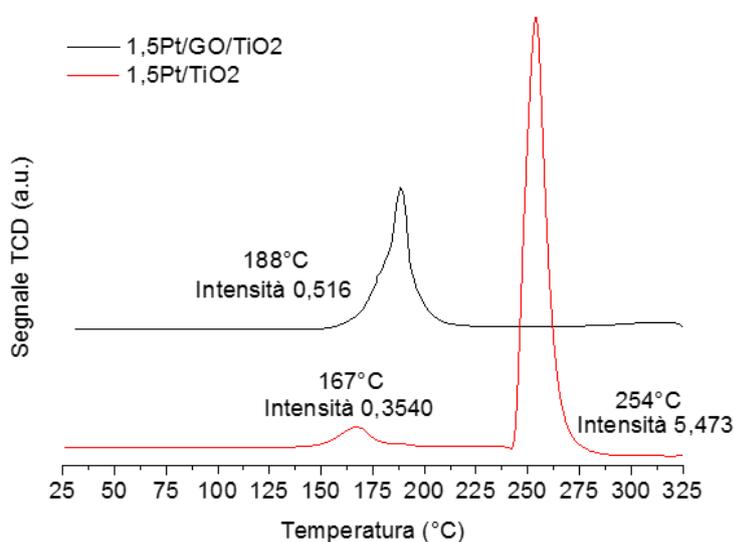


Figura 5.13 - Riduzione in programmata di temperatura dei campioni contenenti solo 1.5wt%Pt (●) e ricoperti da 1.5wt%Pt/GO (●)

Osservando le curve sono evidenti sia la differenza dell'intensità di segnale, sia la variazione della temperatura di riduzione. La temperatura di riduzione del campione 1.5%wtPt/GO/TiO<sub>2</sub> è pari a 188°C, mentre nel caso del campione 1.5%wtPt/TiO<sub>2</sub> (●) la temperatura di riduzione è maggiore, 254°C; inoltre, nello spettro di quest'ultimo campione, è presente un picco a 167°C probabilmente dovuto ad una parziale degradazione del precursore di platino durante la riduzione. Questa parziale degradazione è visibile anche nel campione 1.5%Pt/GO/TiO<sub>2</sub>, evidenziata dalla presenza di una spalla nel picco di riduzione a 188°C.

Infine è stato modificato il carico metallico dei pellets al fine di studiare l'influenza della dispersione e della quantità del metallo sull'attività catalitica. Le quantità in peso di Pt utilizzate per ricoprire i catalizzatori strutturati, analizzati successivamente in spettroscopia Raman (Figura 5.14), sono state: 0.5%wtPt, 1.5%wtPt e 3%wtPt.

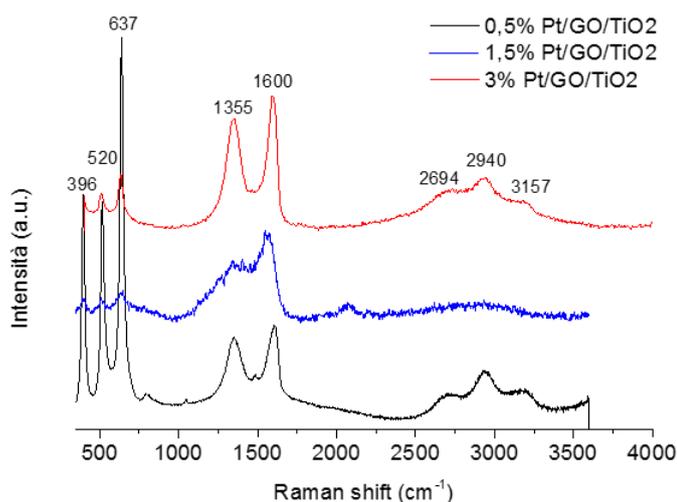


Figura 5.14 - Spettri Raman dei pellets con diverso contenuto di Pt sulla superficie: 0.5%wtPt (●); 1.5%wtPt (●) e 3%wtPt (●)

Da questo grafico non è stato possibile riscontrare differenze sostanziali, in quanto i dati hanno indicato che con tutti e tre i carichi metallici non era presente un ricoprimento omogeneo e la differente aggiunta di Pt non portava a modifiche delle posizioni delle bande caratteristiche del GO. Questi sistemi, preparati a differente carico metallico, sono stati analizzati mediante analisi TPR (Figura 5.15).

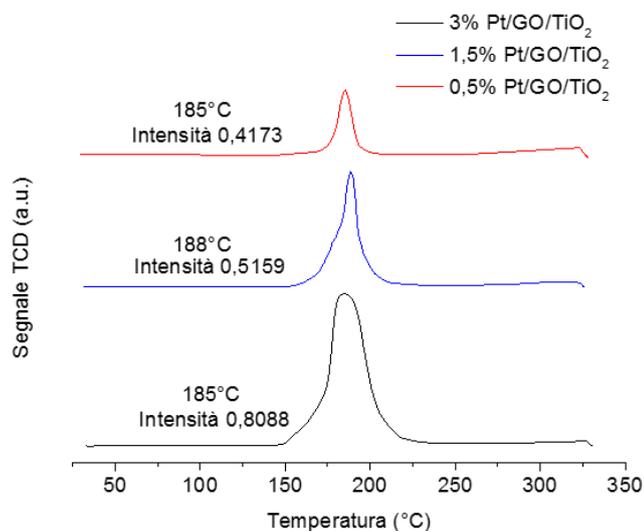


Figura 5.15 - Analisi TPR di campioni a diverso contenuto metallico: 0.5%wtPt (●); 1.5%wtPt (●) e 3%wtPt (●)

I grafici ottenuti mostrano che la temperatura di riduzione del platino nei tre campioni rimane costante a 185°C circa. Per quanto riguarda il picco di riduzione, invece, è possibile notare che diminuendo il carico metallico superficiale diminuisce l'intensità del picco, siccome è presente una quantità inferiore di moli di Pt da ridurre. Inoltre il picco dei campioni al 3% e 1.5% mostrano una spalla probabilmente dovuta alla

decomposizione del precursore di Pt,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ , che si va a sommare alla riduzione di Pt. Nel campione meno concentrato (0.5%) non si osserva alcuna spalla per via della minore intensità del picco, dovuta alla minore quantità di Pt impregnata sui pellets.

## 5.2.2 Prove catalitiche

I catalizzatori strutturati ottenuti durante questa prima fase di caratterizzazione sono stati testati nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF (Figura 5.16) modificando alcuni parametri di reazione e di preparazione, tra cui: pressione, concentrazione del reagente, tempo, velocità di agitazione, numero di impregnazioni di GO e carico metallico.

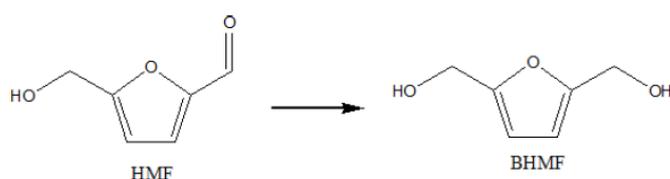


Figura 5.16 - Riduzione dell'HMF a BHMF

Le reazioni sono state effettuate in una autoclave (Figura 5.17) partendo dalle seguenti condizioni di reazione:

- Pressione di idrogeno: 20-40bar
- Temperatura: 60°C
- Tempo di reazione: 3h
- Velocità di agitazione: 200-400rpm
- Rapporto molare dei reagenti (Pt:HMF): 1:100
- Volume di acqua: 25-50ml



Figura 5.17 – Autoclave per le prove catalitiche

Dopo aver verificato l'influenza dei vari parametri sulla conversione di HMF, resa di BHMF e selettività in BHMF, le reazioni sono state effettuate anche sui catalizzatori privi di GO per verificarne gli eventuali vantaggi apportati.

#### *Influenza del numero di impregnazioni e tipologia di GO utilizzato*

Per verificare che la tipologia di GO utilizzata e il numero di impregnazioni effettuate non influenzino le prestazioni del materiale finale, sono state svolte delle prove catalitiche sui pellets riportati in Tabella 5.1.

*Tabella 5.1 - Composizione dei campioni utilizzati per la verifica delle ipotesi precedentemente effettuate*

	<b>Nome</b>	<b>GO utilizzato</b>	<b>Deposizioni</b>
<b>1</b>	1.5wt% Pt/GO/TiO <sub>2</sub>	Graphenea	2
<b>2</b>	1.5wt% Pt/GO(SA)/TiO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	2
<b>3</b>	1.5wt% Pt/GO/TiO <sub>2</sub>	Graphenea	3

Le prove catalitiche sono state effettuate sulle tre tipologie di pellets nelle medesime condizioni di temperatura (60°C), velocità di agitazione (200rpm), pressione di idrogeno (20bar) e tempo (3h).

Il grafico della Figura 5.18 mostra una minima differenza tra i pellets ottenuti con il GO della Graphenea e con il GO della Sigma Aldrich, pertanto i campioni preparati con le due diverse tipologie di GO commerciali sono perfettamente confrontabili. Anche in presenza di una terza impregnazione non si sono notati grossi nelle prestazioni catalitiche, per cui si è deciso di utilizzare due impregnazioni invece che tre, in modo da avere un minor impaccamento del GO evitando l'eventuale formazione della grafite.

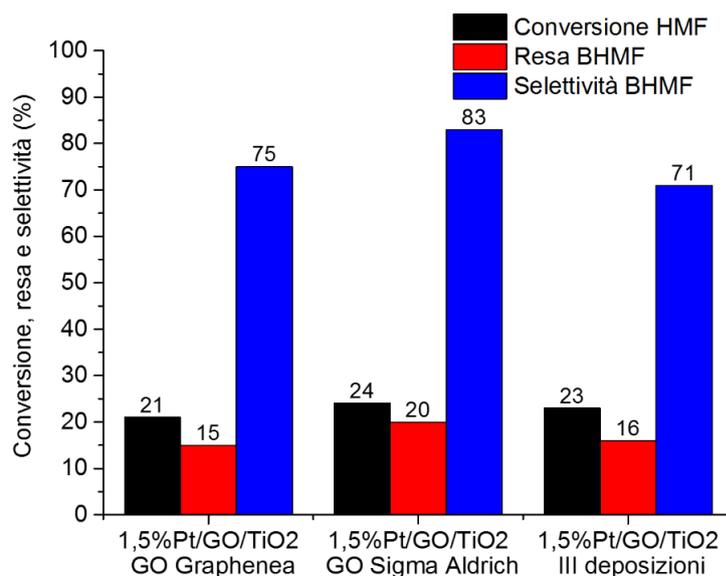


Figura 5.18 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) al variare della tipologia di GO e numero di impregnazioni

### Influenza della variazione del carico metallico

Per completare lo studio sulla preparazione dei pellets, è stata valutata l'influenza del carico metallico nella reazione in modo da preparare un catalizzatore strutturato ottimale per le condizioni di reazione utilizzate. I campioni riportati nella Tabella 5.2 sono stati testati nelle stesse condizioni di pressione (20bar), temperatura (60°C), velocità di agitazione (200rpm) e tempo (3h).

Tabella 5.2 - Campioni sperimentati a differente carico metallico

Nome del campione	Carico metallico (wt%)
3% wtPt/GO/TiO <sub>2</sub>	3
1.5% wtPt/GO/TiO <sub>2</sub>	1.5
0.5% wtPt/GO/TiO <sub>2</sub>	0.5

Nella Figura 5.19 si possono osservare le variazioni dei parametri: conversione di HMF, resa e selettività in BHMF, al variare del contenuto metallico superficiale dei vari sistemi strutturati. Si può notare che non ci sono variazioni consistenti in questi parametri, i quali sembrano rimanere simili, e pertanto si deduce a questi carichi metallici, la reazione decorrerà alla stessa maniera.

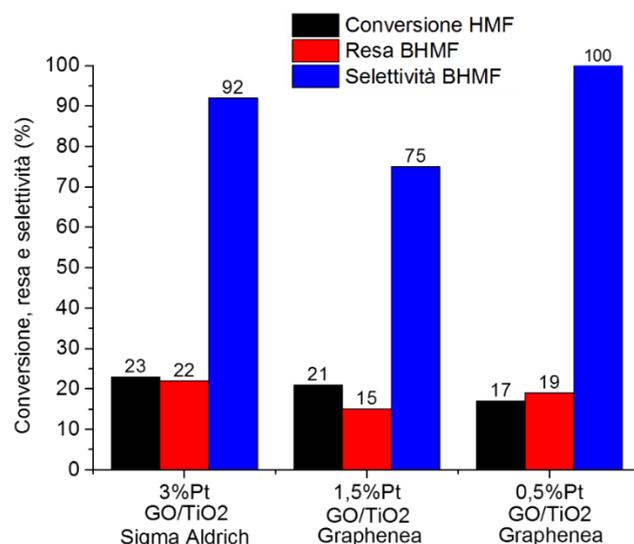


Figura 5.19 – Conversione (•), selettività (•) e resa (•) al variare del contenuto metallico

### Influenza della concentrazione del reagente

Dopo aver appreso la migliore tipologia di preparazione e il contenuto metallico ottimale, è stata effettuata un'ulteriore prova andando a modificare la concentrazione di HMF posta nel reattore a inizio reazione, diluendo la stessa massa in 25ml e 50ml di acqua. Anche in questo caso i campioni sono stati provati nelle medesime condizioni di temperatura (60°C), pressione (20bar), velocità di agitazione (200rpm) e tempo (3h).

Dalla Figura 5.20 è possibile osservare una diminuzione trascurabile dei valori di conversione, resa e selettività in proporzione all'aumento dei ml di H<sub>2</sub>O utilizzati. Per questo motivo si è deciso di utilizzare la minore quantità di solvente per condurre la reazione.

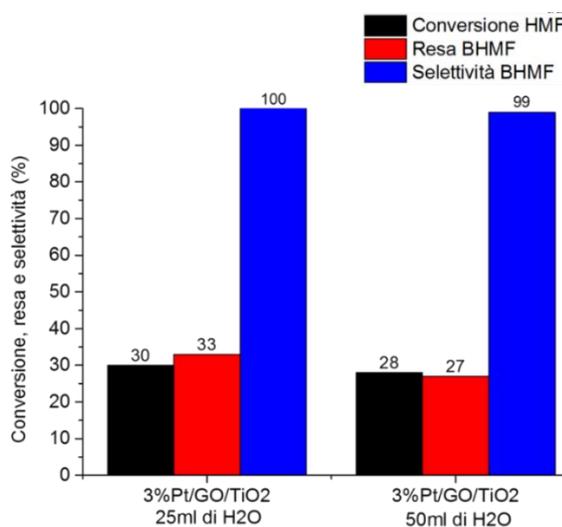


Figura 5.20 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) al variare della concentrazione di reagente (HMF)

### *Influenza della velocità di agitazione*

In principio si è notato che l'elevata velocità di agitazione frantumava completamente i pellets, perciò si è deciso di diminuire la velocità di agitazione per ovviare a questo problema. Tuttavia per verificare se la velocità di agitazione andasse ad influenzare i parametri della reazione sono state effettuate delle prove catalitiche a 200rpm e a 400rpm.

Anche in questo caso (Figura 5.21) non si notano evidenti variazioni di conversione, resa o selettività tra i campioni provati con due diverse velocità di agitazione, quindi si è deciso di utilizzare la velocità minore al fine di evitare la rottura dei pellets.

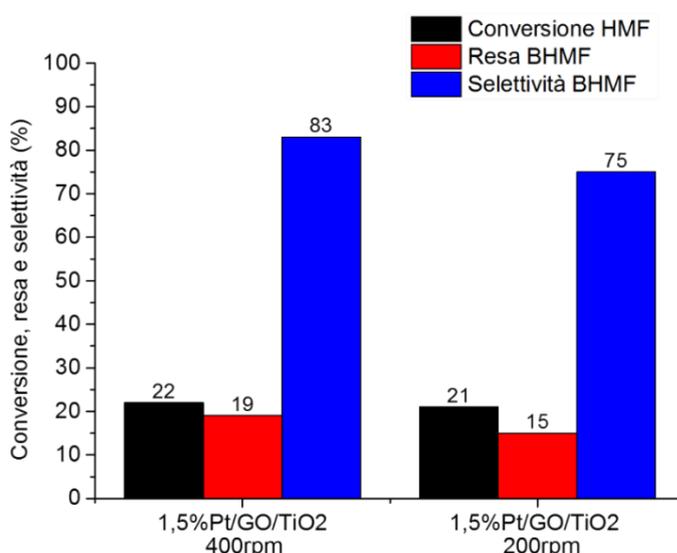


Figura 5.21 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) ottenute a diversa velocità di agitazione: 200 e 400rpm

### *Influenza della rottura dei pellets durante la reazione*

In seguito alle prove a due differenti velocità di agitazione, è stata indagata l'influenza della rottura dei pellets sulle prestazioni catalitiche. È stato effettuato un confronto dei risultati ottenuti dalle reazioni catalizzate dai pellets 1.5%Pt/GO/TiO<sub>2</sub> integri, rotti a metà e frantumati. Tutti i catalizzatori sono stati ridotti nello stesso modo e negli ultimi due casi sono stati rotti dopo il trattamento di riduzione. Le condizioni di reazione come: temperatura (60°C), pressione (20bar), velocità di agitazione (200rpm) e tempo (3h), sono state mantenute costanti.

Dalla Figura 5.22 è possibile osservare che è presente una variazione tra le prestazioni catalitiche dei pellets integri e dei pellets rotti a metà pari a circa 10 punti percentuale; inoltre si osserva un ulteriore aumento della conversione e della resa (quasi 20%) a

seguito della completa frantumazione dei pellets. La selettività in BHMF è l'unico parametro a rimanere invariato. L'aumento di resa e conversione che si osserva utilizzando i pellets rotti può indicare la presenza di problemi diffusivi. La diffusione dell'idrogeno sul sito attivo del catalizzatore risulta difficoltoso nei sistemi in forma di pellets ma non nel caso essi siano ridotti in forma di polvere.

Tuttavia volendo mantenere la struttura dei pellets integra, si è cercato di ottimizzare le altre condizioni di reazione per massimizzare conversione, resa e selettività.

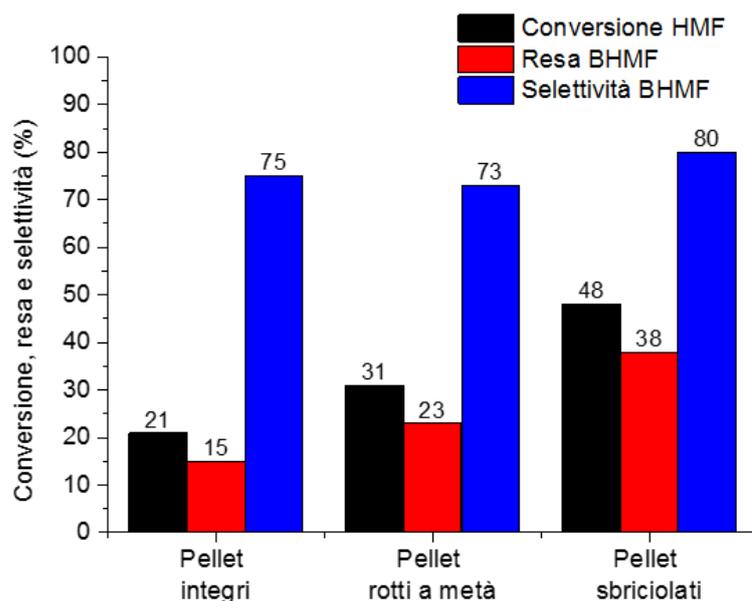


Figura 5.22 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) nel caso dell'utilizzo di pellets integri, rotti a metà e sbriciolati

### *Influenza della pressione*

È stata valutata l'influenza della pressione di idrogeno sulla conversione di HMF, selettività e resa in BHMF. Le prove sono state effettuate utilizzando una pressione di idrogeno pari a 20 e 40 bar, mentre gli altri valori sono rimasti invariati.

Dal grafico in Figura 5.23 si può osservare come una variazione della pressione di idrogeno utilizzata, non vada ad influire sulla resa, conversione e selettività. Tutti i parametri variano in modo non significativo, aumentando di qualche punto percentuale quando si passa dalla reazione a 20 bar a quella a 40 bar di idrogeno. Questo incremento, essendo minimo, non giustifica una modifica della pressione di idrogeno utilizzata.

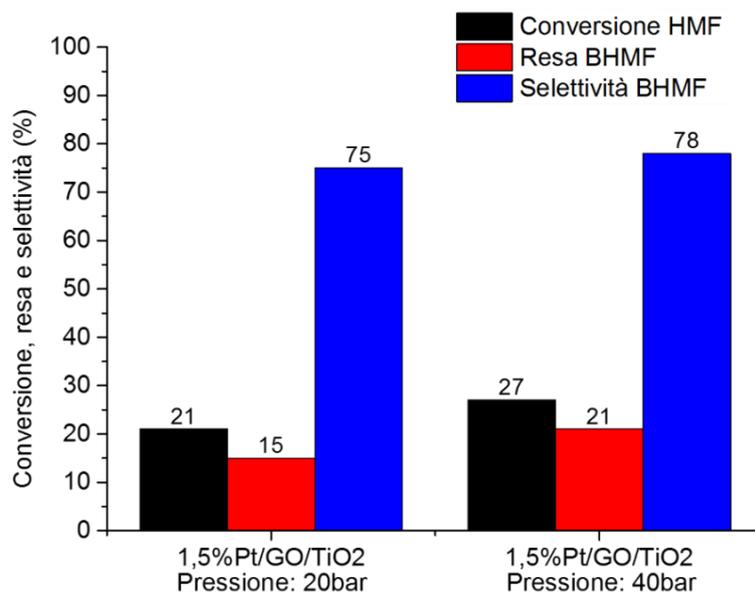


Figura 5.23 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) ottenuti a diverse pressioni di idrogeno applicate: 20 e 40 bar.

### *Influenza del tempo di reazione*

L'ultimo parametro di cui è stato necessario valutare l'influenza sul decorrere della reazione è il tempo. Si è deciso di valutare il campione contenente l'1.5%wtPt dopo 1, 3, 6 e 15 ore, per poter osservare eventuali cambiamenti nei parametri di reazione che vadano a motivare una modifica delle condizioni fino ad ora utilizzate. La temperatura (60°C), pressione (20bar) e velocità di agitazione (400rpm) sono rimaste costanti.

Il grafico mostrato in Figura 5.24 evidenzia un aumento progressivo della conversione dell'HMF e della resa in BHMF all'aumentare del tempo, mentre la selettività rimane circa costante. Il tempo di reazione risulta quindi un parametro importante da considerare per poter aumentare la produzione di BHMF. Le prove catalitiche effettuate hanno dimostrato che solo l'aumento del tempo di reazione ha portato ad un incremento della produzione di BHMF, a differenza di tutti gli altri parametri operativi.

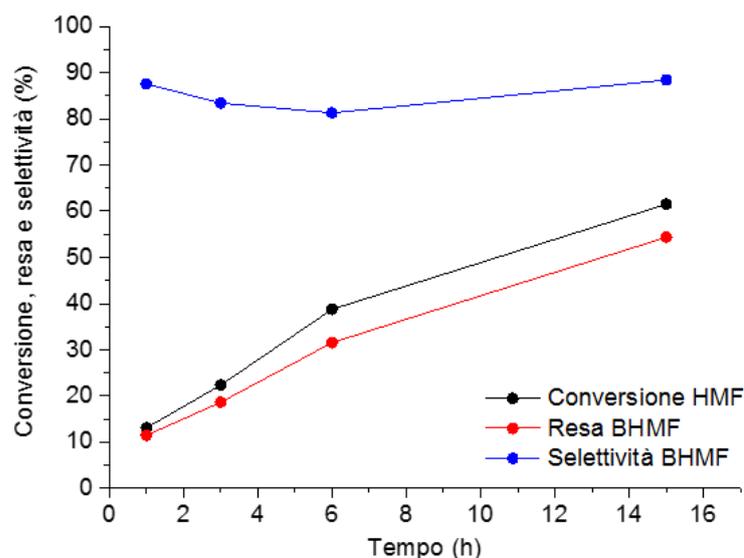


Figura 5.24 - Andamento della reazione di riduzione dell'HMF a BHMf in funzione del tempo di reazione catalizzata da pellets costituiti da 1.5%wtPt/GO/TiO<sub>2</sub> (Conversione •, resa • e selettività •)

### Catalizzatori privi di GO

Per poter comprendere l'eventuale effetto aggiuntivo apportato dal grafene ossido, è stato effettuato un confronto tra i pellets contenenti il GO e pellets preparati in assenza di GO (Figura 5.25).

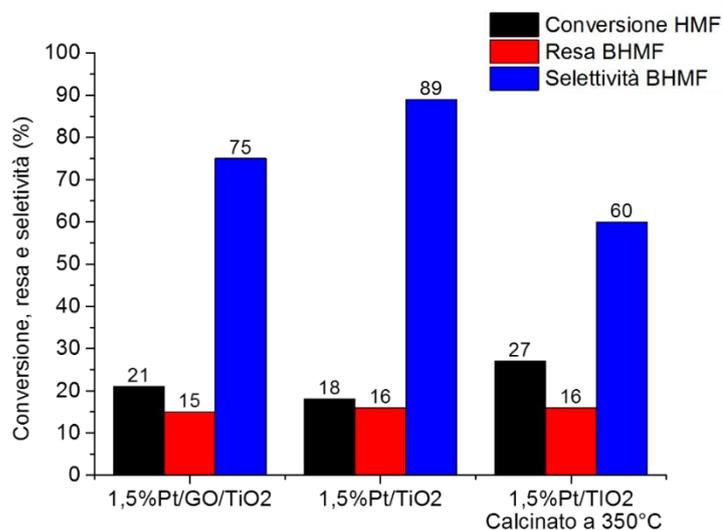


Figura 5.25 - Conversione (•), selettività (•) e resa (•) di campioni con e senza il GO calcinati e non calcinati

A seguito delle prove catalitiche effettuate su questi campioni, non sono state riscontrate variazioni significative se non nel campione calcinato. Quest'ultimo ha mostrato un minimo incremento di conversione ed un'elevata diminuzione della selettività (quasi il 20-30% in meno) probabilmente dovuto all'aggregazione del metallo avvenuta durante il

trattamento termico. Per questo motivo ed a causa della degradazione del GO si è deciso di non effettuare il trattamento di calcinazione dei pellets. Infine, dal confronto dei sistemi ottenuti con o senza GO si è dedotto che non ci sono differenze sostanziali dei parametri di reazione, quindi il grafene ossido sembra non aver apportato alcun miglioramento delle proprietà dal materiale. Probabilmente questo è dovuto all'utilizzo di una procedura sintetica difficilmente riproducibile che impiega un quantitativo molto basso di ossido di grafene e che non favorisce una buona interazione Pt-GO, rendendo quindi la presenza di questo materiale non influente. Si è reso quindi necessario mettere a punto un materiale differente, preparato con una diversa metodologia per la sintesi di materiali compositi a base di TiO<sub>2</sub>, GO e Pt.

## 5.3 Materiali nanostrutturati con GO e Pt

La seconda parte del lavoro di tesi consiste nella preparazione e caratterizzazione di catalizzatori strutturati contenenti platino (Pt) e ossido di grafene (GO) inglobati all'interno di strutture porose di forma sferica a base di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . La preparazione dei sistemi è stata effettuata, come descritto nel paragrafo 4.2.2, mediante spray-freeze-drying e la procedura è stata ottimizzata al fine di ottenere granulati costituiti da  $\text{TiO}_2$ -GO- $\text{SiO}_2$ -Pt di forma sferica e precisa morfologia. Le materie prime ed i granulati ottenuti sono stati caratterizzati con varie tecniche, tra cui: ELS, SEM, TEM, TPR, BET. Infine, anche su questi materiali sono state condotte alcune prove catalitiche di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF).

### 5.3.1 Ottimizzazione del processo di granulazione

L'ottimizzazione del processo di granulazione è costituita da diverse fasi che riguardano la caratterizzazione delle materie prime, il miglioramento delle proprietà fisiche delle sospensioni da granulare, l'ordine di aggiunta dei vari reagenti nelle miscele da spruzzare e la caratterizzazione dei granulati finali.

#### *Studio dei SOL*

La prima fase di ottimizzazione del processo di granulazione avviene quindi attraverso lo studio dei materiali di partenza. Le materie prime che sono state oggetto di questo lavoro di tesi, sono: nanopolvere di titania AEROXIDE P25 ( $\text{TiO}_2$ ), sospensione colloidale di silice LUDOX HS-40 ( $\text{SiO}_2$ ) e grafene ossido (GO) GRAPHENEA in sospensione con concentrazione pari a 0.004g/ml.

Prima di procedere alla miscelazione e preparazione dei granulati, questi composti sono stati caratterizzati singolarmente in modo da stabilire il migliore ordine di aggiunta e la composizione più opportuna al fine di ottenere catalizzatori strutturati stabili e resistenti alla ridispersione in acqua in condizioni di agitazione. Per comprendere il comportamento delle sospensioni di  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e GO, sono state effettuate delle misure di potenziale Z al variare del pH della sospensione (Figura 5.26).

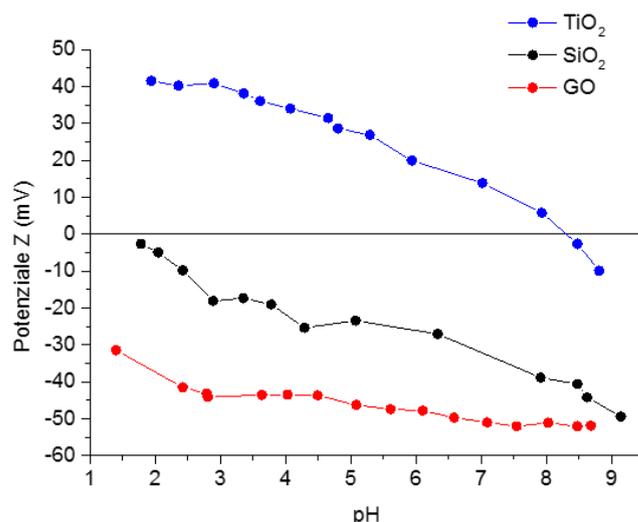


Figura 5.26 - Curve di potenziale Z in funzione del pH per le sospensioni di TiO<sub>2</sub> (•), SiO<sub>2</sub> (•) e GO (•).

Il grafico mostra tre andamenti molto diversi tra loro. Il campione TiO<sub>2</sub> (curva blu) mostra valori positivi quasi nell'intero intervallo di pH, fino ad arrivare a pH circa 8 dove è presente il punto isoelettrico. La curva della SiO<sub>2</sub> (nera) e quella del grafene ossido (rossa) presentano invece valori di potenziale Z negativi nell'intero intervallo di pH considerato. Si osserva, inoltre, che i valori assoluti di potenziale Z del campione GO risultino particolarmente molto alti, compresi tra -30 a -50 mV, dimostrando un'elevata stabilità colloidale.

Sulla base di questa preliminare caratterizzazione a livello di potenziale Z, si è deciso di miscelare i vari composti tra loro sfruttando le interazioni elettrostatiche date dalla diversa carica superficiale attraverso quindi un processo di eterocoagulazione.

#### *Ottimizzazione spray-freeze-drying e caratteristiche sospensione da granulare*

La seconda fase del processo di ottimizzazione della sintesi mediante spray-freeze-drying prevede uno studio per identificare il migliore ordine di aggiunta e la composizione ottimale dei materiali. Sono quindi state preparate diverse tipologie di granulati, contenenti TiO<sub>2</sub>, GO, SiO<sub>2</sub> e successivamente Pt modificando i rapporti dei reagenti, l'ordine di aggiunta e la tipologia di miscelazione (Tabella 5.3). Sulla base di risultati ottenuti in un lavoro precedentemente svolto<sup>4</sup> i primi campioni sono stati preparati con un rapporto in peso SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> pari a 5 e condizioni di granulazioni standard, come riportate nella Tabella 5.3. Uno studio preliminare ha permesso di ottimizzare i seguenti parametri:

- Tempo di invecchiamento, valutando l'influenza sulla stabilità delle sospensioni (campione **TiSi\_1** e **TiSi\_2**) contenenti i due ossidi;
- Rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>, metodo di miscelazione, ordine di aggiunta delle fasi e rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:GO, in campioni contenenti le fasi: TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e GO (campioni **TiSiGO\_1** – **TiSiGO\_4**).

Le caratteristiche e le prestazioni dei sistemi così ottenuti, sono state confrontate con alcuni sistemi di riferimento, preparati secondo lo stesso procedimento, per poter valutare in che modo la presenza di GO e di silice influenzino il materiale finale.

Tabella 5.3 - Elenco dei campioni preparati con la tecnica dello spray-freezedrying costituiti da TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, GO e Pt

Nome campione	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{TiO}_2}$	$\frac{\text{GO}}{\text{TiO}_2}$	Pt*	Concentrazione solido finale (%)	Tipologia miscelazione
<b>TiSi_1</b>	5	0	0	<b>9</b>	Ball Milling (BM)
<b>TiSi_2</b>	5	0	0	<b>9</b>	BM e due giorni di invecchiamento
<b>TiSiGO_1</b>	3	0,045	0	<b>5</b>	BM
<b>TiSiGO_2</b>	3	0,045	0	<b>5</b>	Ultrasuoni (US)
<b>TiSiGO_3</b>	5	0,067	0	<b>7</b>	BM
<b>TiSiGO_4</b>	5	0,067	0	<b>7</b>	US
<b>TiGOSi_1</b>	5	0,070	0	<b>14</b>	BM prima e dopo l'aggiunta di SiO <sub>2</sub>
<b>TiGOSi_2</b>	5	0,070	0	<b>14</b>	BM
<b>TiGOSi_3</b>	3	0,040	0	<b>13</b>	BM
<b>TiGO</b>	0	0,040	0	<b>10</b>	BM
<b>TiGOSi_4</b>	0,5	0,040	0	<b>13</b>	BM

<b>TiGOPtSi</b>	0,5	0,040	0.5	<b>13</b>	BM
<b>TiGOSiPt</b>	0,5	0,040	0.5	<b>13</b>	BM
<b>TiSiPt</b>	0,5	0	0.5	<b>13</b>	BM
<b>TiPt</b>	0	0	0.5	<b>10</b>	BM
<b>TiSi_3</b>	0,5	0	0	<b>13</b>	BM

*\* la quantità di Pt nei vari granulati è 0.5%wt rispetto alla quantità di solido presente nella sospensione, che in alcuni casi può essere TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-GO.*

L'influenza del tempo sulla stabilità dei nanosol è stata valutata preparando due campioni con un rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> di 1:5 (**TiSi\_1** e **TiSi\_2**), agitati mediante ball milling utilizzando sfere di ZrO<sub>2</sub> con diametro pari a 5mm. La differenza tra i due campioni consiste nel tempo di attesa tra l'agitazione e la granulazione con il metodo di spray-freeze-drying. Lo scopo è verificare se la pianificazione di un tempo di invecchiamento possa influenzare o meglio favorire la gelificazione della SiO<sub>2</sub> al punto da poter migliorare le caratteristiche del granulato finale, dato un aumento delle proprietà reologiche (densità e viscosità) che possono facilitare alcuni steps del processo di granulazione. In particolare, **TiSi\_1** è stato preparato e immediatamente sottoposto al processo di granulazione (tempo di invecchiamento = 0), mentre **TiSi\_2** dopo l'agitazione è stato stoccato per due giorni e solo successivamente liofilizzato. Per valutare ciò è stata effettuata una caratterizzazione colloidale delle due nanosospensioni (prima della granulazione) eseguendo una titolazione del potenziale Zeta in funzione del pH. (Figura 5.27).

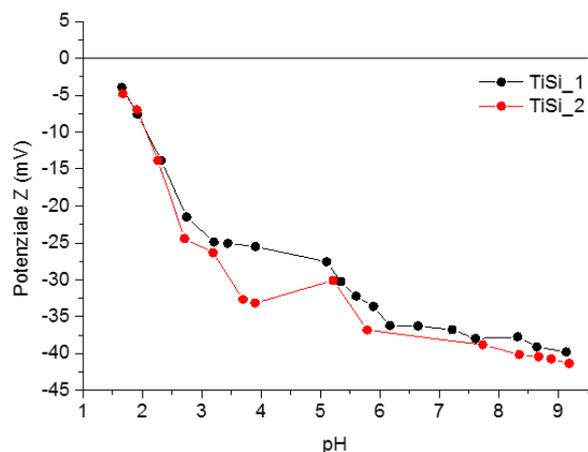


Figura 5.27 - Influenza del tempo di gelificazione sulla stabilità delle sospensioni a base di  $TiO_2$  e  $SiO_2$  con rapporto in peso  $TiO_2:SiO_2$  di 1:5 liofilizzate subito dopo la loro preparazione (TiSi\_1, ●) e dopo 48 ore (TiSi\_2, ●).

I due campioni mostrano curve sovrapponibili tra loro, dimostrando che hanno un comportamento colloidale simile. Questo implica che è indifferente aspettare due giorni o liofilizzare subito il campione; pertanto si è deciso di eliminare il tempo di invecchiamento, nell'ottica di un'ottimizzazione dell'intero processo. Un'ulteriore conferma dei precedenti risultati è stata fatta ottenuta mediante osservazioni a livello macroscopico, dopo granulazione dei due sistemi (vedi immagini SEM, Figura 5.28).

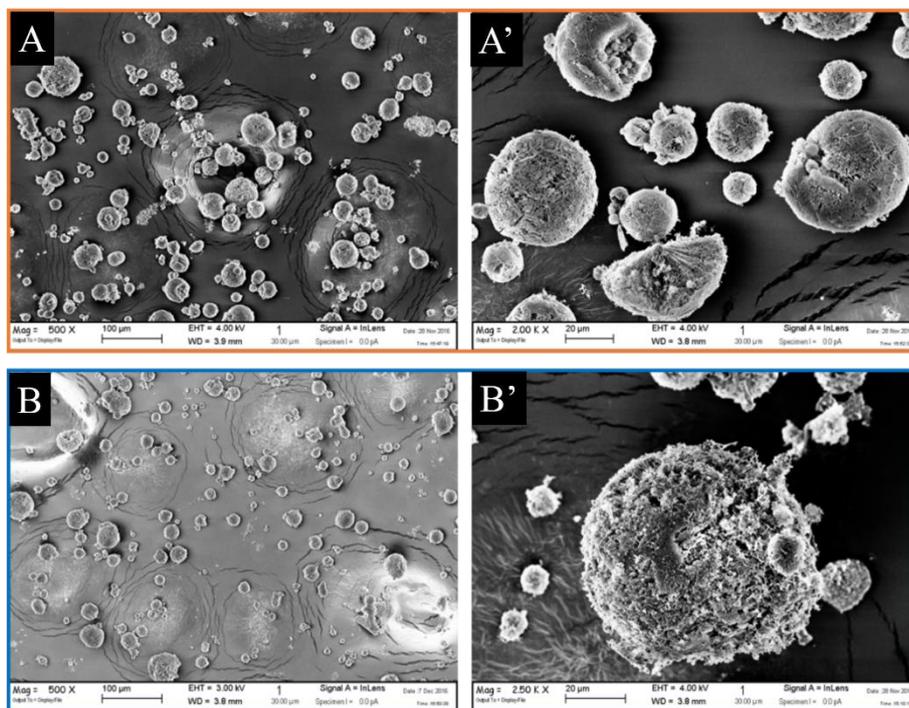


Figura 5.28 – Immagini SEM dei campioni a base di  $TiO_2$  e  $SiO_2$  con rapporto in peso  $TiO_2:SiO_2$  di 1:5 liofilizzate subito dopo la loro preparazione (A,A', TiSi\_1) e dopo 48 ore (B,B', TiSi\_2).

Innanzitutto le immagini SEM mostrano l'ottenimento di granuli di forma sferica di dimensioni micrometrica. Confrontando i due campioni, non si osservano significative differenze. È stato confermato che il tempo non provoca un'evidente gelificazione della silice e non influenza considerevolmente la stabilità del campione. Per verificare l'influenza dell'aggiunta del GO al sistema bifasico  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (TiSi\_1), sono stati preparati i campioni: **TiSiGO\_1**, **TiSiGO\_2**, **TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4**. I primi due presentano un rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  pari a 1:3 e stessa quantità di GO, ma differiscono per il metodo di preparazione. **TiSiGO\_1**, infatti, è stato preparato mediante ball milling (BM); mentre **TiSiGO\_2** è stato preparato con il metodo di miscelazione che sfrutta gli ultrasuoni (US). La stessa differenza è presente tra **TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4** dove il primo è ottenuto per BM e il secondo con US. Questi ultimi due campioni presentano un rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  pari a 1:5. Su questi campioni è stata effettuata la titolazione del potenziale Z al variare del pH (Figura 5.29) per cercare di capire come la quantità di silice presente e la diversa procedura di miscelazione impiegata (ball milling o ultrasuoni) possano influenzare la stabilità del sistema.

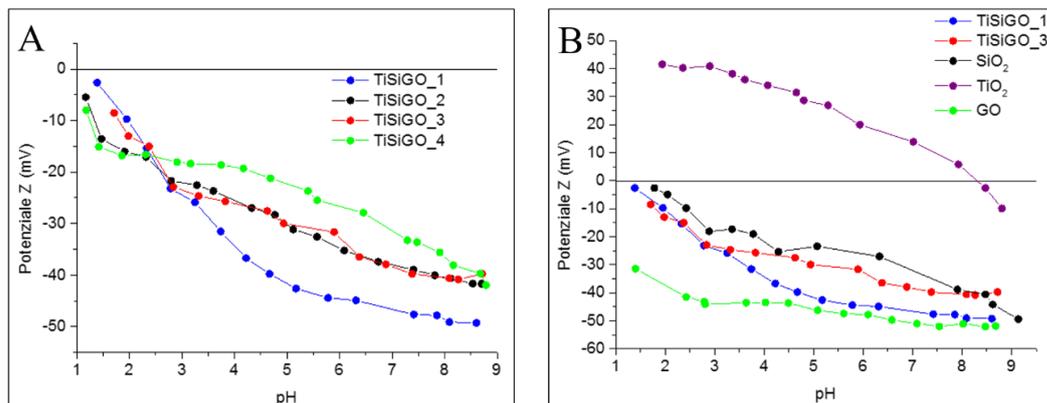


Figura 5.29 – Curva potenziale Z in funzione del pH dei campioni **TiSiGO\_1**, **TiSiGO\_2**, **TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4** A); dei campioni **TiSiGO\_1** e **TiSiGO\_3** confrontati con le materie prime ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , GO) B). I campioni sono stati ottenuti mediante diverse tipologie di agitazione: Ball milling (**TiSiGO\_1** e **TiSiGO\_3**) e ultrasuoni (**TiSiGO\_2** e **TiSiGO\_4**) e con differente rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  1:3 (**TiSiGO\_1**, **TiSiGO\_2**) e 1:5 (**TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4**).

La prima osservazione che è possibile fare analizzando gli andamenti riportati è che tutti i materiali sono caratterizzati da potenziali Z negativi indipendentemente dal valore di pH. Inoltre, utilizzando come processo di miscelazione delle nanosospensioni il ball milling invece degli ultrasuoni, si ottengono sospensioni più stabili. Anche la quantità di silice presente influenza significativamente la stabilità dei campioni, come dimostrato dagli andamenti in Figura 5.29A che mostrano curve potenziale Z in funzione del pH più basse, corrispondenti a valori più negativi di potenziale Z per i campioni con rapporto in

peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  pari a 1:3. Inoltre, è stata dimostrata l'efficacia dell'eterocoagulazione dall'inversione della carica superficiale dei campioni **TiSiGO\_1**, **TiSiGO\_2**, **TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4** che assumono un potenziale Zeta negativo, dovuto al rivestimento della titania, caratterizzata da potenziali Z positivi nell'intero intervallo di pH, con nanoparticelle di silice e grafene ossido.

Un'ulteriore caratterizzazione di questi sistemi ottenuti a diversi rapporti  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  e con differenti tipologie di miscelazione, è stata eseguita mediante osservazioni a livello macroscopico, dopo granulazione utilizzando il microscopio SEM. In Figura 5.30 è possibile osservare come i campioni contenenti un rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  di 1:3 non presentino una macrostruttura sferica; mentre, i campioni **TiSiGO\_3** e **TiSiGO\_4** mostrano la presenza di granuli sferici, nonostante le curve di potenziale Z in funzione del pH mostrassero una maggiore stabilità colloidale per i campioni con rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  1:3. Si ipotizza che la mancata formazione di granuli nei campioni **TiSiGO\_1** e **TiSiGO\_2** sia dovuta a una concentrazione di solido troppo bassa, infatti in questi campioni la concentrazione è pari al 5 wt% mentre nei campioni con rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  di 1:5 la concentrazione del solido nella sospensione è pari al 7 wt%. Per questi motivi si è deciso di ottimizzare la concentrazione di solido presente nelle sospensioni per favorire una granulazione più efficiente con formazione di macrostrutture più definite e resistenti.

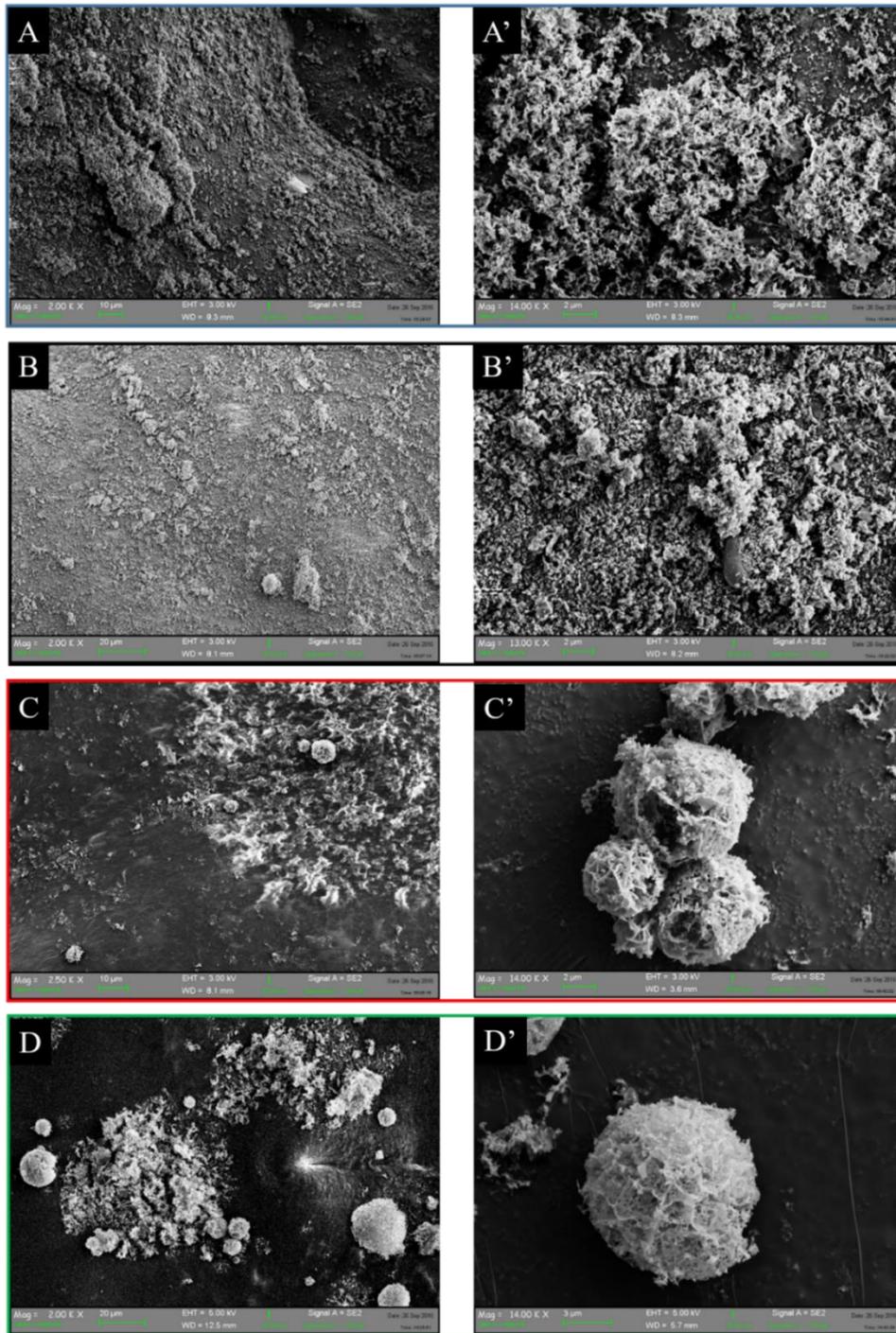


Figura 5.30 – Immagini SEM dei campioni con rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  pari a 1:3 (TiSiGO\_1, TiSiGO\_2) e pari a 1:5 (TiSiGO\_3 e TiSiGO\_4). I campioni sono stati ottenuti mediante diverse tipologie di agitazione: Ball milling (TiSiGO\_1 e TiSiGO\_3) e ultrasuoni (TiSiGO\_2 e TiSiGO\_4). A) TiSiGO\_1; B) TiSiGO\_2; C) TiSiGO\_3; D) TiSiGO\_4.

Sui campioni granulati ottenuti, via spray-freeze-drying, sono state eseguite le misure di area superficiale. I risultati sono riportati in Tabella 5.4. Si nota che i campioni contenenti un minor rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  (TiSiGO\_1 e TiSiGO\_2) possiedono area superficiale inferiore rispetto ai campioni TiSiGO\_3 e TiSiGO\_4. Come osservato dalle immagini SEM (Figura 5.30) una maggiore quantità di silice e una maggiore

concentrazione di solido favoriscono la granulazione, tali parametri presumibilmente facilitano anche l'ottenimento di una microstruttura porosa, caratterizzata da alta area superficiale, come dimostrato dai risultati riportati in Tabella 5.4. I dati inoltre mostrano che il metodo di miscelazione, BM e US, non influenza in modo significativo i valori di area superficiale.

Tabella 5.4 - Confronto tra le aree superficiali delle materie prime con i campioni granulati con rapporto in peso  $TiO_2:SiO_2$  pari a 1:3 (TiSiGO\_1, TiSiGO\_2) e 1:5 (TiSiGO\_3 e TiSiGO\_4); e mediante diverse tipologie di agitazione: Ball milling (TiSiGO\_1 e TiSiGO\_3) e ultrasuoni (TiSiGO\_2 e TiSiGO\_4).

Nome campione	Rapporto (w/w) $TiO_2:SiO_2$	Tipologia miscelazione	Area superficiale ( $m^2/g$ )
TiSiGO_1	1:3	Ball milling (BM)	150
TiSiGO_2	1:3	Ultrasuoni (US)	159
TiSiGO_3	1:5	BM	179
TiSiGO_4	1:5	US	169
SiO <sub>2</sub>	/	/	210
TiO <sub>2</sub> P25*	/	/	46

\* diversamente dagli altri campioni, ottenuti mediante spray-freeze granulation, il campione TiO<sub>2</sub> è stato analizzato tal quale (campione commerciale AEROXIDE P25), poiché il campione commerciale si presenta sotto forma di polvere.

#### *Ottimizzazione delle quantità di solido in sospensione e ordine di aggiunta*

Come osservato precedentemente da analisi SEM e di area superficiale, al fine di ottenere dei granulati con macrostrutture caratterizzate da morfologie sferiche regolari e ben definite e è necessario avere una nanosospensione di partenza con una concentrazione di solido sufficientemente alta. A tale scopo è stato necessario eliminare l'acqua utilizzata per disperdere la TiO<sub>2</sub> e si è deciso di disperderla direttamente nella sospensione di GO, utilizzandola come disperdente. Inizialmente sono state effettuate alcune prove di dispersione della TiO<sub>2</sub> nel GO che, però, portavano alla formazione di una sospensione molto viscosa probabilmente perché la TiO<sub>2</sub> e il GO interagiscono fortemente tra loro a causa delle loro cariche presenti superficialmente. Per questo

motivo si è deciso di utilizzare una piccola aliquota di acqua utile per disperdere la  $\text{TiO}_2$  prima dell'aggiunta del GO. La valutazione della quantità di acqua, necessaria per ottenere una buona sospensione, è stata effettuata semplicemente attraverso osservazioni visive. Tali prove preliminari, hanno consentito di definire che la minima quantità di acqua per disperdere 1 g di  $\text{TiO}_2$  pari a 10 ml. Sulla base di questo risultato è stata preparata la sospensione finale aggiungendo GO, caratterizzata da un'alta viscosità, ma comunque idonea per essere sottoposta al processo di spray-freeze-granulation. La preparazione dei campioni costituiti solo da  $\text{TiO}_2$  e GO è stata effettuata secondo questo procedimento, in quanto viene garantita una migliore dispersione della  $\text{TiO}_2$  prima dell'aggiunta del GO. La preparazione dei campioni che contengono  $\text{TiO}_2$ -GO- $\text{SiO}_2$  si è basata sulla dispersione della  $\text{TiO}_2$  mediante il GO e sulla successiva aggiunta della  $\text{SiO}_2$  che sembra favorire la stabilità, ottenendo una sospensione con un caratteristiche colloidali ottimali per essere processata al spray-freeze-granulator.

Sulla base delle prove sperimentali eseguite con valutazioni qualitative, per perfezionare la procedura sono stati svolte ulteriori prove ottimizzando, mediante prove quantitative, la quantità di GO utile per il totale ricoprimento della  $\text{TiO}_2$  e la giusta quantità di  $\text{SiO}_2$  necessaria per avere una buona stabilità colloidale. Queste prove sono state effettuate attraverso titolazioni del potenziale Z in funzione della quantità di GO e successivamente di silice. Le corrispondenti curve ottenute sono riportate in Figura 5.31.

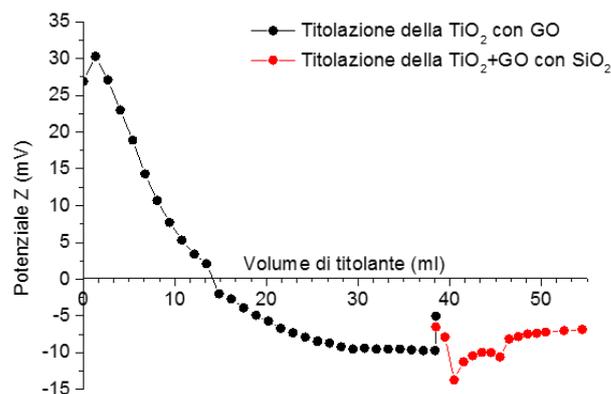


Figura 5.31 - Curva di potenziale Z in funzione della quantità di GO (●) e di  $\text{SiO}_2$  (●).

Il grafico (Figura 5.31) mostra due differenti curve: quella nera riguarda la titolazione della  $\text{TiO}_2$  con il GO, mentre quella rossa riguarda la titolazione della sospensione  $\text{TiO}_2$ -GO con la  $\text{SiO}_2$ . Si osserva che si ha un avvenuto ricoprimento superficiale della  $\text{TiO}_2$ , dimostrato dalla diminuzione repentina del potenziale Z fino ad arrivare ad un plateau (potenziale Z = -9 mV). Tale risultato ha permesso di calcolare il rapporto in peso

corretto  $\text{TiO}_2\text{:GO}$  che risulta pari a 1:0.04. La titolazione della sospensione  $\text{TiO}_2\text{-GO}$  con la  $\text{SiO}_2$  non fornisce ulteriori informazioni riguardo la stabilità colloidale. Si osserva che all'aumentare della quantità di  $\text{SiO}_2$  aggiunta il valore di potenziale Z è stabile al valore minimo raggiunto dopo l'aggiunta di GO. Il valore raggiunto ( $\sim -10$  mV) corrisponde difatti al potenziale Z della  $\text{SiO}_2$  al pH (pari a 4) in cui si trova il campione analizzato.

#### *Effetto del contenuto di $\text{SiO}_2$*

Sulla base delle considerazioni fatte precedentemente, per favorire la granulazione è necessaria la presenza di  $\text{SiO}_2$ , pertanto è opportuno valutare quale sia il rapporto in peso  $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$  migliore. Per questo motivo sono stati preparati quattro campioni costituiti da  $\text{TiO}_2\text{-GO-SiO}_2$ , a diverso contenuto di quest'ultima, che si differenziano dai corrispondenti campione appartenenti alla serie TiSiGO, per il diverso ordine di aggiunta delle materie prime, come specificato nel precedente paragrafo. I rapporti  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  utilizzati per la preparazione di questi campioni sono 1:5, 1:3 e 1:0,5; inoltre è stato preparato un campione di riferimento solo a base di  $\text{TiO}_2$  e GO. In Figura 5.32 sono riportate le curve di potenziale Z in funzione del pH relative a questi campioni. Il campione di riferimento **TiGO** presenta una curva che sta al di sopra delle curve dei campioni contenenti silice. I valori di potenziale Z meno negativi sono causati dall'assenza della silice. I valori di potenziale di questo campione rimangono, tuttavia, negativi in tutto l'intervallo di pH considerato, indice di un effettivo ricoprimento della  $\text{TiO}_2$ , caratterizzata da una carica superficiale positiva, da parte del GO che presenta invece potenziali negativi (vedi Figura 5.29B). Si evidenzia, inoltre, che la quantità di silice influenza il potenziale Z del materiale finale, poiché esso diminuisce al diminuire della silice presente nel sistema; infatti, il campione con potenziale Z più negativo è quello con rapporto in peso  $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$  pari a 1:0,5 e risulta quindi essere il più stabile.

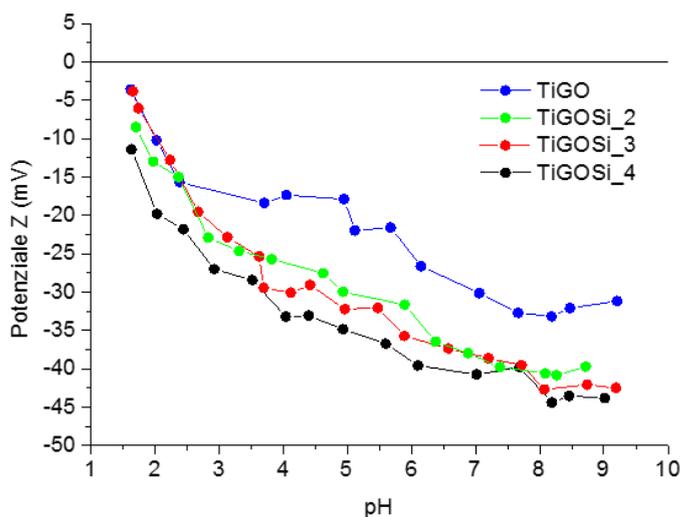


Figura 5.32 - Curve di potenziale Z in funzione del pH per i campioni costituiti da sola  $TiO_2$  e GO: TiGO (●) e composti da differente rapporto w/w  $TiO_2:SiO_2$ : 1:5 (TiGOSi\_2 ●), 1:3 (TiGOSi\_3 ●) e 1:0,5 (TiGOSi\_4 ●).

Per valutare l'influenza dell'aggiunta di  $SiO_2$  sull'area superficiale, i campioni di riferimento  $TiO_2$  P25,  $TiO_2$  granulata e TiGO, ed i campioni a quantità di  $SiO_2$  crescente (TiGOSi\_2, TiGOSi\_3 e TiGOSi\_4) sono stati analizzati al BET. Dalla tabella si può osservare che il processo di granulazione porta ad un aumento di quasi  $15\text{ m}^2/\text{g}$ ; inoltre l'aggiunta del GO porta ad un aumento considerevole dell'area superficiale della  $TiO_2$ . Le variazioni più rilevanti, però, sono visibili paragonando i campioni a differente quantità di  $SiO_2$ , la quale influenza significativamente l'area superficiale dell'intero granulato.

Tabella 5.5 - Influenza dell'aumento della quantità di  $SiO_2$  sull'area superficiale

Nome campione	Rapporto w/w $TiO_2:SiO_2$	Area superficiale ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>TiO<sub>2</sub> P25 tal quale</b>	/	46
<b>TiO<sub>2</sub> granulata</b>	/	59
<b>TiGO</b>	/	100
<b>TiGOSi_2</b>	1:5	200
<b>TiGOSi_3</b>	1:3	180
<b>TiGOSi_4</b>	1:0.5	130

Le immagini SEM riportate in Figura 5.33 mostrano come la silice giochi un ruolo importante al fine di ottenere granuli con le caratteristiche desiderate. Il campione **TiGO**, infatti, è l'unico che evidenzia l'assenza di granuli caratterizzati da macrostrutture sferiche, sono presenti solamente agglomerati con strutture non definite (Figura 5.33A).

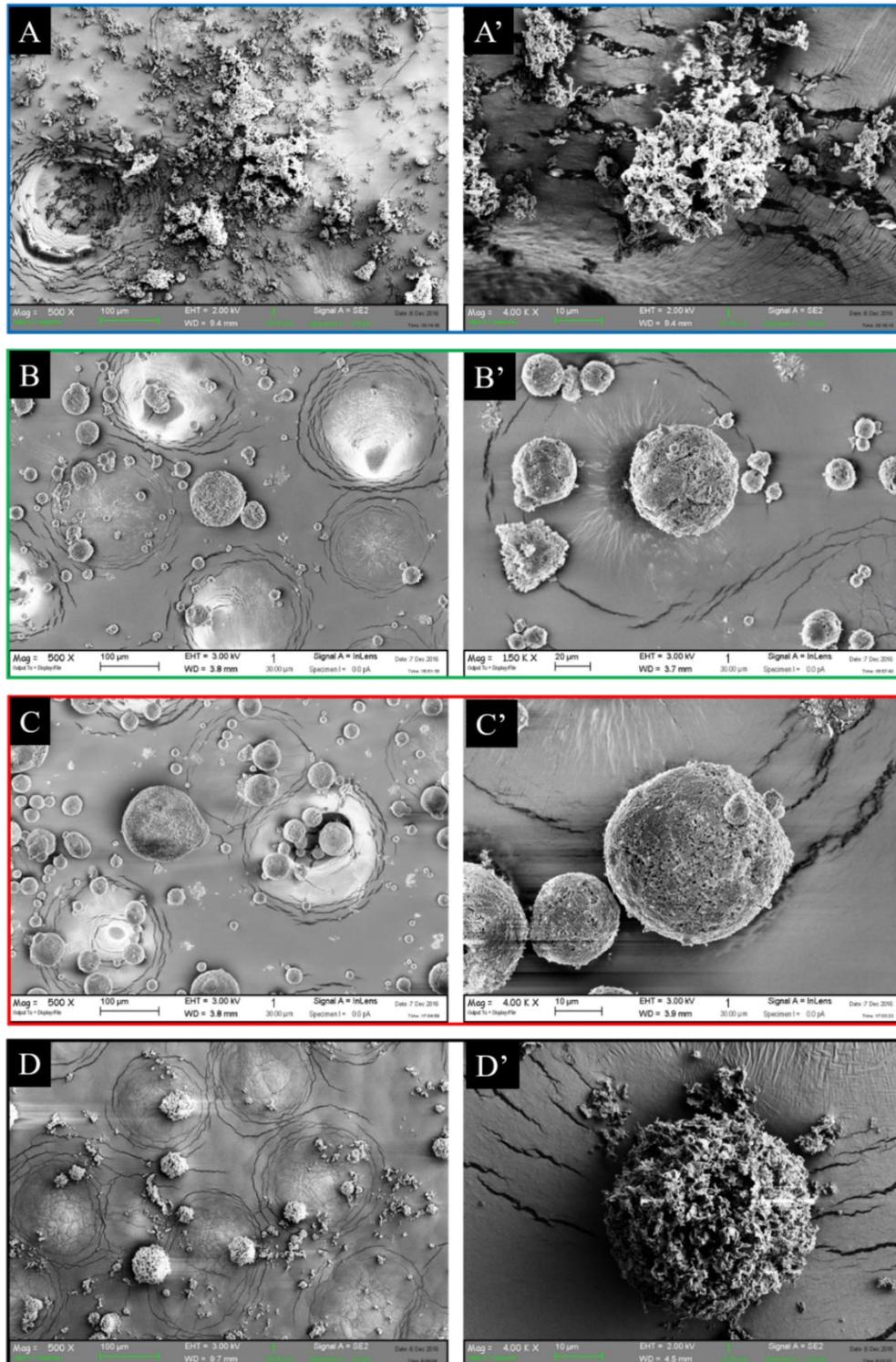


Figura 5.33 – Immagini SEM dei campioni costituiti da sola  $\text{TiO}_2$  e GO: TiGO (A) e composti da differente rapporto w/w  $\text{TiO}_2$ : $\text{SiO}_2$ : 1:5 (TiGOSi\_2) (B), 1:3 (TiGOSi\_3) (C) e 1:0,5 (TiGOSi\_4) (D).

Dalle immagini SEM (Figura 5.33) non si osservano significative differenze morfologiche tra i campioni caratterizzati da un diverso rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ . Conseguentemente, per poter valutare quale sia il miglior rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  si è basata la scelta su un altro parametro: la resistenza dei granulati dispendendoli in acqua. Le prove di ridispersione dei granulati in acqua sono state eseguite simulando le condizioni di utilizzo in reazione dei granulati come catalizzatori all'interno dell'autoclave: 0.1 g di ogni granulato è stato disperso in 15 ml di acqua e la sospensione è stata mantenuta sotto agitazione per 1 ora. Successivamente una goccia di ogni sospensione, ottenuta dopo ridispersione dei granulati, è stata essiccata ed osservata al SEM. La Figura 5.34 mostra che i campioni contenenti un rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  1:5 e 1:3 perdono completamente la macrostruttura osservata nelle precedenti immagini SEM (Figura 5.33). I campioni **TiGO** e **TiGOSi\_4**, invece, mostrano una maggiore resistenza alla ridispersione, dopo agitazione, dimostrata una un maggiore mantenimento della macrostruttura sferica. Tale risultato ha permesso di stabilire che il migliore rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  al fine di realizzare granuli sferici e stabili alla ridispersione è 1:0.5.

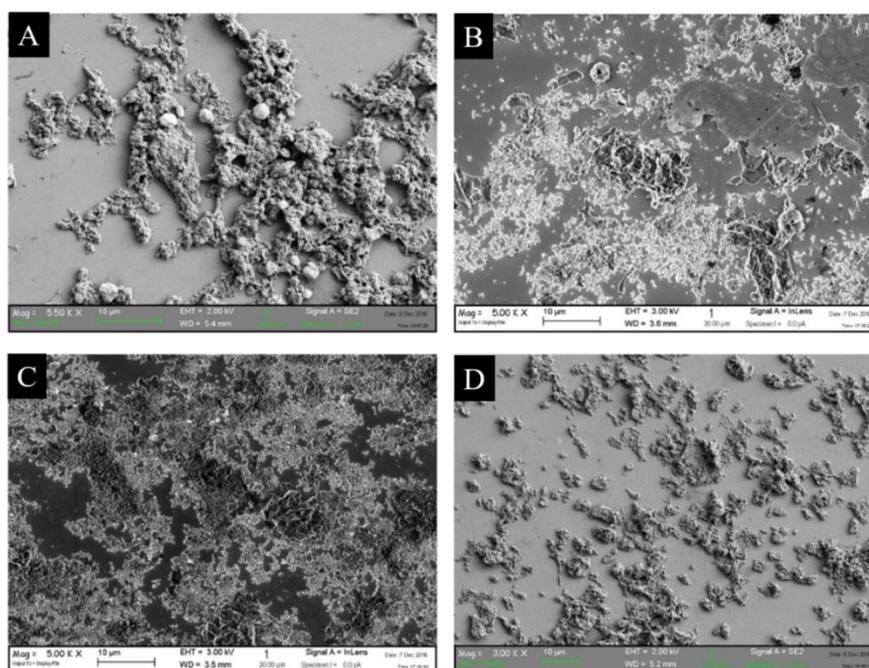


Figura 5.34 - Immagini SEM raffiguranti le prove di dispersione effettuate in acqua dei campioni costituiti da sola  $\text{TiO}_2$  e GO: **TiGO** (A) e composti da differente rapporto w/w  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ : 1:5 (**TiGOSi\_2**) (B), 1:3 (**TiGOSi\_3**) (C) e 1:0,5 (**TiGOSi\_4**) (D).

I campioni a diverso contenuto di silice sono stati caratterizzati mediante analisi XRD, i relativi diffrattogrammi, confrontati con i campioni di riferimento **TiGO** e  $\text{TiO}_2$ , sono riportati nelle Figura 5.35 e 5.36. In tutti i campioni sono presenti i riflessi caratteristici

dell'anatase, che costituisce la fase cristallina presente in maggiore quantità nel campione commerciale P25, ed alcuni dei riflessi più intensi del rutilo. In particolare si evidenzia la presenza del riflesso a  $36,0^\circ 2\theta$  caratterizzato dagli indici di Miller (011), del riflesso a  $41,1^\circ 2\theta$  con indice di Miller (111) e del riflesso posizionato a  $56,7^\circ 2\theta$  con indici di Miller (220). Questi riflessi hanno intensità relativa rispettivamente del 46%, 18% e 15%; il riflesso del rutilo con intensità relativa del 100% si trova nella stessa posizione di uno dei riflessi caratteristici dell'anatase ( $27,4^\circ 2\theta$ ) e non può quindi essere distinto. La presenza di GO, che si potrebbe verificare attraverso la presenza di un riflesso a  $9,2^\circ 2\theta$ , non è stata osservata in queste analisi perché presente in quantità troppo basse.<sup>5</sup> Al contrario, la presenza di  $\text{SiO}_2$  con un rapporto in peso  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  1:3 è facilmente osservabile nel campione poiché l'intensità dei riflessi dell'anatase diminuisce e si nota la comparsa di un riflesso molto allargato circa a  $20^\circ 2\theta$ , dovuto appunto alla silice amorfa introdotta nel campione. Questa differenza è messa maggiormente in risalto in Figura 5.36, dove sono riportati i diffrattogrammi di **TiGO** e **TiGOSi\_3**. Nel campione **TiGOSi\_4** il contenuto di silice risulta troppo basso per essere rilevato.

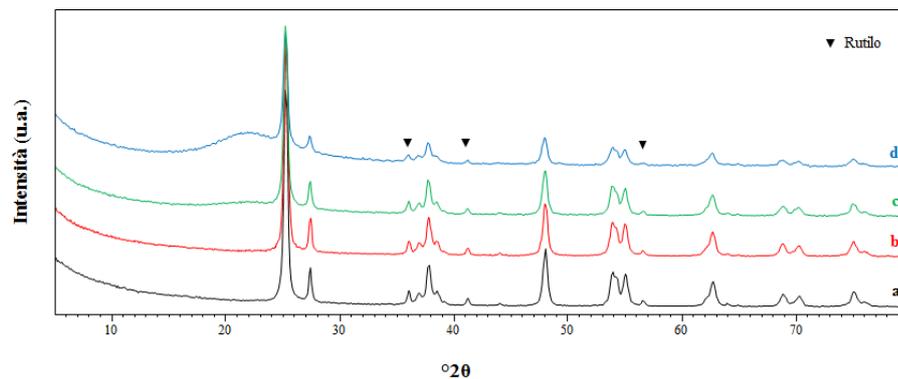


Figura 5.35 - Diffrattogrammi di  $\text{TiO}_2$  (a), TiGO (b) e dei campioni con rapporto w/w  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  pari a 1:0,5 (TiGOSi\_4) (c) e 1:3 (TiGOSi\_3) (d).

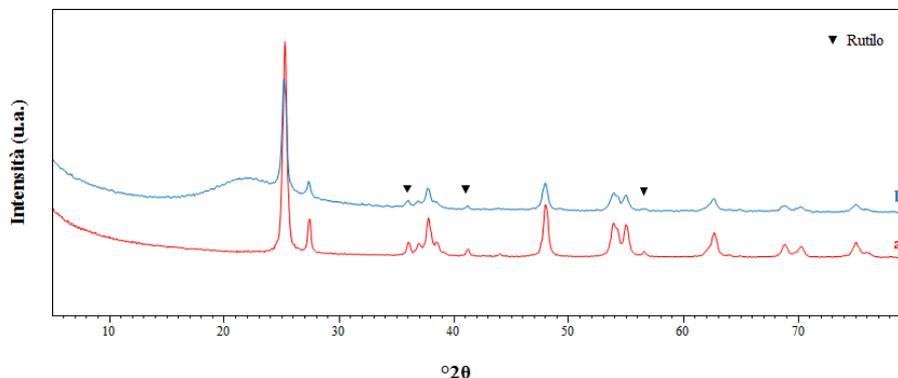


Figura 5.36 - Diffrattogrammi dei campioni TiGO (a) e TiGOSi\_3 (rapporto w/w  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  1:3) (b).

### *Effetto dell'aggiunta di platino*

Dopo aver ottimizzato il sistema trifasico TiO<sub>2</sub>-GO-SiO<sub>2</sub>, come descritto nei parametri precedenti, è stato aggiunto il precursore di platino: (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L'aggiunta del Pt è stata effettuata secondo due metodi: per impregnazione su granuli precedentemente formati e direttamente nelle sospensioni da processare via spray-freeze granulation. Nel metodo per impregnazione, una soluzione di Pt è stata aggiunta, fino al raggiungimento di una concentrazione finale (rispetto al solido totale) pari allo 0,5% in peso, ai granuli di riferimento: TiO<sub>2</sub>, TiSi\_3 e TiGOSi\_4. La caratterizzazione e l'attività catalitica delle polveri ottenute con questa sintesi, verrà descritta nel paragrafo 5.3.2. Il secondo metodo, maggiormente studiato e utilizzato in questo lavoro di tesi, prevede l'aggiunta di una soluzione di Pt (concentrazione finale rispetto al solido totale 0.5wt%) nella sospensione composta da TiO<sub>2</sub>, GO e SiO<sub>2</sub>, che successivamente verrà sottoposta al processo di spray-freeze granulation. Si suppone che questa tecnica di preparazione sia più efficace nel produrre granuli in grado di inglobare Pt e GO all'interno di strutture ossidiche porose ad alta area superficiale, massimizzando il contatto tra le varie fasi presenti. Secondo quest'ultimo metodo, sono stati preparati 4 campioni: TiPt, TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi. La differenza tra gli ultimi due campioni, che mostrano la presenza delle medesime fasi, riguarda l'ordine di aggiunta del Pt: nel campione TiGOSiPt il platino è stato aggiunto dopo la SiO<sub>2</sub>, mentre nel campione TiGOPtSi, il platino è stato aggiunto prima della SiO<sub>2</sub>. La preparazione dei vari campioni prevede la miscelazione delle fasi, sulla base dell'ordine di addizione descritto precedentemente, mediante ball milling, e successiva granulazione via spray-freeze granulation. Questi sistemi sono stati caratterizzati, sotto forma di nanosospensione, da un punto di vista colloidale, e sotto forma di granuli mediante analisi SEM, TEM e TPR.

Per quanto riguarda la caratterizzazione colloidale, sono state eseguite titolazioni per seguire l'andamento del potenziale Z al variare del pH, le corrispondenti curve sono mostrate in Figura 5.37, dove sono riportate le curve confrontando le sospensioni contenenti il platino e le relative sospensioni di riferimento.

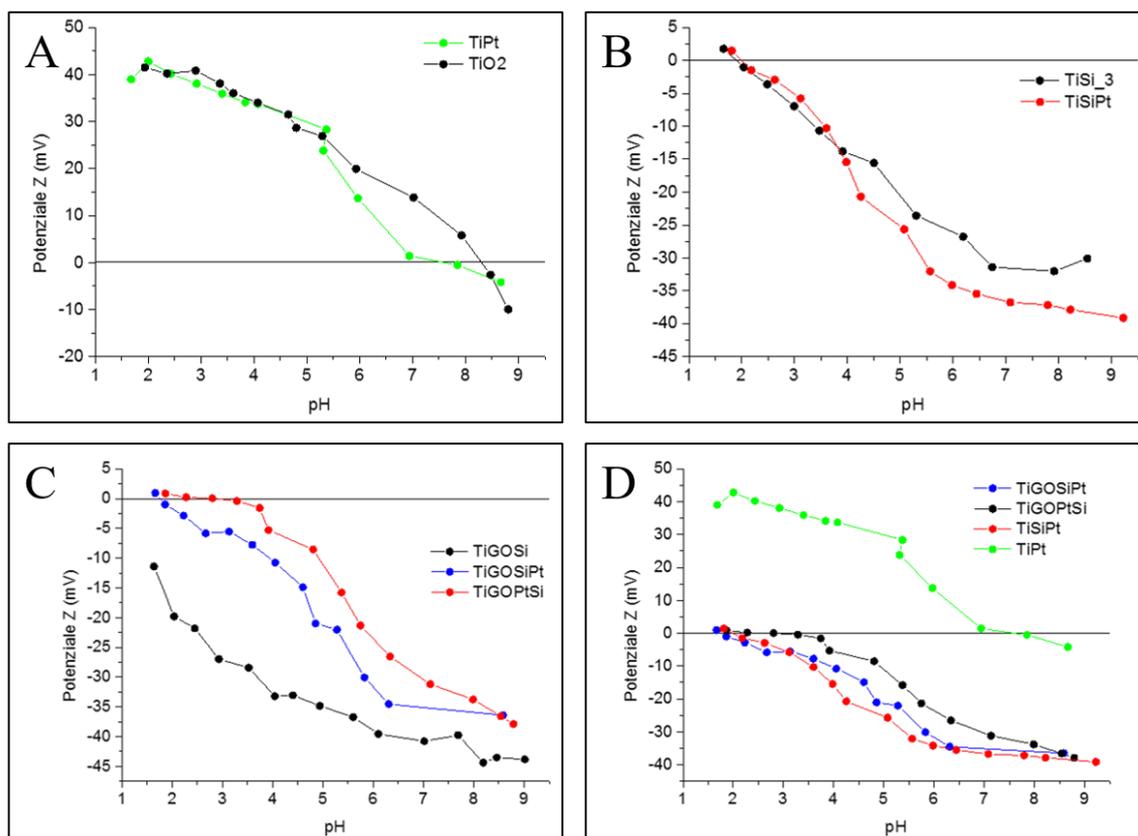


Figura 5.37 - Curve potenziale Z in funzione del pH dei campioni contenenti Pt. A) confronto dei campioni TiPt e TiO<sub>2</sub>; B) confronto tra TiSi<sub>3</sub> e TiSiPt; C) confronto dei campioni TiGOSi, TiGOSiPt e TiGOPtSi; D) confronto dei campioni contenenti Pt.

L'aggiunta del platino sembra non modificare significativamente il comportamento colloidale dei sistemi analizzati, ciò è particolarmente evidente nei campioni contenenti TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figura 5.37A e Figura 5.37B). L'unica variazione che si può osservare è uno spostamento del punto isoelettrico nel campione **TiPt** rispetto al campione TiO<sub>2</sub> (i valori sono riportati in Tabella 5.6). Tuttavia, la differenza è relativamente piccola, quindi è possibile che rientri nell'errore strumentale. È possibile notare anche una piccola differenza tra i campioni **TiGOSiPt** e **TiGOPtSi** (Figura 5.37C), dove il primo campione appare leggermente più stabile rispetto al secondo. Da questo risultato si è dedotto che è più opportuno aggiungere la silice prima del metallo, lasciando quindi il Pt come ultima fase da aggiungere. Infine in Figura 5.37D è possibile notare che il campione **TiPt** mostra valori di potenziale Z positivi tipici della TiO<sub>2</sub> fino a pH circa 8 dove è presente il punto isoelettrico; invece tutti gli altri campioni, che contengono il rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> (1:0,5), mostrano potenziali negativi e un punto isoelettrico a pH 1.5 circa (Tabella 5.6).

Tabella 5.6 - Valori di pH e punto isoelettrico ( $pH_{IEP}$ ) determinato mediante titolazione del potenziale Z al variare del pH.

Nome sospensione	pH naturale	Punto isoelettrico (IEP)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,4	8,4
<b>TiPt</b>	3,5	7,5
<b>TiSi_3</b>	4,5	1,9
<b>TiSiPt</b>	4,5	2,0
<b>TiGOSiPt</b>	5,0	1,8
<b>TiGOPtSi</b>	4,8	2,0

Dopo questa prima caratterizzazione delle sospensioni, i campioni sono stati granulati e liofilizzati. I granulati ottenuti sono stati analizzati al SEM. La presenza del Pt, come mostrato dalle immagini SEM in Figura 5.38, non influenza significativamente la formazione dei granulati in quanto la tipica macrostruttura sferica e molto porosa è osservata. Il campione che mostra la peggiore tendenza a granulare risulta essere quella che non contiene SiO<sub>2</sub> (**TiPt**), come osservato dalla Figura 5.38. Ciò conferma quello già osservato precedentemente, cioè che la presenza di SiO<sub>2</sub> aumenta la stabilità colloidale del sistema favorendo la granulazione.

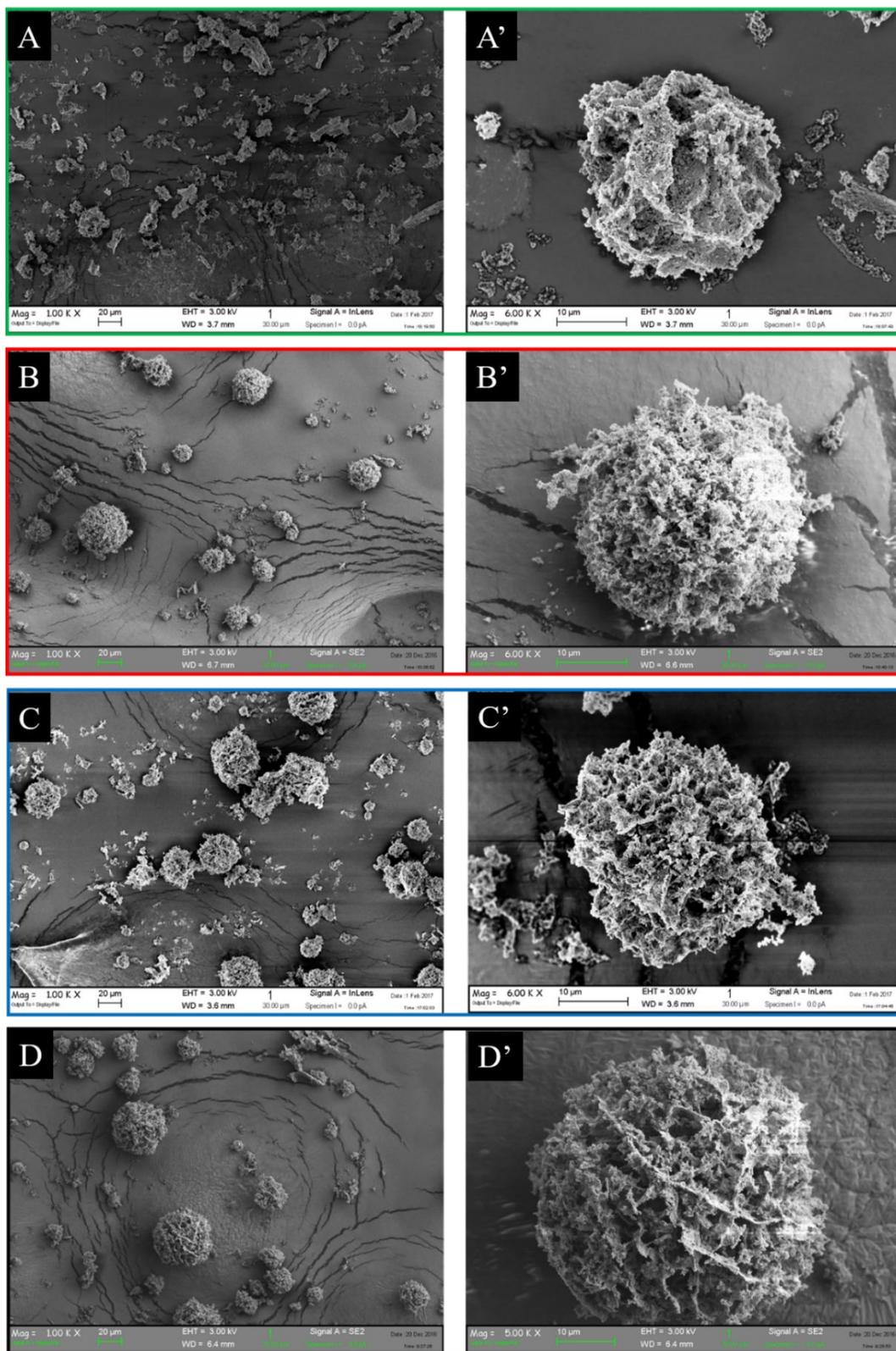


Figura 5.38- Immagini SEM dei campioni contenenti Pt: A,A') TiPt; B,B') TiSiPt; C,C') TiGOSiPt; D,D') TiGOPtSi

I granulati sono stati poi ridotti in fase gas in corrente di  $H_2$ , come descritto nel capitolo 4.x, per ottenere il Pt metallico, necessario a catalizzare la reazione. La temperatura

ideale di riduzione del Pt è stata valutata mediante analisi TPR (riduzione in programmata di temperatura), che mostra i consumi dell'idrogeno a una certa temperatura, definita come la temperatura di riduzione caratteristica del campione in esame (Figura 5.39). Questi risultati mostrano che al di sotto di 400°C si verifica la riduzione del Pt in tutti i campioni preparati; questo valore è stato utilizzato per effettuare i trattamenti di riduzione dei campioni prima delle prove catalitiche.

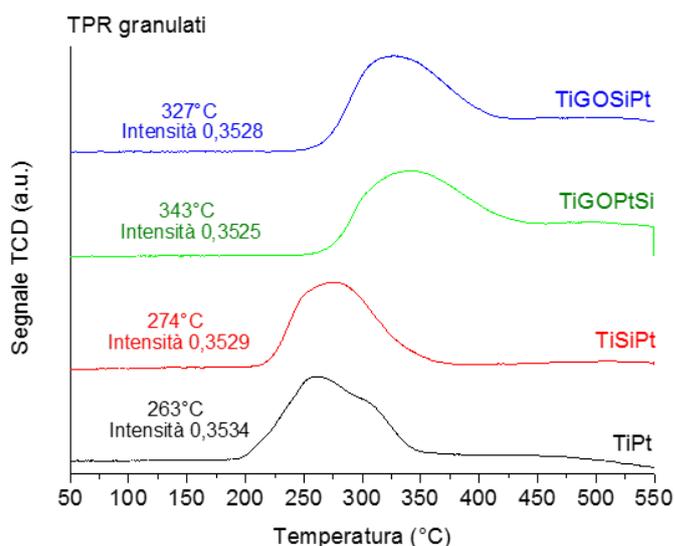


Figura 5.39 – Riduzione in programmata di temperatura dei granulati: TiPt (•), TiSiPt (•), TiGOPtSi (•) e TiGOSiPt (•)

Da questo grafico è possibile osservare uno spostamento del picco di circa 10°C tra **TiPt** e **TiSiPt** a causa del basso contenuto di SiO<sub>2</sub> presente nel secondo campione. Si osserva un cambiamento più significativo con l'aggiunta del GO in quanto la temperatura di riduzione si sposta a valori di temperatura più elevati. I campioni **TiGOPtSi** e **TiGOSiPt** presentano infatti temperature di riduzione pari rispettivamente a 343°C e 327°C. La differenza di circa 20°C che sussiste tra questi due campioni è probabilmente riconducibile all'aggiunta della SiO<sub>2</sub> a seguito del Pt nel campione **TiGOPtSi**; infatti, la SiO<sub>2</sub> potrebbe in parte ricoprire il metallo rendendolo meno accessibile e più difficilmente riducibile, portando ad un aumento della temperatura di riduzione. Queste analisi hanno mostrato come sia possibile ridurre il metallo presente in tutti i campioni preparati operando ad una temperatura di 400°C

I granulati ridotti sono stati analizzati al TEM per osservare la distribuzione delle dimensioni delle particelle e la morfologia dell'effettivo campione posto in reazione. Per questa analisi i campioni granulati e ridotti, sono stati ridispersi in etanolo ed è stato effettuato un ciclo di ultrasuoni per 15 minuti; successivamente la sospensione ottenuta è

stata depositata su un film di carbone supportato su una griglia di rame ed essiccata a 100°C. Dalle immagini (Figura 5.40, Figura 5.41, Figura 5.42 e Figura 5.43) è possibile osservare che questa sintesi porta alla formazione di strutture ricoperte superficialmente da nanoparticelle di Pt molto disperse, formate quindi in situ. La dimensione media delle particelle di Pt varia da 2,8 nm del campione TiSiPt a 1,72 nm del campione TiGOSiPt. Nel campione TiPt (Figura 5.40) si può riconoscere la tipica morfologia della TiO<sub>2</sub> (P25), mentre nel campione TiSiPt (Figura 5.41) si osserva una distribuzione di particelle di TiO<sub>2</sub> e di SiO<sub>2</sub>, distinguibili poiché la silice presente una forma sferica, mentre i cristalliti di titania hanno una forma più squadrata. Infine, è possibile notare che aggiungendo il GO, le particelle di Pt formate assumono dimensioni medie minori. Infatti, nei campioni TiGOPtSi e TiGOSiPt si osserva che le dimensioni medie sono rispettivamente 2,09 nm e 1,72 nm; inoltre le particelle di Pt sembrano essere disperse su dei foglietti costituiti dal GO (Figura 5.42 e Figura 5.43).<sup>6</sup> Sembra quindi che la presenza di ossido di grafene favorisca la formazione di tanti nuclei metallici di minori dimensioni.

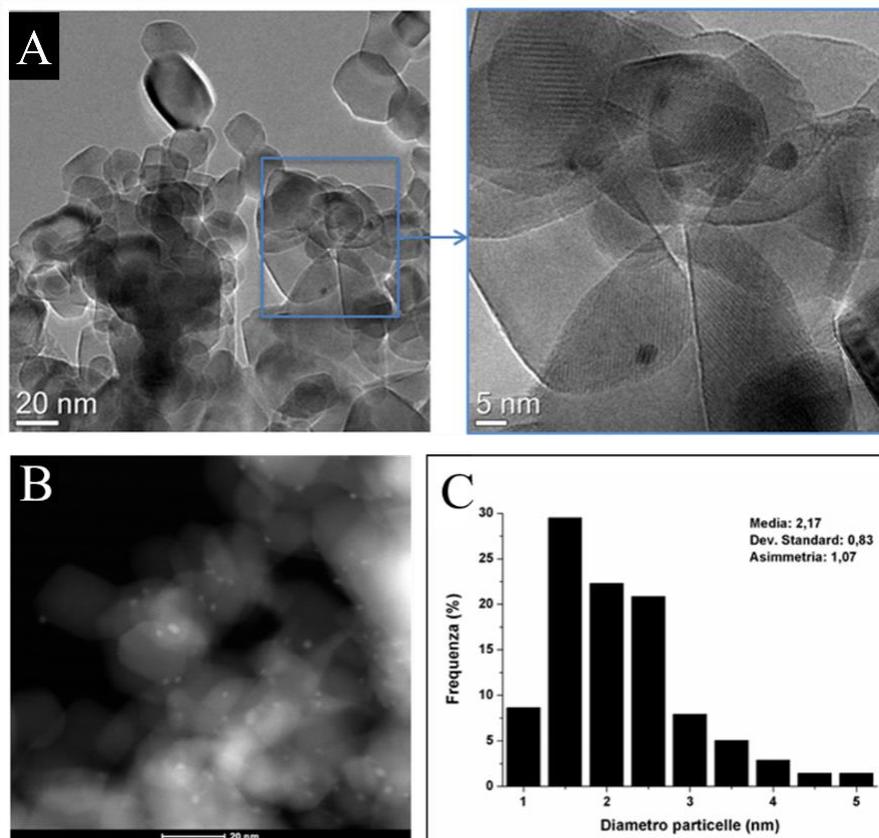


Figura 5.40 - A) immagine TEM; B) immagine STEM; C) Distribuzione delle dimensioni delle particelle di Pt nel campione TiPt.

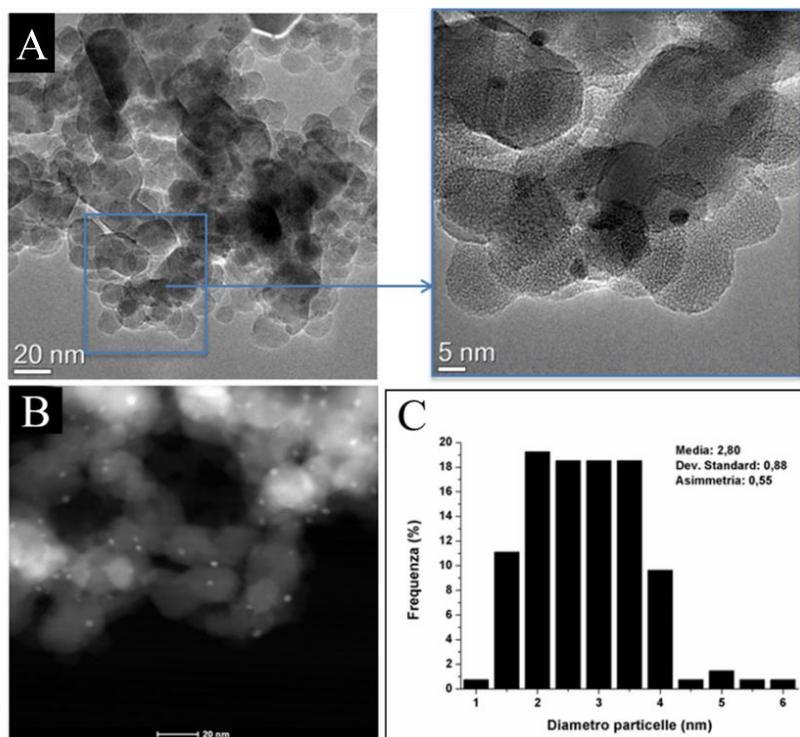


Figura 5.41 - A) immagine TEM; B) immagine STEM; C) Distribuzione delle dimensioni delle particelle di Pt nel campione TiSiPt.

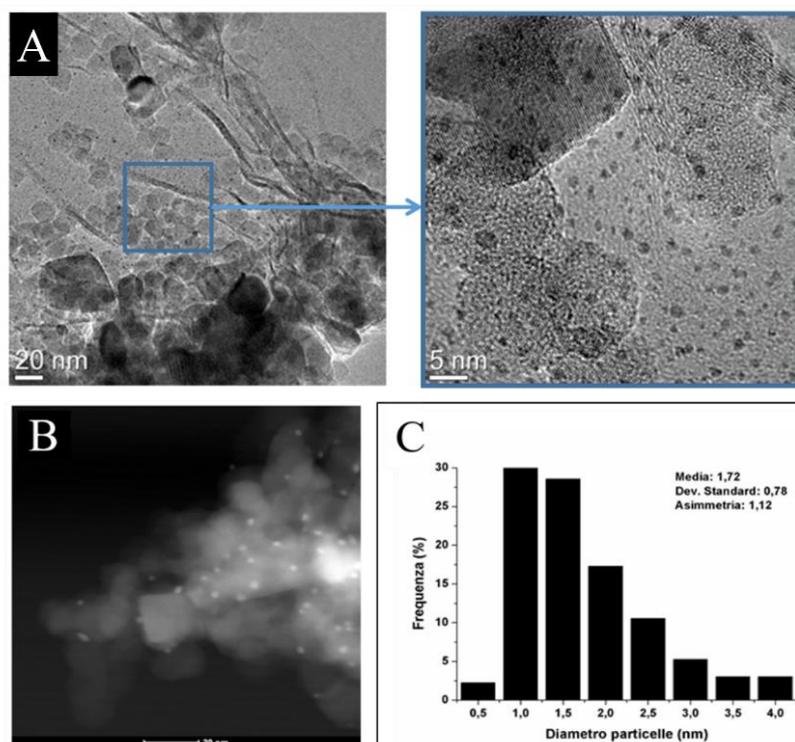


Figura 5.42 - A) immagine TEM; B) immagine STEM; C) Distribuzione delle dimensioni delle particelle di Pt nel campione TiGOSiPt.

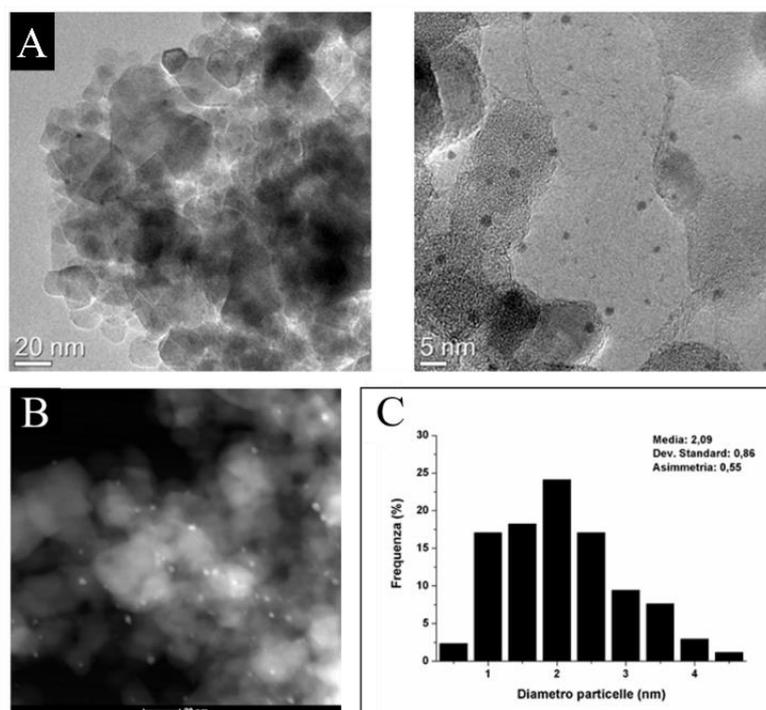


Figura 5.43 - A) immagine TEM; B) immagine STEM; C) Distribuzione delle dimensioni delle particelle di Pt nel campione TiGOPtSi.

### 5.3.2 Prove catalitiche

Dopo aver effettuato la caratterizzazione sia delle sospensioni che dei granulati, quest'ultimi sono stati ridotti in fase gas e sono stati testati nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF<sup>7</sup> condotta in autoclave (Figura 5.17) in fase liquida. Inizialmente sono state utilizzate le stesse condizioni di reazione sfruttate per i catalizzatori strutturati in pellets:

- Pressione di idrogeno: 20bar
- Tempo di permanenza: 3h
- Rapporto molare tra i reagenti (Pt:HMF) 1:100
- Temperatura: 60°C
- Velocità di agitazione: 400rpm

Secondo tali condizioni, sono state effettuate tre prove utilizzando i campioni TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi. Su questi tre campioni è stata effettuata un'analisi BET che ha permesso di calcolare l'area superficiale dei granulati tal quali, ridotti e usati (Tabella 5.7). In particolare con la terminologia "tal quali" si fa riferimento ai campioni ottenuti al seguito della liofilizzazione e che non hanno subito alcun trattamento di riduzione o reazione chimica; i granulati contrassegnati dal termine "ridotti" sono i campioni

analizzati al seguito della riduzione in idrogeno a 400°C; infine, il termine “usato” riguarda i granulati essiccati che sono stati scaricati alla fine della prova catalitica, effettuata dopo la riduzione in idrogeno.

*Tabella 5.7 - Aree superficiali dei campioni TiSi, TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi freschi, ridotti e usati (dopo reazione effettuata nelle condizioni di reazione: tempo 3 ore; rapporto molare Pt:HMF pari a 1:100; temperatura 60°C; velocità di agitazione 400rpm e pressione di idrogeno pari a 20bar)*

Nome campione	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)		
	Tal quale	Ridotto	Usato
<b>TiSi_3</b>	100	/	/
<b>TiSiPt</b>	80	79	88
<b>TiGOSi</b>	/	118	/
<b>TiGOSiPt</b>	100	100	96
<b>TiGOPtSi</b>	110	111	95

Osservando i dati riportati, è possibile affermare che non è presente una variazione di area superficiale tra i campioni tal quali e ridotti; questo significa che il trattamento di riduzione effettuato in H<sub>2</sub> a 400°C sui materiali non ne modifica la struttura. I campioni scaricati, dopo l'utilizzo nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF, invece, mostrano una piccola variazione dell'area superficiale, ma è possibile affermare che i campioni non perdono la microstruttura formata durante l'eterocoagulazione e conservano un alto valore di area superficiale che li caratterizza.

Le prove di riduzione di HMF effettuate utilizzando i campioni TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi hanno avuto prestazioni molto simili (Figura 5.44). In particolare non si evidenziano variazioni sostanziali tra TiSiPt e TiGOSiPt che presentano elevati valori dei parametri di reazione e quindi non è possibile verificare un'eventuale effetto della presenza del GO. L'unica differenza degna di nota è rappresentata dal confronto dei campioni TiGOSiPt e TiGOPtSi, in quanto è possibile osservare che quest'ultimo campione risulta leggermente meno attivo. La causa di questa diminuzione di attività catalitica potrebbe essere attribuita ad una minore disponibilità delle particelle di Pt, dato che sono ricoperte dalla SiO<sub>2</sub> come osservato anche al TPR (Figura 5.39).

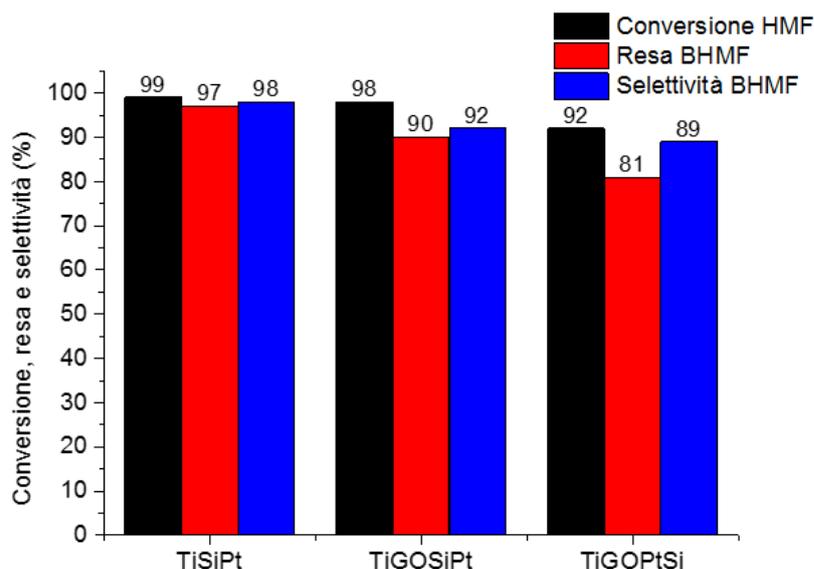


Figura 5.44 - Grafico della conversione (\*), selettività (•) e resa (•) ottenute con i campioni TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi. Condizioni di reazione: tempo 3 ore; rapporto molare Pt:HMF pari a 1:100; temperatura 60°C; velocità di agitazione 400rpm e pressione di idrogeno pari a 20bar

Dai valori di conversione, resa e selettività non è possibile confrontare in modo soddisfacente vari campioni, poiché sono troppo elevati. Per questi motivi si è deciso di modulare le condizioni di reazione, al fine di ottenere valori dei parametri di reazione paragonabili tra loro e facendo in modo che le differenze tra i campioni possano essere significative.

### *Influenza del tempo*

Innanzitutto si è deciso di modificare il tempo di reazione per poter comprendere la cinetica di questa reazione. Sono state effettuate tre reazioni col il campione TiGOSiPt distinte a tempi differenti: 30minuti, 1 ora e mezza e 3 ore. La Figura 5.45 mostra l'andamento della reazione; in particolare, è possibile notare che già dopo 30 minuti si osservano conversioni elevate (75%), mentre la selettività è sempre molto elevata (90-100%) indice di una corretta trasformazione del reagente nel prodotto desiderato.

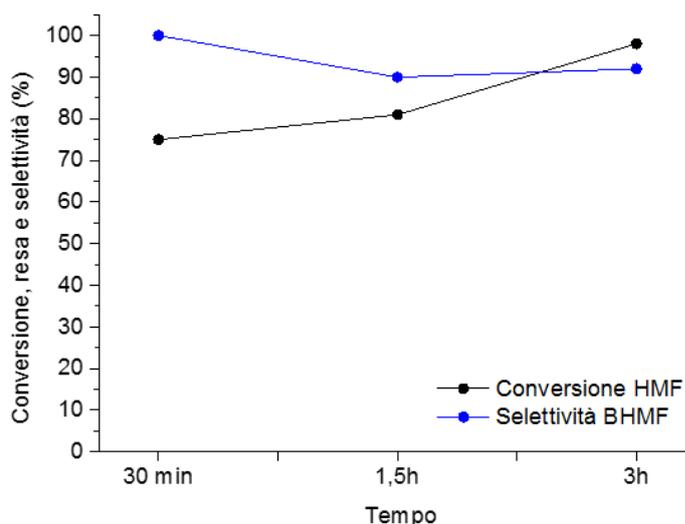


Figura 5.45 – Prove a diverso tempo di reazione del campione TiGOSiPt e valutazione della conversione (•) e della selettività (•). Condizioni di reazione: rapporto molare Pt:HMF pari a 1:100; temperatura 60°C; velocità di agitazione 400rpm e pressione di idrogeno pari a 20bar.

Siccome i valori di conversione, resa e selettività risultavano ancora troppo elevati anche solo dopo 30 minuti, si è deciso di modificare il rapporto molare Pt:HMF.

#### *Influenza del rapporto molare Pt:HMF*

Come prima cosa si è deciso di effettuare delle prove con rapporto molare Pt:HMF di 1:1000, in modo da diminuire la quantità di platino di un ordine di grandezza. Nella Tabella 5.8 è possibile osservare la variazione dei valori passando da tempi di 30 minuti a 1 ora e mezza.

Tabella 5.8 - Confronto di due reazioni con TiGOSiPt a diversi tempi di reazione. Condizioni di reazione: rapporto molare Pt:HMF pari a 1:1000, temperatura pari a 60°C, pressione di idrogeno 20bar, agitazione 400rpm.

Nome campione	Tempo	Conversione HMF	Resa BHMF	Selettività BHMF
<b>TiGOSiPt</b>	30 min	5	5	100
<b>TiGOSiPt</b>	1.5 h	8	8	100

I dati riportati mostrano che anche nel caso del rapporto molare 1:1000 non è possibile osservare differenze tra i due tempi di reazione, di conseguenza si è deciso di modificare ulteriormente il rapporto molare Pt:HMF e di completare lo studio dell'influenza del rapporto molare tra metallo e substrato utilizzando due valori intermedi e mantenendo il tempo di reazione pari a 1,5 ore (Figura 5.45).

La Figura 5.46 mostra l'andamento della reazione modificando il rapporto molare Pt:HMF. È possibile notare che all'aumentare del rapporto molare, sia la conversione che la resa aumentano drasticamente, mentre la selettività rimane costante a valori elevati (90-100%). Questa reazione risulta influenzata dalla quantità di metallo presente solo quando il rapporto molare Pt:HMF assume valori elevati. Si è deciso di prendere come rapporto molare migliore 1:250 perché i dati di conversione e resa sono intermedi; di conseguenza si è ipotizzato che fosse più facile paragonare i vari campioni.

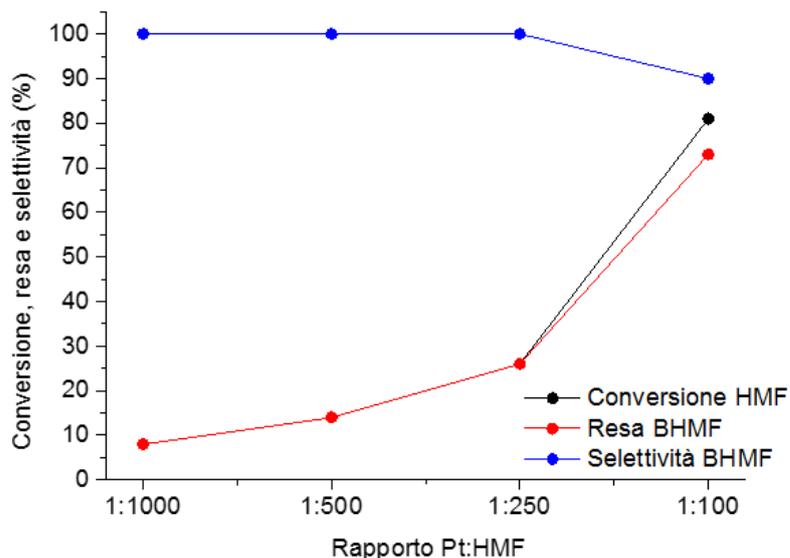


Figura 5.46 - Valutazione delle prestazioni catalitiche (conversione •, resa • e selettività •) delle prove svolte a diverso rapporto molare Pt:HMF (1:1000, 1:500, 1:250 e 1:100) effettuate sul campione TiGOSiPt nelle medesime condizioni di temperatura (60°C), velocità di agitazione (400rpm), tempo (1.5h) e pressione di idrogeno (20bar).

#### *Confronto delle proprietà catalitiche dei diversi sistemi preparati*

Per poter confrontare i diversi sistemi preparati (TiPt, TiSiPt, TiGOPtSi e TiGOSiPt), sono state effettuate quattro prove utilizzando le condizioni ottimizzate in precedenza, (tempo di reazione 1,5h e rapporto molare Pt:HMF pari a 1:250). (Figura 5.47).

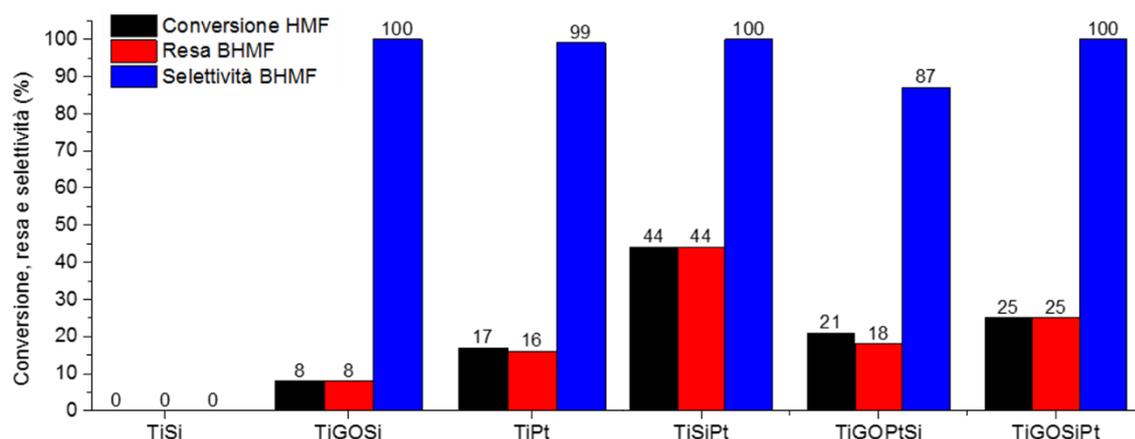


Figura 5.47 - Grafico della conversione (●), selettività (●) e resa (●) dei campioni TiSi, TiGOSi, TiPt, TiSiPt, TiGOPtSi e TiGOSiPt dopo 1 ora e mezza di reazione, con rapporto molare Pt:HMF pari a 1:250. Le altre condizioni di reazione sono rimaste invariate (temperatura 60°C, velocità di agitazione 400rpm e pressione di idrogeno 20bar)

Da questo grafico è possibile notare che i campioni TiPt, TiGOPtSi e TiGOSiPt possiedono valori di conversione, resa e selettività confrontabili ma utilizzando queste condizioni operative si evidenziano maggiormente le differenze esistenti tra i materiali. L'aggiunta della SiO<sub>2</sub> e del GO porta in generale ad aumento della conversione. Il sistema TiSiPt risulta più attivo del TiPt poiché è caratterizzato da una maggiore area superficiale, che favorisce una migliore dispersione del metallo. È possibile ribadire che il campione TiGOSiPt è migliore rispetto a TiGOPtSi perché l'aggiunta della SiO<sub>2</sub>, come già affermato precedentemente, ha bloccato alcuni siti attivi del platino facendo aumentare la temperatura di riduzione, come visto al TPR (Figura 5.39), e diminuire l'attività catalitica. È stato effettuato, inoltre, il confronto di questi ultimi due campioni con il riferimento TiGOSi osservando che il sistema che non contiene il Pt possiede valori di conversione e resa molto bassi (8%), indice di una bassa attività catalitica anche in assenza dell'effettivo catalizzatore. Infine è stato osservato che i campioni contenenti l'ossido di grafene non hanno prestazioni migliori del sistema TiSiPt. Infatti, nonostante i campioni ottenuti con il GO siano caratterizzati da una minore dimensione delle particelle, mostrano anche una temperatura di riduzione maggiore; questo spiega in parte perché siano meno attivi del sistema TiSiPt. Tuttavia, considerando che il granulato TiSi non manifesta alcuna attività catalitica, è possibile affermare che l'ossido di grafene contribuisca in parte alla riduzione del substrato poiché si ottiene un 8% di BHMf usando TiGOSi come catalizzatore. Va tenuto presente che sui campioni provati in reazione è presente rGO, ovvero l'ossido di grafene ridotto che è caratterizzato da proprietà chimico-fisiche intermedie tra grafene e ossido di grafene. La perdita di gruppi

funzionali durante la riduzione in idrogeno dei campioni potrebbe favorire un aumento della conducibilità del materiale, che potrebbe quindi portare ad uno scambio di elettroni con il substrato da ridurre. Quindi questi dati mostrano che l'utilizzo dell'ossido di grafene apporta un miglioramento alle prestazioni del catalizzatore ma con l'introduzione del platino questo effetto positivo viene a mancare.

Le analisi XRF condotte sulla miscela di fine reazione hanno confermato che i sistemi preparati sono piuttosto stabili dal momento che non è stato osservato alcun leaching di platino.

Si è voluto approfondire meglio la differenza tra i campioni TiSiPt e TiGOSiPt effettuando tre differenti reazioni, per ogni campione, a diversi tempi di permanenza (30min, 1.5h e 3h) mantenendo le altre condizioni di reazione costanti. Nella Figura 5.48 è possibile osservare che le prestazioni del campione TiGOSiPt (A) non presentano differenze al variare del tempo di reazione, infatti è possibile ipotizzare che questa reazione già dopo 30 minuti raggiunga la massima conversione e quindi un plateau. Nel caso del campione TiSiPt (B) si può osservare che le conversioni e rese raggiunte sono più alte già dopo 1 ora e mezza (50%) e si può ipotizzare che la reazione non possa raggiungere conversioni maggiori all'aumentare del tempo, in quanto è stato raggiunto il plateau. Questo fenomeno può essere dovuto ad un limite diffusionale, correlato alla dimensione e alla morfologia dei granuli.

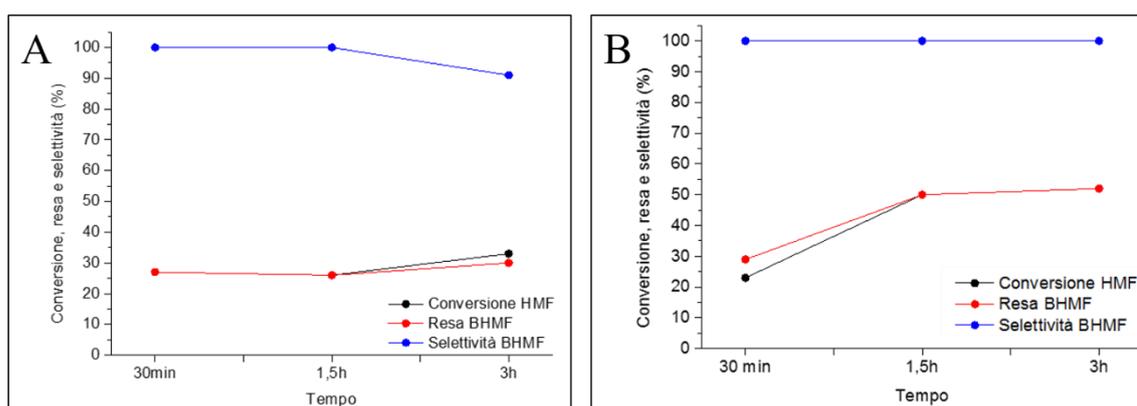


Figura 5.48 - Confronto dei parametri di conversione (●), selettività (●) e resa (●) dei campioni TiGOSiPt (A) e TiSiPt (B) al seguito di prove catalitiche effettuate a diversi tempi (30min, 1.5h e 3h), con rapporto molare Pt:HMF pari a 1:250, velocità di agitazione 400rpm, temperatura 60°C e pressione di H<sub>2</sub> pari a 20bar

Per verificare l'ipotesi riguardante i limiti diffusionali dovuti alla dimensione e morfologia dei granuli, è stata condotta una reazione, sul campione TiGOSiPt ridotto, aumentando la velocità di agitazione dell'autoclave. Le condizioni di reazione di

temperatura 60°C, rapporto molare Pt:HMF 1:250, tempo 30 minuti e pressione di idrogeno 20bar, sono state mantenute costanti; la velocità di agitazione, invece, è stata variata da 400 rpm a 600 rpm. Dalla figura è possibile confermare tale ipotesi, in quanto un aumento di agitazione provoca un aumento delle prestazioni catalitiche poiché dovrebbe aumentare la solubilità dell'idrogeno nella soluzione, aumentando quindi le prestazioni catalitiche.

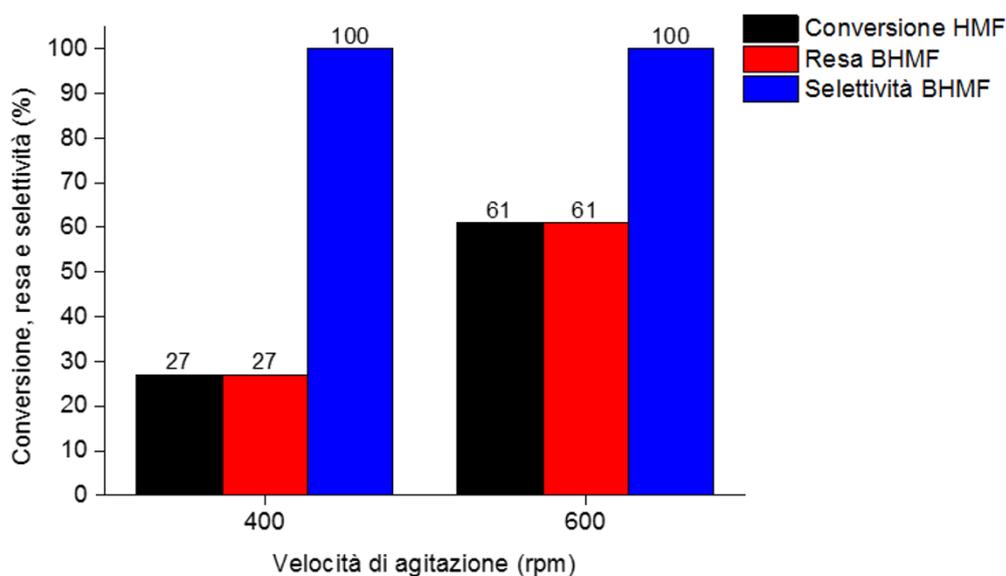


Figura 5.49 – Confronto delle prestazioni catalitiche (conversione •, resa • e selettività •) tra le prove effettuate a diverse velocità di agitazione (400 rpm e 600 rpm) sul campione TiGOSiPt. Le altre condizioni di reazione (temperatura 60°C, rapporto molare Pt:HMF 1:250, tempo 30 minuti e pressione di idrogeno 20bar) sono rimaste costanti.

#### Confronto con sistemi di riferimento preparati per wetness impregnation

Come accennato nel paragrafo 5.3.1, è stato aggiunto il precursore di platino  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  ai granuli di riferimento  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiSi}_3$  e  $\text{TiGOSi}_4$  anche mediante wetness impregnation. Una soluzione allo 0.5% in peso di Pt rispetto al contenuto di solido presente nelle sospensioni, è stata aggiunta ad una sospensione acquosa contenente il granulo e lasciata in agitazione per 1 ora. Il solido ottenuto è stato poi essiccato in stufa a 120°C per 1 ora e ridotto attraverso due differenti metodi: uno in fase liquida e uno in fase gas. Il confronto tra queste due tecniche largamente utilizzate ha permesso di valutare quale fosse il metodo di riduzione ottimale per i sistemi in esame.

Per quanto riguarda la riduzione in fase liquida, una soluzione di sodioboroidruro ( $\text{NaBH}_4$ ) è stata aggiunta al catalizzatore formando una sospensione che è stata posta sotto agitazione per 1 ora e successivamente essiccata in stufa a 120°C per 1 ora. I campioni ridotti secondo questa metodologia non sono stati provati in reazione perché è

stata notata una perdita della morfologia dei campioni sottoposti a questo trattamento. Ciò conferma che la migliore strategia di riduzione di questi materiali è quella in fase gas, perché il potere riducente del  $\text{NaBH}_4$  coadiuvato ad una energica agitazione del sistema, favorisce la disgregazione dei granuli.

Per quanto riguarda la riduzione in fase gas, i campioni impregnati ( $\text{TiPt}_{\text{impr}}$ ,  $\text{TiSiPt}_{\text{impr}}$  e  $\text{TiGOSiPt}_{\text{impr}}$ ) sono stati ridotti in corrente di  $\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ , previa analisi al TPR per controllare la temperatura di riduzione caratteristica di ogni campione (Figura 5.50).

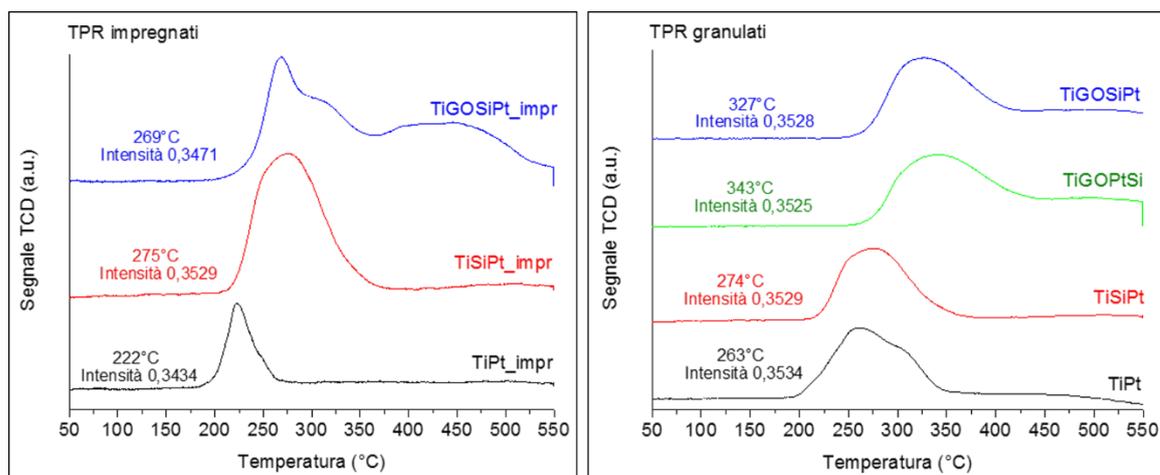


Figura 5.50 – Confronto delle riduzioni in programmata di temperatura tra i campioni impregnati:  $\text{TiPt}_{\text{impr}}$ ,  $\text{TiSiPt}_{\text{impr}}$  e  $\text{TiGOSiPt}_{\text{impr}}$ ; e i campioni granulati:  $\text{TiGOSiPt}$ ,  $\text{TiGOSiPtSi}$ ,  $\text{TiSiPt}$  e  $\text{TiPt}$

Dal grafico è possibile notare che il campione  $\text{TiPt}_{\text{impr}}$  è caratterizzato dalla minore temperatura di riduzione. L'aggiunta di  $\text{SiO}_2$  e GO porta, come già osservato in precedenza ad un aumento della temperatura di riduzione. I campioni  $\text{TiSiPt}_{\text{impr}}$  e, in particolare,  $\text{TiGOSiPt}_{\text{impr}}$  mostrano dei picchi molto allargati, indice di una distribuzione delle particelle di Pt non omogenea.

Per completare la caratterizzazione dei granulati impregnati con il Pt si è deciso di effettuare una misura di area superficiale. Nella Tabella 5.9 sono riportate le misurazioni effettuate sui campioni ottenuti mediante impregnazione del Pt sui granulati ( $\text{TiO}_2\text{Pt}_{\text{impr}}$ ,  $\text{TiSiPt}_{\text{impr}}$  e  $\text{TiGOSiPt}_{\text{impr}}$ ). Paragonando questi valori con quelli dei granulati (Tabella 5.7), si può osservare che l'impregnazione del metallo mediante wetness impregnation provoca un collasso delle porosità del granulato, confermando che questa non è una procedura idonea per la preparazione di questo materiale.

Tabella 5.9 - aree superficiali dei campioni ottenuti mediante impregnazione del Pt sui granulati

Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)	
TiO <sub>2</sub> Pt_impr	63
TiSiPt_impr	69
TiGOSiPt_impr	20

Per osservare il comportamento dei catalizzatori nanostrutturati ottenuti per impregnazione, sono state effettuate delle prove catalitiche nelle stesse condizioni di reazione dei granulati, quindi: temperatura 60°C, pressione di idrogeno 20bar, velocità di agitazione 400rpm, tempo di permanenza 1 ora e mezza e rapporto molare Pt:HMF pari a 1:250 (Figura 5.51).

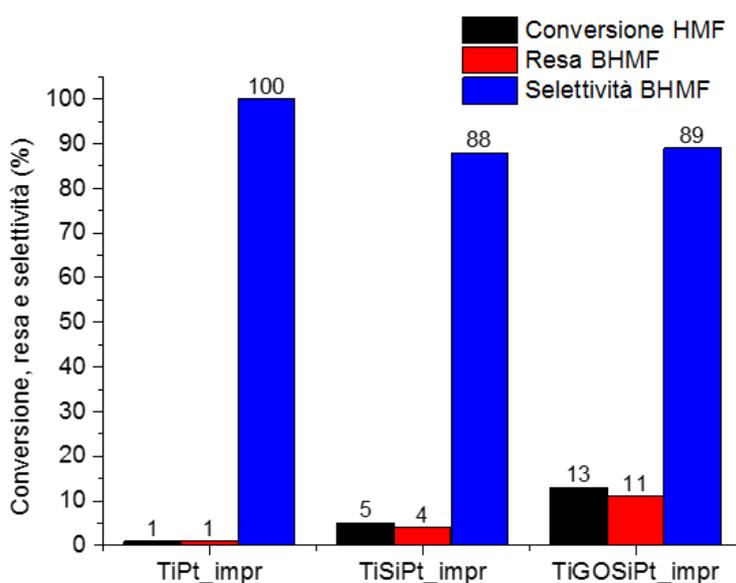


Figura 5.51 - Confronto tra i valori di conversione (•), selettività (•) e resa (•) ottenuti dai campioni impregnati nelle condizioni di reazione: temperatura 60°C, tempo 1.5h, pressione di H<sub>2</sub> 20bar, velocità di agitazione 400rpm e rapporto molare Pt:HMF 1:250.

Dai valori di conversione, resa e selettività riportati in questo grafico è ancora una volta possibile affermare che il metodo di preparazione mediante impregnazione, utilizzato per l'ottenimento dei catalizzatori nanostrutturati contenenti Pt, non è quello ottimale. Infatti, i valori di conversione sono molto bassi e anche il TPR (Figura 5.50) mostra un forte allargamento del picco che sta ad indicare una non omogeneità della distribuzione del Pt sulla superficie degli impregnati.

Infine è stata effettuata una prova catalitica con il catalizzatore di riferimento ottenuto dall'impregnazione della TiO<sub>2</sub> P25 di partenza non granulata, con il Pt. Si è potuto osservare che questo sistema si presenta completamente inattivo nei confronti della reazione ed i valori ottenuti sono paragonabili a quelli del campione TiPt\_impr ottenuto per impregnazione della TiO<sub>2</sub> P25 granulata con il Pt.

In conclusione è possibile affermare che la tecnica migliore per l'ottenimento di campioni a base di TiO<sub>2</sub>, GO, SiO<sub>2</sub> e Pt, che siano attivi cataliticamente e resistenti alla ridispersione in condizioni di agitazione dell'autoclave, è quello che prevede l'aggiunta di tutti i composti nella sospensione miscelata per ball milling e successivamente granulata mediante spray-freeze-drying. Infine è possibile confermare che la tecnica di riduzione migliore è quella in fase gas, che non prevede la completa ridispersione in acqua, con perdita della macrostruttura porosa tipica del granulato.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> C. Landini “Sistemi a base di Pt/ossido di grafene per la riduzione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale” *Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA 2014-2015*, Università degli studi di Bologna
- <sup>2</sup> A.C. Ferrari, D.M. Basko, *Nature Nanotechnology*, **2013**, 8, 235-246
- <sup>3</sup> A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B*, **2000**, 61, 14095-14107
- <sup>4</sup> M. Bonoli “Ingegnerizzazione di materiali nanostrutturati fotocataliticamente attivi” *Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA 2015-2016*, Università degli studi di Bologna
- <sup>5</sup> T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, C. Ducati; *Physical Review B*, **2007**, 75, 045416-1-045416-1
- <sup>6</sup> . Wu, P. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 43-45
- <sup>7</sup> L. Hu, L. Lin, S. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 9969-9978

## Conclusioni

Sono state preparate due tipologie di materiali nanostrutturati, a base di ossidi ceramici, grafene ossido (GO) e platino (Pt), che sono stati provati nella reazione di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5 bisidrossimetilfurano (BHMF).

La prima tipologia di sintesi ha previsto il ricoprimento di pellets di titania ( $\text{TiO}_2$ ) commerciale con il GO e il precursore di Pt. Le analisi preliminari hanno permesso di effettuare un'ottimizzazione del processo di preparazione di questi pellets; inizialmente sono state valutate le differenze presenti tra i GO dei due differenti fornitori (Sigma Aldrich e Graphenea), il miglior metodo di aggiunta del Pt sul GO, il numero di deposizioni di ossido di grafene ed il miglior metodo di essiccamento. Le caratterizzazioni effettuate sui campioni preparati hanno mostrato che non sussistono sostanziali differenze tra i due campioni di GO commerciale e che il metodo più efficace per la preparazione dei catalizzatori è risultato il drop casting che prevede due aggiunte successive di GO seguite da due deposizioni di Pt; si è deciso di non superare le due deposizioni di GO per evitare un eccessivo impaccamento del materiale. Inoltre l'essiccamento al rotavapor ha permesso la preparazione di campioni più omogenei.

I campioni preparati con la procedura ottimizzata sono stati ridotti e sono stati utilizzati come catalizzatori nella reazione di riduzione di HMF a BHMF. La reazione è stata condotta in fase liquida ed in condizioni blande: bassa temperatura, basse pressioni di idrogeno e utilizzando acqua come solvente. Le differenti tipologie di GO ed il diverso carico metallico (0.5wt%, 1.5wt%, 3wt%) dei sistemi non hanno in alcun modo evidenziato differenze nell'attività catalitica. Nessun rilevante cambiamento è stato osservato modificando la concentrazione e la velocità di agitazione nell'autoclave mentre una variazione della pressione ha mostrato un modesto incremento dell'attività che però non giustifica l'utilizzo di pressioni di  $\text{H}_2$  così elevate. Tuttavia, si è notato che la minore velocità di agitazione previene la rottura dei pellets. A questo proposito per verificare l'eventuale influenza della rottura dei pellets sulle prestazioni catalitiche, sono state effettuate tre prove: una con i pellets integri, una con i pellets rotti a metà ed una con i pellets sbriciolati. I dati ottenuti mostrano un aumento di conversione e resa all'aumentare del grado di rottura dei pellets, che evidenzia la presenza di problemi diffusionali. A completamento delle prove catalitiche effettuate, sono state valutate

l'influenza del tempo e della presenza del GO. Per quanto riguarda il tempo si è evidenziato un aumento progressivo della conversione dell'HMF e della resa in BHMF, mentre la selettività è rimasta circa costante. Invece, dal confronto dei sistemi ottenuti con o senza GO si è dedotto che non ci sono differenze sostanziali dei parametri di reazione, quindi il grafene ossido sembra non aver apportato alcun miglioramento alle proprietà del materiale. Probabilmente questo è dovuto all'utilizzo di una procedura sintetica difficilmente riproducibile che ha impiegato un quantitativo molto basso di ossido di grafene e che non ha favorito una buona interazione Pt-GO, rendendo quindi la presenza di questo materiale non influente. Si è reso quindi necessario mettere a punto un materiale differente, preparato con una diversa metodologia per la sintesi di materiali compositi a base di TiO<sub>2</sub>, GO e Pt che sfrutta l'approccio del self-assembling. Questi materiali sono stati preparati per eterocoagulazione di sospensioni nanometriche a base di TiO<sub>2</sub> e silice (SiO<sub>2</sub>), GO e Pt.

Per ottimizzare questa metodologia di sintesi è stato inizialmente necessario studiare il potenziale Z delle materie prime per vedere come varia la carica superficiale dei materiali al variare del pH, al fine di sfruttare al meglio le interazioni elettrostatiche superficiali delle particelle. Poi sono stati valutati il tempo di gelificazione della silice, la tipologia di miscelazione e la corretta quantità di silice da aggiungere alle sospensioni.

I potenziali Z delle materie prime hanno contribuito alla decisione di aggiungere alla TiO<sub>2</sub> prima il GO e poi la SiO<sub>2</sub>; la TiO<sub>2</sub> ha mostrato potenziali positivi, mentre la SiO<sub>2</sub> ed il GO negativi. Successivamente è stato considerato il tempo di gelificazione della SiO<sub>2</sub>, granulando due differenti sospensioni contenenti titania e silice ma a diversi tempi di invecchiamento. Da questa prova non sono state apprezzate variazioni significative, quindi si è deciso di liofilizzare le sospensioni, mantenendo un tempo di invecchiamento nullo, in modo da risparmiare tempo sulla sintesi del granulato finale.

Dopo aver ottenuto le sospensioni e prima di liofilizzarle, è stato necessario effettuare una miscelazione in modo da favorire l'eterocoagulazione delle fasi. Sono state studiate due tipologie di miscelazione: una ha previsto l'aggiunta di sfere di ZrO<sub>2</sub> di 5mm e la rotazione sui rulli per 24h, e l'altra ha sfruttato una miscelazione mediante ultrasuoni per 2h. A seguito della granulazione di queste due tipologie di sospensioni, è stato possibile osservare che la metodologia di miscelazione che ha fornito maggiore stabilità alla sospensione e quindi migliori proprietà al granulato è risultata il ball milling.

Successivamente all'ottimizzazione del processo di sintesi, è stata valutata la corretta quantità di SiO<sub>2</sub> da aggiungere preparando tre campioni differenti con rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> pari a 1:0.5, 1:3, 1:5. Sui granulati ottenuti dalla liofilizzazione delle sospensioni, sono state effettuate analisi BET e prove di dispersione. Si è osservato un aumento dell'area superficiale all'aumentare della SiO<sub>2</sub> contenuta nei sistemi e, dalle prove di dispersione, si è notato che ad un aumento di SiO<sub>2</sub> ha corrisposto un più facile ridiscioglimento della macrostruttura sferica. Per questi motivi si è deciso di utilizzare il rapporto in peso TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> pari a 1:0.5.

L'ultima aggiunta eseguita sui granulati è stata quella del precursore di platino, (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Le analisi effettuate su queste nanosospensioni hanno portato alla considerazione che l'aggiunta del Pt ai differenti campioni non ha provocato un aumento o una diminuzione del potenziale Z osservato in assenza di Pt. L'unica eccezione ha riguardato l'aggiunta del platino al campione TiGOSi, che possedeva potenziali simili a quelli del GO; tale aggiunta ha comportato una possibile interazione delle particelle di Pt con il GO presente nel campione riportando il potenziale Z a valori maggiori, simili a quelli della SiO<sub>2</sub> (Figura 1).

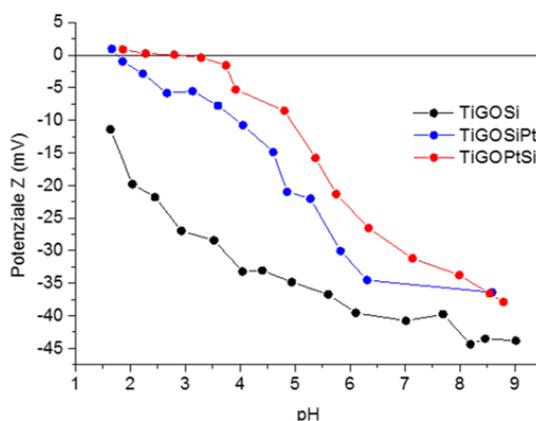


Figura 1 - Confronto del potenziale Z al variare del pH tra i campioni TiGOSi, TiGOSiPt e TiGOSiPtSi

L'analisi TEM dei granulati contenenti il Pt, invece, ha mostrato la formazione di nanoparticelle di Pt omogeneamente disperse sulla superficie del campione; inoltre nei campioni contenenti GO è stata osservata una deposizione preferenziale delle particelle metalliche sulla superficie del materiale carbonioso.

In seguito all'ottimizzazione della sintesi dei granulati, quest'ultimi sono stati ridotti in fase gas e sono stati testati nella reazione di riduzione dell'HMF a BHMF. Dai primi dati di prestazioni catalitiche ottenuti non è stato possibile confrontare efficacemente i vari

campioni perché i valori di conversione, resa e selettività sono risultati troppo elevati (> 90%); pertanto si è deciso di modificare le condizioni di reazione, in particolare il tempo di permanenza nel reattore ed il rapporto molare Pt:HMF.

La variazione del tempo di reazione è stata valutata eseguendo le prove catalitiche a 30 minuti, 1.5 h e 3 h. Si è potuto osservare un lieve aumento di qualche punto percentuale delle prestazioni catalitiche all'aumentare del tempo, quindi si è deciso di utilizzare 1.5 h per le successive prove. È stata determinata anche l'influenza del rapporto molare Pt:HMF eseguendo alcune prove con rapporti 1:100, 1:250, 1:500 e 1:1000. Come si può vedere dalla Figura 2, è stato osservato un andamento crescente all'aumentare del rapporto molare Pt:HMF ed è stato reputato migliore 1:250.

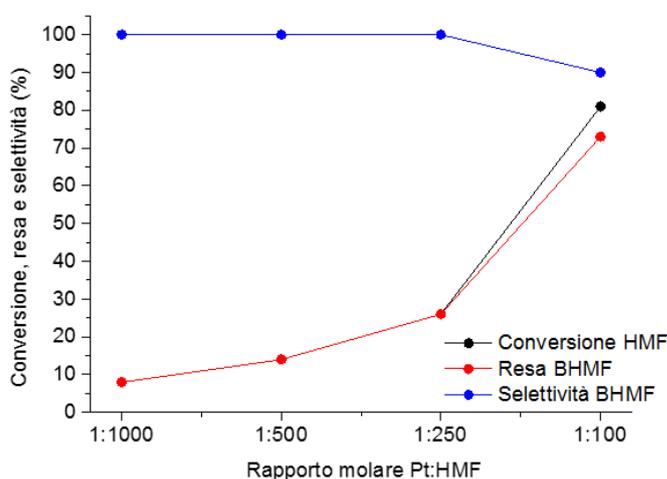


Figura 2 - Influenza del rapporto molare Pt:HMF sulle prestazioni catalitiche (conversione •, resa • e selettività •) del campione TiGOSiPt nelle reazioni eseguite a temperatura 60°C, pressioni 20bar, tempo 1.5 h, velocità di agitazione 400rpm e rapporto molare Pt:HMF variabile (1:100, 1:250, 1:500, 1:1000)

Sono quindi state effettuate le prove catalitiche a tempi di permanenza pari a 1.5 h e con rapporto molare Pt:HMF pari a 1:250 (Figura 3). In particolare si è potuto notare che la titania tal quale e la TiSi sono risultate completamente inerti nella reazione, al contrario il campione TiGOSi si è rivelato in parte attivo, presentando conversioni pari all'8%; la presenza del GO ridotto caratterizzato da gruppi funzionali ricchi di ossigeno e da una certa conducibilità promuove infatti una parziale trasformazione di HMF. L'aggiunta del platino nei granulati ha portato ad un aumento delle prestazioni catalitiche (TiPt, TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi). In particolare, il campione TiSiPt ha mostrato conversione e resa pari al 44%. In generale, si può dire che l'aggiunta della SiO<sub>2</sub> e del GO porta ad aumento della conversione. Il sistema TiSiPt risulta più attivo del TiPt poiché è caratterizzato da una maggiore area superficiale, che favorisce una migliore dispersione del metallo.

Inoltre, il campione TiGOSiPt è migliore rispetto a TiGOPtSi perché l'aggiunta della SiO<sub>2</sub> ha bloccato alcuni siti attivi del platino facendo diminuire l'attività catalitica.

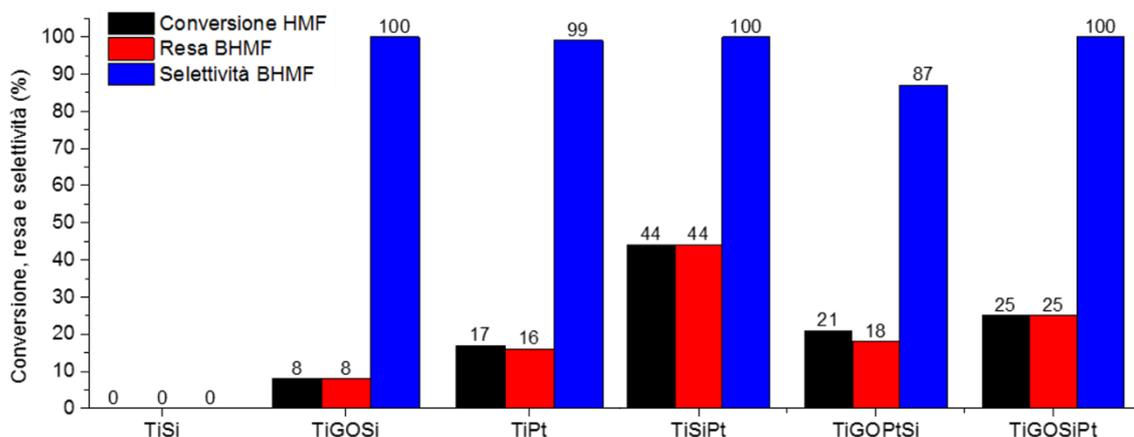


Figura 3 – Attività catalitica (conversione •, resa • e selettività •) dei principali campioni utilizzati (TiSi, TiGOSi, TiPt, TiSiPt, TiGOSiPt e TiGOPtSi) ottenuta da reazioni eseguite nelle condizioni di temperatura 60°C, pressione 20bar, velocità di agitazione 400rpm, tempo 1.5 h e rapporto molare Pt:HMF 1:250

Per confrontare i materiali ottenuti con dei sistemi di riferimento più classici, sono state eseguite delle prove catalitiche sui granulati (TiO<sub>2</sub>, TiSi e TiGOSi) impregnati con il Pt, ottenendo però scarsi risultati e mostrando che si possono ottenere materiali interessanti dal punto di vista catalitico utilizzando un approccio self-assembling.

In conclusione, è possibile affermare che la caratterizzazione effettuata sui diversi materiali e lo studio della loro attività catalitica nella reazione di riduzione di HMF a BHMF, hanno permesso di valutare come la morfologia e la composizione del supporto ceramico, ed il metodo di preparazione dei catalizzatori influenzino le prestazioni catalitiche. La tecnica di sintesi di catalizzatori strutturati migliore è considerata quella che prevede l'aggiunta di tutti i composti nella sospensione miscelata per ball milling e successivamente granulata mediante spray-freeze-drying; infatti sono stati ottenuti campioni attivi cataliticamente e resistenti alla ridispersione in condizioni di agitazione dell'autoclave.