

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 mediante elettrofilatura di
membrane catalitiche per l'ossidazione
dell'HMF

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Fraschetti

RELATORE

Prof. ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott. sa Chiara Gualandi

Dott. sa Alice Lolli

Daniilo Bonincontro

Sessione II

Anno Accademico 2017-2018

Parole chiave

Membrane polimeriche catalitiche

Elettrofilatura

Ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale

Valorizzazione delle biomasse

Catalizzatori a base di Au, Au/Pd e cluster di Pt

SOMMARIO

Scopo della tesi	1
Capitolo 1.....	3
Biomasse per la produzione di materie plastiche	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Biomasse e Bioraffineria	4
1.2.1 Trattamenti delle biomasse.....	6
1.2.2 Utilizzo delle biomasse per la produzione di <i>fuels</i> e <i>chemicals</i>	8
1.2.3 Le molecole piattaforma.....	11
1.3 Il 5-idrossi metil furfurale (HMF) ottenimento ed usi.....	11
1.3.1 Sintesi ed applicazioni dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).....	14
Capitolo 2.....	17
Studio ed applicazione industriale delle membrane polimeriche catalitiche	17
2.1 Introduzione	17
2.2 Preparazione ed applicazioni delle membrane polimeriche in catalisi	17
2.3 La tecnica dell'elettrofilatura	19
2.4 Parametri elettrofilatura.....	21
2.4.1 Parametri soluzione polimerica	22
2.4.2 Parametri strumentali	23
2.4.3 Parametri ambientali.....	24
2.5 Il poliacrilonitrile (PAN).....	25
Capitolo 3.....	27
Parte sperimentale.....	27
3.1 Introduzione	27
3.2 Materie prime utilizzate.....	27
3.3 Sintesi sospensioni nanoparticellari	28
3.4 Sintesi catalizzatori supportati	32
3.5 Sintesi cluster carbonilici.....	33
3.6 Preparazione membrane polimeriche catalitiche	34
3.6.1 Membrane a base di Au ed Au ₆ Pd ₁	34
3.6.2 Membrane a base di cluster carbonilici di Pt.....	35

3.7	Caratterizzazione campioni preparati	36
3.7.1	Dynamic Light Scattering (DLS).....	36
3.7.2	X-Ray Diffraction (XRD).....	38
3.7.3	Area superficiale specifica (BET).....	40
3.7.4	Microscopia ottica.....	41
3.7.5	Spettroscopia IR (FT-IR).....	42
3.7.6	Analisi Termogravimetrica (TGA).....	43
3.7.7	Microscopio a Scansione Elettronica (SEM).....	43
3.7.8	Microscopio a Trasmissione Elettronica (TEM).....	46
3.8	Test catalitici	47
3.8.1	Analisi della miscela di reazione.....	48
Capitolo 4	50	
	Risultati e discussione	50
4.1	Introduzione	50
4.2	Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche	51
4.3	Preparazione e caratterizzazioni catalizzatori supportati su TiO₂ a base di Au e Au/Pd ..	55
4.4	Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche	58
4.4.1	Ottenimento della prima membrana a base di PAN.....	59
4.4.2	Influenza della carica inorganica TiO ₂ sulle proprietà delle fibre.....	62
4.4.3	Effetto dell'inserimento del metallo.....	67
4.4.4	Effetto della tipologia di fase attiva.....	70
4.4.5	Ottimizzazione della produzione di membrane catalitiche.....	74
4.4.6	Preparazione di membrane caricate con cluster di Pt.....	76
4.5	Test catalitici	85
4.5.1	Andamento della reattività in funzione della concentrazione di HMF.....	85
4.5.2	Prove di bianco: PAN e PAN + TiO ₂	86
4.5.3	Prove reattività membrane catalitiche a base di Au ed Au/Pd.....	89
4.5.4	Studio di: temperatura, pressione e tempo sull'attività del sistema Au ₆ Pd ₁	94
4.5.5	Test catalitici di membrane trattate ed impregnate.....	96
4.5.6	Prove reattività delle membrane con cluster a base di Pt.....	99
Conclusioni	104	
Bibliografia	108	

SCOPO DELLA TESI

Il continuo sfruttamento delle fonti fossili, l'aumento dell'effetto serra e l'incremento della domanda energetica globale, hanno portato alla graduale diminuzione delle riserve non rinnovabili. È stato quindi necessario valutare l'utilizzo di nuove materie prime, come ad esempio le biomasse, che siano rinnovabili, sostenibili e meno inquinanti, per la produzione di energia, combustibili e prodotti chimici.

Tali composti organici rappresentano una valida alternativa, sia perché sono una risorsa rinnovabile e quindi potenzialmente inesauribile nel tempo e sia perché permettono di contrastare l'effetto serra. La CO₂ liberata dalla combustione di *biofuels* o dai vari trattamenti a cui sono sottoposti, viene infatti perfettamente compensata dall'anidride carbonica consumata durante la crescita della biomassa stessa.

Uno degli aspetti più importanti nell'utilizzo delle biomasse, è la possibilità di ricavarne composti chimici, ovvero molecole piattaforma (*platform molecules*), dalle quali ottenere prodotti ad elevato valore aggiunto. Un vantaggio legato ai derivati da biomasse è la presenza di diversi gruppi funzionali ossigenati che, al contrario dei derivati da petrolio, permettono di evitare ulteriori trasformazioni dei substrati prima del loro utilizzo per la produzione di prodotti chimici.

Tra le varie molecole piattaforma ottenibili da queste fonti rinnovabili, il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ricopre un ruolo importante. Questa molecola viene ottenuta dalla disidratazione di zuccheri (esosi e pentosi), in particolare glucosio e soprattutto il fruttosio, derivanti dalla cellulosa che, insieme a emicellulosa e lignina, è uno dei costituenti della lignocellulosa, proveniente dagli scarti della lavorazione del legno. L'importanza dell'HMF è data dall'elevata varietà di prodotti chimici e combustibili che è possibile ottenere a partire da essa, come l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), il quale, grazie alla sua analogia strutturale con l'acido tereftalico (TPA), può essere utilizzato per l'ottenimento di un bio-polimero del tutto simile al polietilentereftalato (PET), ma con proprietà meccaniche e chimico-fisiche superiori, il polietilenfuranoato (PEF)^{1,2,3}.

La reazione di ossidazione dell'HMF, che porta all'ottenimento del FDCA, è stata largamente esplorata, tra i sistemi catalitici testati, i catalizzatori supportati a base di metalli nobili, quali Au⁴, Pd^{5,6} o Pt⁷, hanno presentato un'elevata attività.

Lo scopo di questo lavoro sperimentale è stato quello di preparare delle membrane polimeriche catalitiche contenenti poliacrilonitrile (PAN), ossido di titania e nanoparticelle metalliche mediante la tecnica dell'elettrofilatura da utilizzare nella reazione di ossidazione selettiva del HMF a FDCA. L'obiettivo è quello di poter utilizzare questi sistemi in un reattore in continuo; in questo sarebbe possibile ottenere diversi vantaggi, come ad esempio facilitare il recupero del catalizzatore, rendendo il processo economicamente più vantaggioso e meno impattante da un punto di vista ambientale^{8,9,10}. Per fare ciò sono state preparate membrane polimeriche catalitiche contenenti come fasi attive nanoparticelle di Au e della lega Au₆Pd₁, ma anche cluster carbonilici di Pt.

Tale lavoro si è quindi incentrato su:

- Ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle di Au e Au/Pd.
- Messa a punto delle sospensioni da elettrofilare composte da PAN, TiO₂ e fase attiva metallica.
- Ottimizzazione dei parametri strumentali dell'*electrospinning* per la preparazione di membrane polimeriche catalitiche contenenti TiO₂ e la fase attiva metallica.
- Svolgimento di test catalitici per valutare l'attività dei sistemi misti PAN/TiO₂/fase metallica, utilizzando un reattore in fase liquida *batch*.

CAPITOLO 1

Biomasse per la produzione di materie plastiche

1.1 Introduzione

La popolazione mondiale sta subendo un aumento costante; ciò ha portato inevitabilmente ad un incremento del fabbisogno energetico e della domanda di beni di consumo più comuni. Come ad esempio carburanti e materiali polimerici utilizzati nel campo del *packaging* e nella produzione di oggetti di uso quotidiano. Le maggiori fonti di sostentamento, dalle quali vengono ottenute le principali materie prime, necessarie al benessere mondiale, sono le risorse non rinnovabili, carbone, metano e primo fra tutti il petrolio. Nel 2010 la domanda giornaliera mondiale di greggio era di circa 86 milioni di barili ed è in continuo aumento. Ad oggi è di circa 98 milioni di barili al giorno e si stima che nel 2030 potrebbe raggiungere la cifra di circa 116 milioni di barili al giorno¹¹. L'utilizzo così intensivo delle risorse non rinnovabili, porterà inevitabilmente nel futuro moltissimi problemi di natura economica, sociale e soprattutto ambientale. Uno dei maggiori problemi legati all'utilizzo di questo tipo di risorse, sono quelli legati agli aspetti di impatto sull'ambiente. Raffinare, trasformare ed utilizzare il petrolio e gli altri idrocarburi, è una delle principali cause di inquinamento nel mondo. Le automobili che utilizzano *fuels* provenienti dal petrolio, liberano ogni giorno tonnellate di CO₂ nell'atmosfera andando ad aggravare il cosiddetto "effetto serra". Anche il semplice trasporto risulta essere dannoso, sia perché i mezzi pesanti come camion, navi o aerei, in cui vengono caricate molte tonnellate di idrocarburi, liberano maggiori quantità di CO₂ rispetto alle automobili, sia perché vi possono essere sversamenti inquinanti a seguito di incidenti. Il trasporto di queste risorse non rinnovabili infatti, presenta sempre elevati rischi; non sono molto frequenti, ma quando avvengono possono provocare gravissimi danni ambientali all'ecosistema. Nonostante ciò, l'uomo ha generato una dipendenza verso l'uso di queste sostanze nella vita quotidiana, ma esse sono destinate a terminare un giorno.

All'interno di questo scenario si inserisce la ricerca di nuove fonti di energia rinnovabili e di materie prime più sostenibili e meno inquinanti, per la produzione di composti chimici di base. Ad oggi tali sostanze vengono prodotte quasi esclusivamente sfruttando frazioni del petrolio separate tramite raffinazione. Considerando tutte le problematiche descritte precedentemente, riguardanti l'uso di risorse non rinnovabili, in questi ultimi anni l'interesse mondiale si è spostato verso la valorizzazione di biomasse, come fonti rinnovabili per l'ottenimento di *bulk chemicals*.

1.2 Biomasse e Bioraffineria

La biomassa viene definita come “materiale organico che può essere utilizzato per produrre energia”. Le biomasse derivano infatti da esseri viventi autotrofi, come piante. L'energia, che proviene dal sole, viene accumulata proprio durante la vita dell'organismo stesso per crescere e riprodursi. A fine vita questa energia può essere rilasciata e sfruttata dall'uomo proprio come fonte rinnovabile. La maggior parte delle biomasse proviene generalmente da scarti, sia di natura industriale, che residui animali e vegetali, che possono essere nuovamente valorizzati (vedi Figura 1.1).

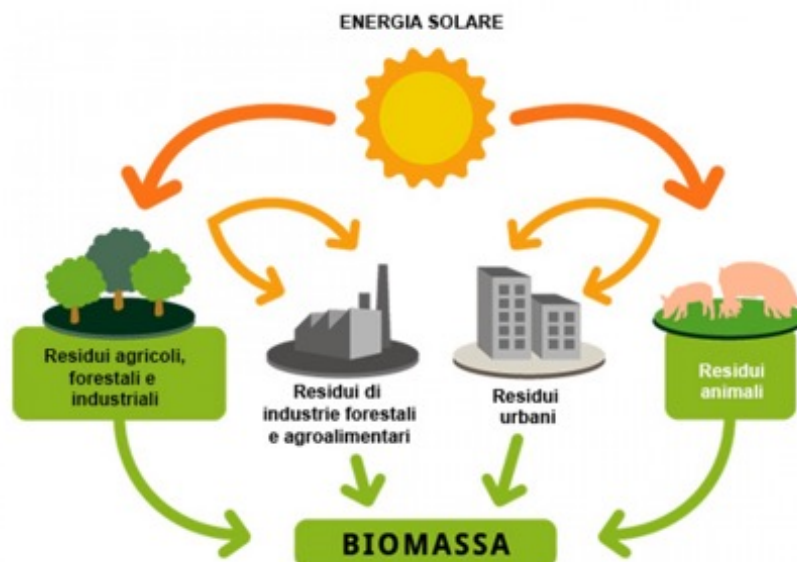


Figura 1.1 Schema della generazione della biomassa (da www.promosricerche.org/news/tracciabilita-di-filiera-delle-biomasse-il-mipaf-indica-i-costi-di-certificazione)

L'utilizzo delle biomasse per l'ottenimento di *bulk chemicals* presenta molteplici vantaggi. Si potrebbe diminuire la generazione di gas serra: infatti la CO₂ liberata dalla combustione di *bio-fuels* o dal trasporto di manufatti, viene perfettamente compensata da quella utilizzata dalla biomassa stessa per crescere durante la sua vita^{4,12}. Un ulteriore vantaggio nell'utilizzo della biomassa è quello di poter ottenere dei composti chimici già funzionalizzati e ricchi di ossigeno⁴. Al contrario, le specie ottenute dal frazionamento del petrolio sono solo idrocarburi alifatici, raramente con eteroatomi e devono necessariamente subire processi di funzionalizzazione, aumentando i costi di produzione. Utilizzando quindi i composti ottenuti dalle biomasse, sarebbe possibile diminuire questi costi, poiché si avrebbero dei passaggi in meno in ambito industriale.

Nonostante questi vantaggi, vi sono anche diverse problematiche legate all'utilizzo di queste fonti rinnovabili. Una delle principali difficoltà risiede nel loro stoccaggio, le biomasse, e spesso anche i composti da esse derivanti, tendono a degradare molto velocemente. Risulta quindi necessario utilizzarle nel più breve tempo possibile dopo la loro produzione.

Inoltre mentre la composizione del petrolio non subisce cambiamenti rilevanti a seconda del pozzo petrolifero da quale proviene, le biomasse presentano un'elevata biodiversità. Ogni specie avrà una composizione differente, che varierà anche a seconda delle condizioni ambientali in cui è cresciuta ed anche dal periodo dell'anno, molti vegetali infatti non sono presenti tutto l'anno. Tutte queste problematiche rendono l'utilizzo in ambito industriale delle biomasse molto complicato e difficilmente realizzabile. Infine, è importante specificare che i prodotti ottenuti da biomasse non sono necessariamente biodegradabili o compostabili. Sono infatti gli stessi *chemicals* provenienti dal petrolio, ma ottenuti da fonti rinnovabili¹³. Parallelamente allo sviluppo di nuovi processi per la conversione delle biomasse, si sta sviluppando anche il concetto di bioraffineria.

Una moderna raffineria permette il trattamento e la trasformazione del petrolio estratto, in modo da ottenere una grande varietà di prodotti idrocarburici. Come contrapposizione "green" nasce il concetto di bioraffineria, ovvero un luogo in cui sia possibile trattare le biomasse per l'ottenimento di *platform molecules* e *fuels* (vedi [Figura 1.2](#)). Vengono quindi integrati sistemi di conversione della biomassa, tramite l'ottimizzazione di tutti i parametri relativi agli *input* ed *output*, nonché alla valorizzazione dei prodotti, dei sottoprodotti e degli scarti. In questo modo sarebbe possibile ottenere un processo sostenibile da un punto di vista ambientale ed energetico, capace di produrre molecole già funzionalizzate, che ad oggi sono ottenute da fonti non rinnovabili, sfruttando fonti

rinnovabili e scarti^{4,11}. Ad oggi la bioraffineria rimane solo un'idea, poiché l'utilizzo di biomasse in ambito industriale, risulta economicamente infattibile. Le difficoltà nello stoccaggio, i costi dei trattamenti, la difficoltà di avere un continuo apporto di materie prime da convertire; queste sono solo alcune delle problematiche che si devono affrontare.

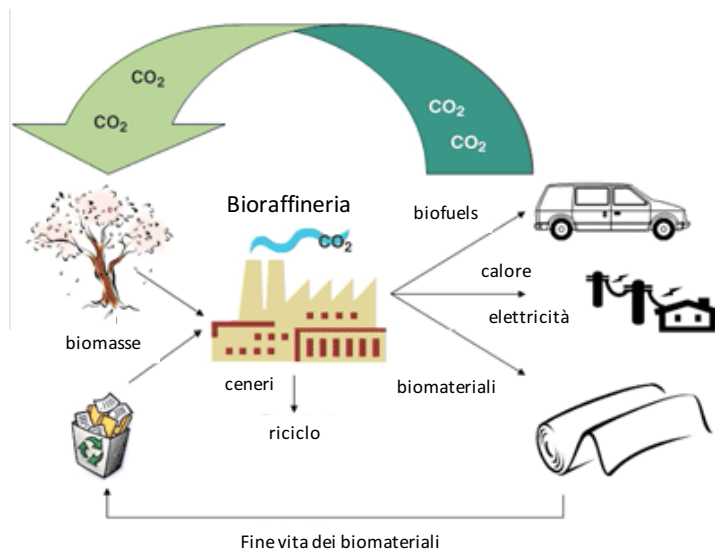


Figura 1.2 schema bioraffineria (da: www.ecomena.org/biorefinery)

1.2.1 Trattamenti delle biomasse

I trattamenti che vengono effettuati sulle biomasse variano a seconda della specie, della composizione e della provenienza. Possono essere generalmente divisi in due tipi: Termochimici e Biochimici¹⁴. I primi trattamenti sfruttano il calore per scindere la biomassa, generare energia elettrica o termica ed ottenere gas, che possono essere utilizzati ad esempio come combustibili oppure come reagenti di partenza. I trattamenti biochimici invece sfruttano l'azione di batteri ed enzimi vegetali per degradare la biomassa. Tramite digestione anaerobica è possibile ottenere del bio-gas, composto prevalentemente da metano e CO₂, mentre tramite la fermentazione si può ottenere del bio-etanolo.

Per quanto riguarda i trattamenti termochimici, i principali metodi (Figura 1.3) sono:

- Combustione
- Gassificazione
- Pirolisi

- Steam explosion

La combustione consiste nel trattare la biomassa ad elevata temperatura, anche 1500 °C, in eccesso di O₂, in modo da trasformare tutto il materiale organico principalmente in H₂O e CO₂, anche se a seconda del tipo di biomassa è possibile ottenere altri composti più nocivi¹⁵. Questo rappresenta il più semplice dei trattamenti e permette di trasformare del materiale inorganico direttamente in energia termica, che può essere utilizzata per ottenere del vapore, con il quale muovere delle turbine e generare energia elettrica. Un parametro molto importante che determina l'efficienza della combustione è l'umidità del campione; è importante utilizzare una biomassa che mantenga un contenuto di acqua inferiore al 30%.

La gassificazione consiste invece nell'ottenimento di un combustibile gassoso partendo da biomasse¹⁴. Come la combustione, anche la gassificazione avviene ad elevate temperature, tra 900-1000 °C, ma con una quantità controllata di O₂. In questo modo la biomassa viene ossidata solo in parte e si ottengono come frazioni gassose soprattutto H₂, CO₂, CH₄, H₂O e CO, che devono essere purificate. Il metano così prodotto può essere utilizzato direttamente come combustibile, anche nello stesso impianto di produzione, presenta però un basso potere calorifico. La miscela di CO+H₂, chiamata anche gas di sintesi (*Syngas*), viene utilizzata spesso per la produzione di metanolo o paraffine lineari a lunga catena tramite la reazione Fischer-Tropsch.

La pirolisi infine, consiste in un trattamento termico, che avviene tra i 400-800°C, dei materiali organici con un basso contenuto di acqua (<15%), in assenza di ossigeno gassoso, a parte quello contenuto all'interno della materia stessa. A seguito di tale trattamento la biomassa mantiene il proprio contributo energetico, il quale può essere restituito sotto forma di energia. Dalla pirolisi è possibile ottenere frazioni: solide, liquide e gassose. La frazione solida, ricca di carbonio, presenta un elevato potere calorifico, per questo può essere utilizzata come combustibile. La frazione liquida viene spesso definita bio-olio ed è formata prevalentemente da idrocarburi aromatici, paraffine ed olefine. La frazione gassosa infine è formata essenzialmente da monossido di carbonio, idrogeno e anidride carbonica, può essere utilizzata per produrre elettricità.

L'ultimo processo termochimico è la *steam explosion*, la quale verrà trattata più nello specifico nel prossimo paragrafo, poiché è uno dei principali trattamenti utilizzati per l'ottenimento del 5-idrossimetilfurfurale (HMF), molecola al centro di questo lavoro di tesi, partendo dalla lignocellulosa¹⁶.

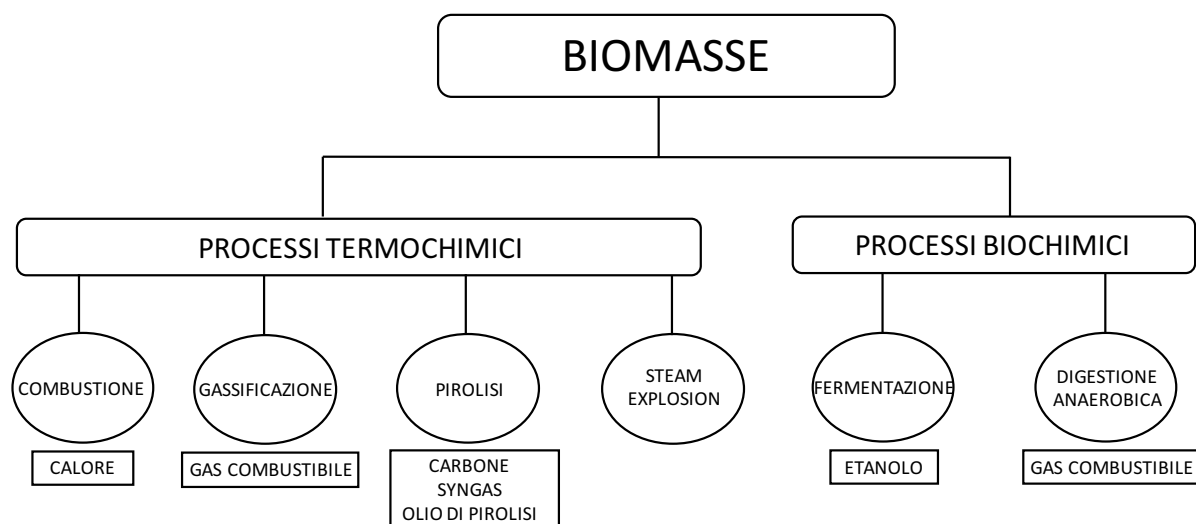


Figura 1.3 schematizzazione trattamenti principali delle biomasse

1.2.2 Utilizzo delle biomasse per la produzione di *fuels* e *chemicals*

Diversi studi hanno dimostrato come sia possibile ottenere una grande varietà di composti chimici di base, partendo da zuccheri, ovvero polisaccaridi, di origine vegetale^{17,18}.

Le prime biomasse che hanno trovato utilizzo in questo campo sono state quelle provenienti da colture vegetali, come ad esempio il mais, barbabietola da zucchero oppure l'amido. Queste prendono il nome di biomasse di "prima generazione"¹⁸ ed attualmente si trovano al centro di numerose polemiche di tipo etico. Sono sorte numerose controversie sulla produzione di vegetali per uso alimentare oppure per l'ottenimento di *fuels* e *commodity*. L'unico paese che ad oggi può permettersi di destinare gran parte delle sue terre alla coltivazione di biomasse non per uso alimentare, è il Brasile¹⁸.

L'interesse nel campo della chimica "green", si è quindi spostato verso lo sfruttamento di biomasse di cosiddetta "seconda generazione"¹⁸, ovvero di scarto. In particolare sono state studiate ed utilizzate le biomasse provenienti dall'industria della lavorazione del legname, come trucioli e cortecchia. Questi materiali non sono assolutamente commestibili, né per l'uomo, né per altri esseri viventi, pertanto l'unico altro tipo di

rivalutazione consisterebbe nella generazione di energia tramite combustione. Questo tipo di biomassa è composta in larga parte dalla cosiddetta lignocellulosa, che forma lo strato più esterno e resistente di alcuni vegetali. Essa è composta da tre macromolecole: la lignina, l'emicellulosa e la cellulosa, entrambi polisaccaridi^{17,18}.

Questi ultimi due polimeri sono degli ottimi substrati di partenza per l'ottenimento di molecole piattaforma, dalle quali poter produrre prodotti con elevato valore aggiunto.

La lignina si trova nelle pareti di alcune cellule vegetali, è formata principalmente da composti fenolici. Tale composto dona solidità alla pianta, grazie alla sua elevata resistenza e la rende anche impermeabile, poiché risulta altamente idrofobica.

La cellulosa è un polisaccaride formato da un elevato numero di unità monomeriche di β -D-glucosio, unite fra loro da un legame β -1,4-glicosidico. La natura di questo legame, unita alle caratteristiche dei gruppi terminali ne determina le proprietà⁴. La cellulosa risulta infatti essere altamente idrofobica e per questo insolubile in solventi acquosi, è anche biodegradabile e resistente alle elevate temperature, infatti è una macromolecola che tende a degradare prima di fondere. Grazie alla geometria dovuta al tipo di legame che unisce le unità di β -D-glucosio, le catene polimeriche cellulosiche riescono a formare un reticolo cristallino, stabilizzato dai numerosi legami idrogeno che si vengono a generare. Questo rende la cellulosa molto resistente e difficilmente solubilizzabile, ecco perché il suo ruolo nelle cellule vegetali risulta quello di protezione delle zone più delicate.

L'emicellulosa invece presenta una struttura più complessa rispetto alla cellulosa. È formata da diversi zuccheri sia esosi che pentosi, come: D-glucosio, D-mannosio, D-arabinosio, D-galattosio e D-xilosio. A causa della presenza di tutte queste specie, questo polisaccaride non è cristallino come la cellulosa, ma risulta amorfo. Ciò lo rende meno resistente e più facilmente solubilizzabile, ma allo stesso tempo permette di ottenere una maggiore varietà di composti chimici già funzionalizzati.

La separazione di questi tre componenti che compongono la lignocellulosa rimane però il passaggio più complesso. I principali metodi che vengono attuati in questo campo sono il processo Organosolv e la *steam explosion*^{16,18}, processi meccanici¹⁹ e chimici²⁰.

La *steam explosion* è un processo che sfrutta del vapore saturo per far fisicamente esplodere le fibre di lignocellulosa. Consiste nel mantenere la biomassa a circa 200 °C per circa 10 min, in questo modo l'emicellulosa, dato che è amorfa, viene solubilizzata nell'acqua. La pressione del sistema viene quindi riportata velocemente ad 1 atm, in questo modo viene generata una decompressione talmente rapida che le fibre rimaste vengono ulteriormente danneggiate²¹.

Nel processo *Organosolv* (Figura 1.4) viene generalmente utilizzata una miscela di acqua e solvente organico, generalmente etanolo. Può essere effettuato sia a temperature elevate (200 °C ca.) in assenza di acidi minerali, oppure a temperatura più basse (140 °C ca.) in presenza di acidi; in quest'ultimo caso si ottiene una maggiore selettività, ma è necessaria un'ulteriore separazione degli acidi utilizzati. Dopo la distruzione delle fibre, la cellulosa può essere facilmente rimossa per filtrazione, mentre tutte le altre frazioni, ovvero: etanolo, emicellulosa e lignina, verranno separate tramite distillazione¹⁸.

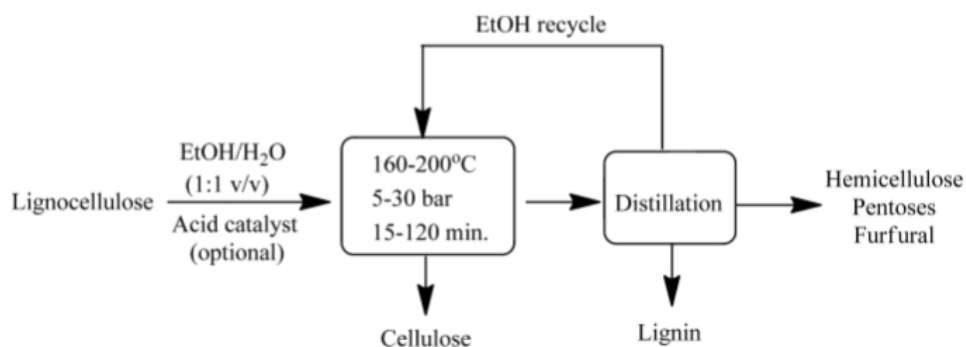


Figura 1.4 schema processo Organosolv¹⁸

Nei processi termo-meccanici, la lignocellulosa viene frantumata e sminuzzata mediante l'utilizzo di un estrusore a coclea rotante¹⁹.

Un ultimo metodo di trattamento della lignocellulosa per scinderla in lignina, cellulosa ed emicellulosa, è la sua idrolisi acida. Generalmente vengono utilizzati acidi inorganici come HCl e H₂SO₄, i quali però presentano numerosi problemi di corrosione e di sali che si vengono a formare a seguito della loro neutralizzazione con basi²⁰.

1.2.3 Le molecole piattaforma

Una volta separata la lignina è possibile ottenere la cellulosa e l'emicellulosa, che devono essere scisse per formare alcuni *building blocks*. Generalmente vengono utilizzati degli enzimi capaci di scindere gli zuccheri o una via chimica, che comprende trattamenti acidi. La cellulosa è molto resistente e per questo necessita l'utilizzo di condizioni acide molto spinte, al contrario l'emicellulosa si scinde più facilmente, ma a causa della sua struttura complessa, è necessario utilizzare un gran numero di differenti enzimi¹⁸. Le molecole ottenute in questo modo sono: glucosio, fruttosio ed altri esosi e pentosi, che verranno sottoposti ad una successiva via fermentativa e chimica per ottenere diverse molecole piattaforma, come l'HMF.

Dalle biomasse è quindi possibile ottenere dei *building blocks*, con i quali è possibile sintetizzare le molecole piattaforma, dalle quali è possibile ottenere moltissime altre specie ad elevato valore aggiunto. In [Tabella 1.1](#) vengono elencate i dieci principali *building blocks*.

Tabella 1.1 i 10 building blocks derivati dagli zuccheri²²

Building blocks
Etanolo
Furani
Glicerolo
Bio-idrocaburi
Acido lattico
Acido succinico
Acido idrossipropionico
Acido levulinico
Sorbitolo
Xilitolo

1.3 Il 5-idrossi metil furfurale (HMF) ottenimento ed usi

Come è stato visto precedentemente, la cellulosa e l'emicellulosa possono essere idrolizzate principalmente in glucosio e fruttosio, utilizzando: enzimi, soluzioni acquose acide o catalizzatori acidi^{13,23,3}. La disidratazione del fruttosio porta alla formazione del

HMF, che rappresenta uno degli intermedi di maggior rilevanza nell'ottenimento di composti furanici²³.

L'HMF può essere ottenuto anche partendo dal glucosio, questa via però risulta più lunga e costosa, perché prima è necessario isomerizzare il glucosio a fruttosio e poi effettuare la disidratazione.

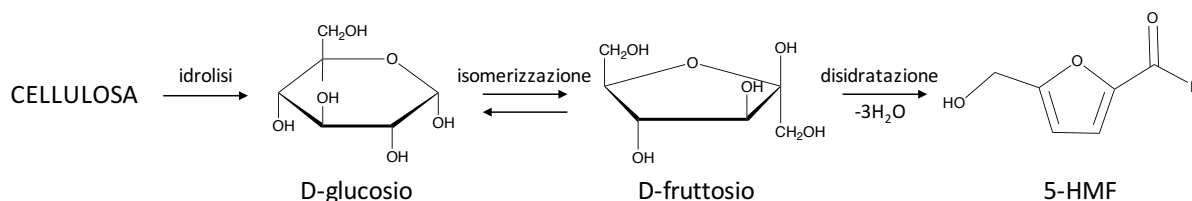


Figura 1.5 sintesi dell'HMF

Il 5-idrossi metil furfurale ha suscitato molto interesse, soprattutto grazie alla versatilità a cui si presta, grazie alla presenza di due gruppi funzionali²³. Ciò permette all'HMF di poter svolgere diversi tipi di reazione, come ad esempio: ossidazione, idrogenazione, idrolisi del legame C–O, dissociazione e polimerizzazione²³. L'HMF presenta un punto di fusione a circa 30°C, a temperatura ambiente tende quindi a fondere parzialmente, rendendo il suo utilizzo impossibile, è quindi importante conservarlo in un luogo freddo ed asciutto. Inoltre per facilitare la conservazione per lunghi periodi, è importante utilizzare HMF con un'elevatissima purezza, maggiore del 99%, poiché piccole impurezze facilitano la sua degradazione e la formazione di oligomeri¹³ chiamati umine. L'HMF è stabile in un ambiente acquoso neutro, mentre tende a degradare molto facilmente in ambiente acido, l'apertura dell'anello furanico porta infatti alla formazione di acido levulinico ed acido formico, nonché alla formazione di oligomeri⁴. Anche l'ambiente basico favorisce la degradazione del HMF, in particolare si osserva la formazione di composti oligomerici. Ciò accade perché la base va ad attaccare il gruppo aldeidico dell'HMF, portando alla formazione di un alcolato. Quest'ultimo può a sua volta reagire con un'altra molecola di HMF formando un oligomero⁴. Lo schema delle reazioni viene mostrato in Figura 1.6.

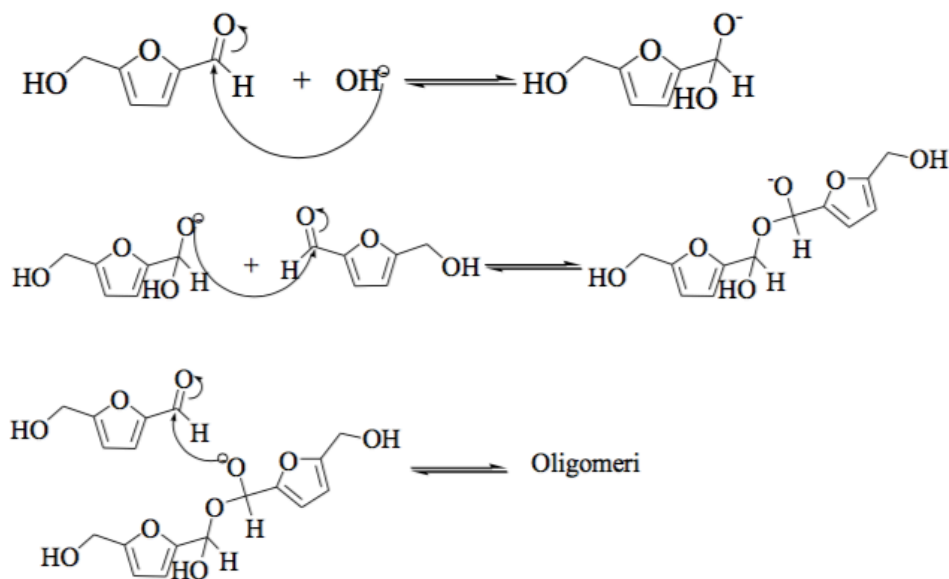


Figura 1.6 Schema degradazione HMF in ambiente basico⁴

L'ossidazione del HMF porta alla formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) come riportato in Figura 1.7.

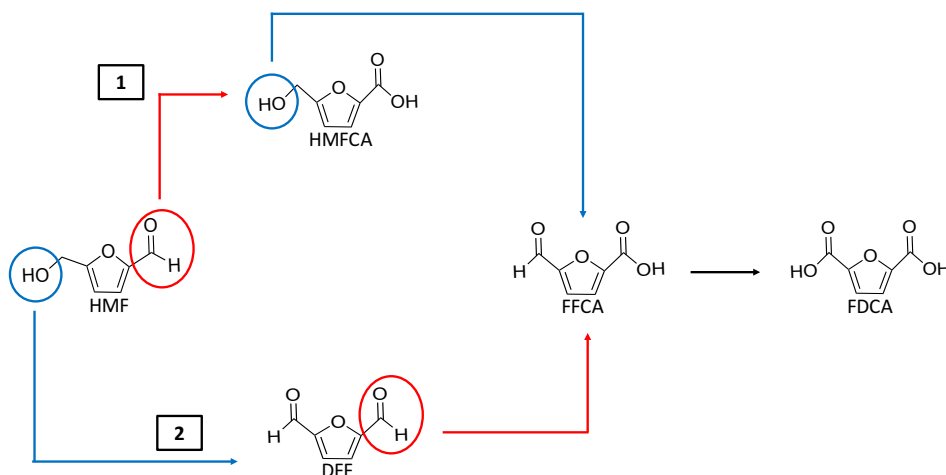


Figura 1.7 schema ossidazione del HMF

Grazie alla presenza dei due gruppi funzionali, esistono due percorsi possibili che portano alla formazione dell'FDCA a partire dall'HMF. Se viene ossidata la funzione aldeidica, il primo intermedio che si viene a formare risulta l'acido idrossimetil furancarbossilico ovvero l'HMFCFA. Successivamente viene ossidato l'unico gruppo ossidabile rimasto, ovvero l'idrossido, si forma così l'acido formil furancarbossilico, ovvero FFCA. Infine l'ultimo passaggio permette di ottenere l'FDCA. La prima

ossidazione dell'HMF può avvenire anche sul gruppo idrossilico, in questo modo si forma il diformilfurano o DFF. Successivamente viene ossidato uno dei due gruppi aldeidici, ciò porta alla formazione del FFCA ed infine a FDCA.

1.3.1 Sintesi ed applicazioni dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

Tutti i vari prodotti dell'ossidazione dell'HMF trovano utilizzi in ambito industriale; tra di essi, ricopre un ruolo di spicco il diacido FDCA¹. Le maggiori sfide per l'ottenimento di questo bio-polimero riguardano la natura economica della sintesi del diacido che incorre in diverse problematiche di processo. In particolare, i problemi che devono essere affrontati sono: instabilità in ambiente acido o basico dell'HMF, la bassa solubilità dell'FDCA nei comuni solventi utilizzati nella reazione e la parziale ossidazione dell'HMF, che porta alla formazione di sottoprodotti.

Uno dei processi industriali per la sintesi di FDCA, utilizza analoghe condizioni rispetto a quelle usate per la sintesi dell'acido tereftalico, uno dei monomeri del PET, che consiste in una reazione di ossidazione del p-xilene utilizzando un catalizzatore a base di Co/Mn/Br in un solvente organico quale l'acido acetico^{2,24}. In particolare viene utilizzato un ugello per creare uno *spray*, in modo da disperdere sotto forma di goccioline la miscela di p-xilene, acido acetico e catalizzatore all'interno di un flusso di O₂ e CO, saturato di vapori dell'acido acetico². Questo metodo permette di aumentare la superficie di scambio liquido/gas, favorendo la reazione e diminuendo il fabbisogno di ossigeno. Quindi, in virtù della analogia strutturale tra acido tereftalico (TPA) e acido furandicarbossilico (FDCA), la reazione di ossidazione dell'HMF ad FDCA può essere effettuata con le medesime procedure precedenti^{2,24,25}; per altro, la maggior solubilità di acido acetico del FDCA rispetto al TPA, permette di sfavorire la formazione di sotto prodotti quali FFCA. In questo modo è quindi possibile sfruttare gli stessi impianti di trattamento del TPA, permettendo così una produzione su larga scala del diacido derivante dalle biomasse.

È stato osservato che un gruppo alcolico può essere convertito in acido carbossilico, utilizzando un ambiente basico, dovuto ad esempio ad NaOH, t-BuONa o NaH, ed un solvente organico, quale: THF, DMF o 1,4-diossano²⁶, senza l'ausilio di alcun catalizzatore. Sfruttando questa reazione è quindi possibile ossidare l'HMF direttamente a FDCA, in determinate condizioni, senza l'ottenimento di sottoprodotti¹² (vedi [Figura 1.8](#)).

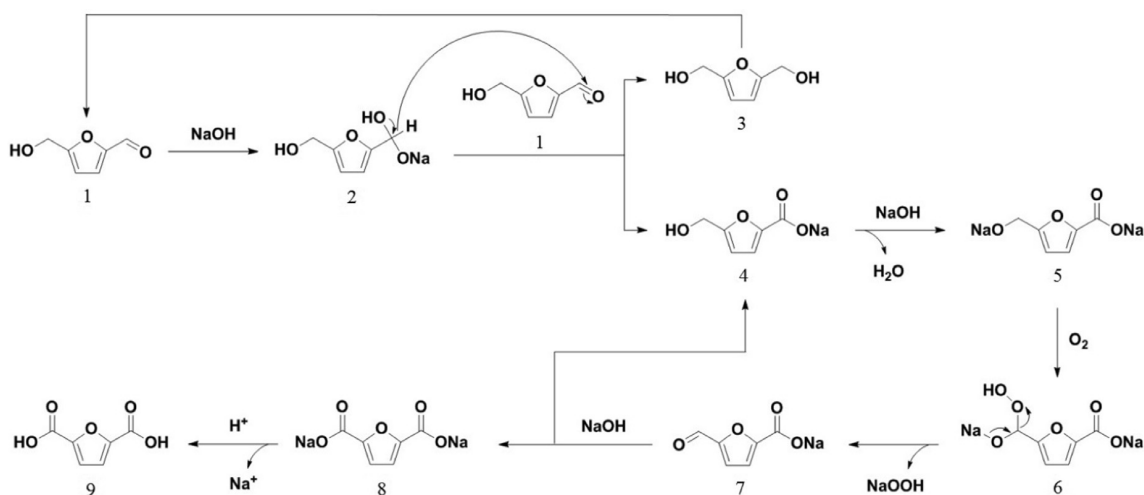


Figura 1.8 Meccanismo proposto per l'ossidazione aerobica dell'HMF, promosso dall'NaOH in DMF²⁶

Alcuni approcci per la sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico da idrossimetilfurfurale, prevedono l'utilizzo di miscele di solventi organici e acquosi³. Ad esempio è stata studiata la reattività di sistemi catalitici a base di metalli nobili come il Pt, supportato su carbone attivo, all'interno di un solvente composto da GVL/H₂O 50:50, in assenza di una base³. Tali metodologie si sono rivelate molto promettenti, nonostante le tempistiche di reazione elevate (20h), portando all'ottenimento di rese anche del 94% in FDCA

Oltre alla precedente miscela solvente, è stata anche utilizzata una soluzione di H₂O/DMSO 1:2, per ottenere una selettività in FDCA pari al 91%, utilizzando come catalizzatori complessi metallici a base di ZnFe_{1,65}Ru_{0,35}O₄²⁷.

È stato dimostrato che catalizzatori supportati a base di metalli nobili^{23,24}, quali ad esempio Au^{6,28}, Pd⁶, Pt^{7,29} e leghe di Au/Pd^{6,5} o Au/Cu⁴ con differenti rapporti molari, risultano molto attivi nelle reazioni di ossidazioni di substrati organici^{30,31,29,32,33}. È stata inoltre testata l'influenza data dal supporto, generalmente inorganico quale TiO₂^{6,28}, CeO₂²⁸ o anche carbone attivo^{32,33} per questi catalizzatori. È stata quindi studiata la possibilità di ottenere l'FDCA dall'ossidazione dell'HMF, sfruttando tali catalizzatori. Da molti *team* di ricerca è stata quindi esplorata la possibilità di svolgere l'ossidazione utilizzando non solo metalli nobili, ma anche cercando di cambiare il tipo di solvente utilizzato. Diversi studi sono stati volti ad eliminare l'utilizzo di solventi organici, il cui smaltimento o riutilizzo in ambito industriale può risultare difficoltoso ed impattante, per dare spazio all'uso di solventi più "green", quale appunto l'acqua. Per favorire la reazione di ossidazione in alcuni casi si osserva l'utilizzo di un ambiente basico, in questo modo gli OH⁻ in soluzione attivano la funzione aldeidica, secondo la reazione di

Cannizzaro⁴; tale reazione può però portare anche alla formazione di oligomeri o umine^{4,2}.

L'utilizzo principale di questa molecola è la sintesi di bio-polimeri, in particolare poliesteri, poliammidi e poliuretani^{23,3,2,24,12}. La sua struttura è molto simile a quella dell'acido tereftalico, che viene utilizzato insieme al glicole etilenico per l'ottenimento del polietilene tereftalato ovvero il PET. Sono entrambi diacidi, ma l'FDCA presenta un gruppo furanico al posto del benzene della struttura dell'acido tereftalico. In virtù di questa somiglianza, mediante l'FDCA è possibile sintetizzare un bio-polimero del tutto simile al PET, ovvero il PEF, polietilenefuranoato (vedi [Figura 1.9](#)). Il PEF può essere sintetizzato a partire da biomasse di scarto, infatti anche il glicole etilenico può essere ottenuto dalla lavorazione del glicerolo³. Il PEF presenta numerosi vantaggi rispetto al PET: è meno permeabile ai gas, ha una temperatura di transizione maggiore (86°C rispetto a 79°C) ed una temperatura di fusione più bassa (235°C rispetto a 260°C)¹³, inoltre la sua produzione permette di diminuire di molta l'emissione dei gas serra. Non è però biodegradabile e per questo deve essere smaltito, ma questo non è un problema perché può facilmente essere riciclato nello stesso impianto di trattamento del PET¹³.

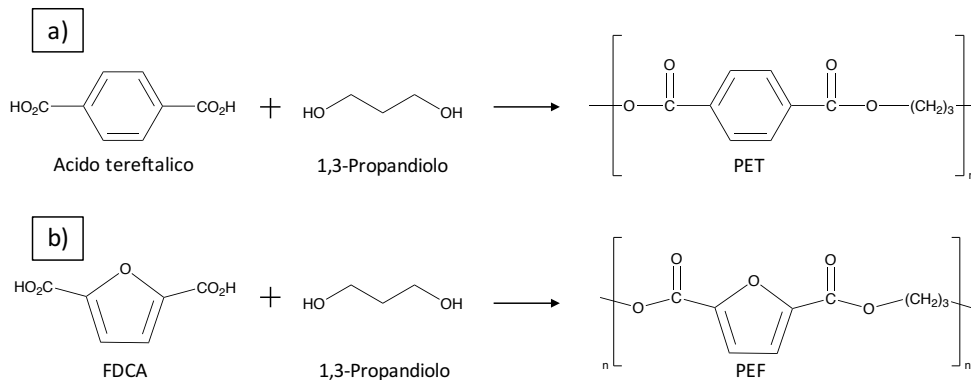


Figura 1.9 a) sintesi PET, b) sintesi PEF

Ad oggi alcuni dei principali utilizzi del PEF sono quelli per: produzione di bottiglie, *packaging*, scarpe ed abbigliamento sportivo, come viene dimostrato dall'azienda Avantium^{3,12,6}, che si occupa della produzione di FDCA.

CAPITOLO 2

Studio ed applicazione industriale delle membrane polimeriche catalitiche

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene trattato nello specifico la preparazione delle membrane polimeriche ed in particolare il loro importante ruolo in ambito industriale. In particolare, molto rilievo verrà attribuito alla tecnica dell'elettrofilatura, al *set up* della strumentazione e di come questo vada a modificare le caratteristiche delle membrane ottenute. Verranno giustificate la scelta ed il controllo dei vari parametri strutturali ed ambientali e come essi influenzano la filatura delle fibre polimeriche. Infine sarà descritto il polimero che è stato utilizzato per la preparazione delle membrane polimeriche di questo lavoro di tesi, ovvero il poliacrilonitrile o PAN.

2.2 Preparazione ed applicazioni delle membrane polimeriche in catalisi

Negli ultimi anni l'interesse nell'uso delle membrane in ambito industriale è aumentato notevolmente³⁴. I principali utilizzi rimangono legati a processi di filtrazione quali: microfiltrazione, ultrafiltrazione ed osmosi inversa⁹, dove per le separazioni vengono sfruttate le proprietà fisiche, quale la porosità, piuttosto che quelle chimiche. Soprattutto nell'ambito della biologia o della biochimica le membrane hanno un ruolo rilevante, vengono utilizzate per varie applicazioni, come: immobilizzare o riciclare enzimi, eliminare gli inibitori usati nelle sintesi e per controllare la diffusione di substrati e nutrienti⁸. L'avanzamento tecnologico ha reso possibile ampliare i campi di utilizzo delle membrane, favorendone l'inserimento all'interno di reattori chimici, come supporto catalitico per la sintesi di *fine chemicals*^{8,9,10}. Lo studio di tali sistemi ha permesso lo

sviluppo di membrane di natura inorganica o polimerica che presentano sulla superficie o al loro interno la fase attiva, generalmente metallica.

Le membrane a base ceramica furono tra le prime studiate per un'eventuale applicazione in ambito industriale, in virtù della loro resistenza ad elevate temperature, quali appunto quelle presenti all'interno di determinati reattori. Queste sono state largamente applicate in reazioni di idrogenazione o deidrogenazione, utilizzando catalizzatori a base di Pd o leghe di Pd, il quale metallo risulta molto selettivo nei confronti dell'idrogeno⁹. Tali membrane presentano però numerosi inconvenienti, legati al loro costo molto elevato e alla breve durata^{8,9,10}.

Molto più interessanti da un punto di vista economico e di impatto ambientale sono invece le membrane di natura polimerica, tra i polimeri più utilizzati vi sono il polivinilidene fluoruro (PVDF)³⁴ e il polidimetilsilossano (PDMS)¹⁰. Nonostante siano molto delicate e poco resistenti alle alte temperature rispetto alle membrane di natura ceramica, risultano essere molto costose e più facilmente ottenibili. Diversi lavori hanno mostrato come sia possibile inserire all'interno di esse una fase attiva, in modo da ottenere membrane catalitiche^{8,10}, le quali possono essere: attive, intrinsecamente attive oppure inerti¹⁰, come viene mostrato in [Figura 2.1](#).

Nelle membrane attive il catalizzatore si trova inserito direttamente all'interno della struttura polimerica. Nelle intrinsecamente attive è la membrana stessa che funge da catalizzatore della reazione. Infine, nelle inerti la membrana ha solo lo scopo di bloccare il passaggio delle particelle di catalizzatore, permettendo il passaggio solo del fluido (liquido o gas) nel quale avviene la reazione¹⁰.

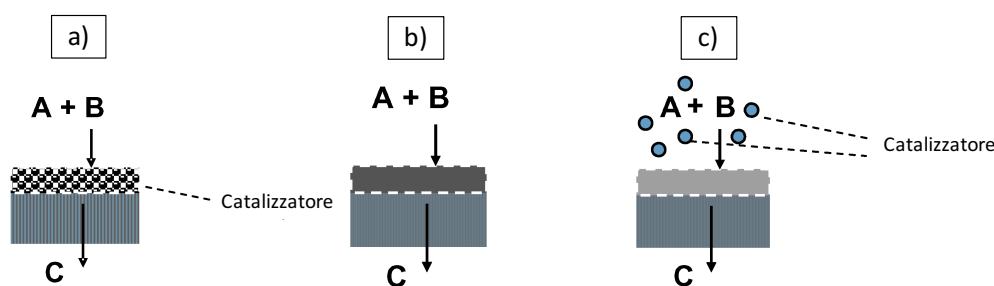


Figura 2.1 Confronto fra i diversi tipi di membrane polimeriche catalitiche:
a) attiva, *b)* intrinsecamente attiva, *c)* inerte

Lo studio di questi sistemi catalitici misti polimero/fase attiva ha permesso lo sviluppo in ambito industriale di reattori a membrana catalitica^{8,9,10,34}. Tali sistemi, rispetto ai reattori

catalitici utilizzati fino ad oggi, permettono di effettuare simultaneamente sia la reazione che la separazione dei prodotti o del catalizzatore, permettendo di trarne notevoli benefici economici. La presenza di una membrana all'interno di un reattore può inoltre rendere possibile il continuo allontanamento di uno specifico prodotto di reazione. Ciò permette quindi di poter aumentare la conversione di equilibrio, di diminuire un'eventuale inibizione della reazione dovuta alla presenza di prodotti, ma anche favorire la selettività della reazione. Il maggior controllo sull'interfaccia di reazione, dovuto alla presenza della membrana permette di poter svolgere reazioni altamente pericolose in modo più sicuro, ad esempio la reazione tra H_2 ed O_2 ⁹. Ovviamente l'inserimento di un sistema polimerico all'interno di un processo industriale lo rende più complicato da un punto di vista ingegneristico. Inoltre è importante tenere in considerazione la bassa durabilità di tali sistemi se sottoposti per lunghi periodi a deformazioni e ad elevate temperature.

Le membrane possono essere preparate mediante diverse tecniche. Ad esempio nel *coating* un film sottile polimerico viene fatto aderire ad un substrato per ottenere una membrana composita. Un'altra tecnica consiste nel far passare il polimero da una fase liquida ad una solida variando tipo di solvente. È questo il caso di polimeri idrofobici, che in solventi organici rimangono solubilizzati, ma solidificano dopo l'inserimento di solventi acquosi. Nello *stretching* il polimero viene estruso e poi successivamente stirato per ottenere delle membrane⁹. Un'ultima tecnica è quella dell'elettrofilatura, che consiste nell'ottenere delle fibre polimeriche sfruttando lo stiramento impresso da un campo elettrico. Tale tecnica verrà descritta nel dettaglio nel prossimo paragrafo, poiché ha un ruolo centrale in questo lavoro di tesi.

2.3 La tecnica dell'elettrofilatura

L'elettrofilatura o *electrospinning* è una tecnica che permette di ottenere delle fibre continue di diametri estremamente ridotti (da poche centinaia di nanometri a qualche micrometro) a partire da soluzioni polimeriche, sfruttando l'azione di un campo elettrico. Il polimero viene solubilizzato in un solvente e forzato a passare attraverso un ago metallico, che viene mantenuto ad un certo potenziale; la soluzione viene quindi caricata positivamente ed attratta da un collettore messo a terra. Durante la filatura il solvente evapora, le catene polimeriche tendono quindi ad ordinarsi creando interazioni

elettrostatiche intercatena e, a causa della forza unidirezionale esercitata dal campo elettrico, assumono la forma di fibre. In [Figura 2.2](#) viene mostrato il processo di formazione delle fibre mediante elettrofilatura.

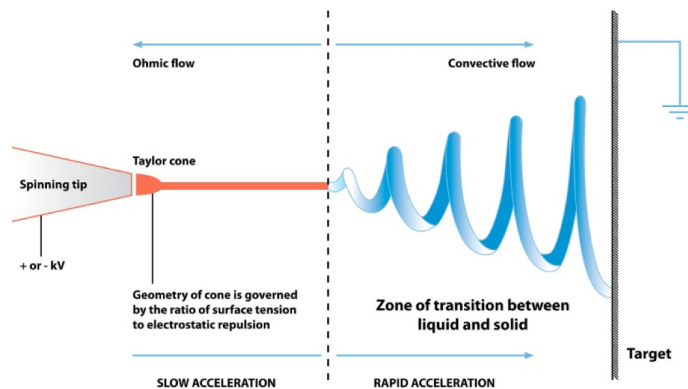


Figura 2.2 processo formazione fibre tramite electrospinning³⁵

Inizialmente sulla punta dell'ago sarà presente una goccia della soluzione da filare; quando viene applicata una tensione elettrica la superficie della goccia si polarizza e inizia a deformarsi. Aumentando la tensione il fluido acquista un'energia tale da vincere la tensione superficiale, raggiunto il voltaggio critico³⁶ la goccia collassa e il sistema assume una caratteristica forma definita "cono di Taylor"³⁵

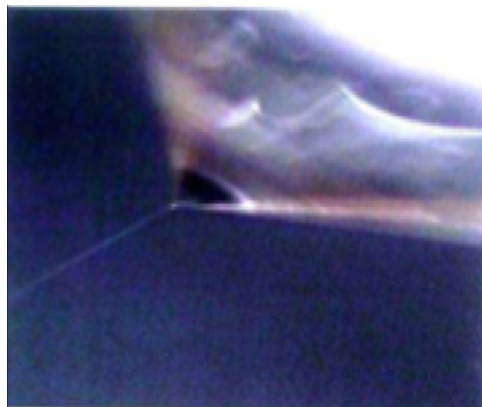


Figura 2.3 Cono di Taylor³⁵

Dall'estremità del suddetto cono si genera la fibra che verrà quindi filata. Inizialmente, quest'ultima apparirà perfettamente lineare e stabile, perché le repulsioni elettrostatiche intercatena, che si generano durante l'elongazione delle fibre e che tendono a destabilizzare il sistema, vengono compensate dalla viscoelasticità della soluzione. Nel tempo il solvente evapora ed aumenta la destabilizzazione³⁶ del sistema, che risente del

campo elettrico e subisce un “*bending*”; ciò fa sì che il getto assuma una tipica forma a spirale, che raggiungerà il collettore formando una “*membrana di tessuto-non-tessuto*” costituita da fibre continue di diametro sub-micrometrico.

Le apparecchiature di cui si compone la strumentazione per l'elettrofilatura sono le seguenti:

- Generatore di potenziale ad alta tensione
- Pompa volumetrica dosatrice in cui viene alloggiata la siringa
- Una siringa, in vetro o in plastica, munita di ago
- Un collettore sul quale viene a formarsi la membrana

A seconda del tipo di membrana che si vuole ottenere, verranno utilizzati diversi tipi di *set up*, ad esempio orizzontale o verticale. Inoltre, se risulta necessario, l'ago può essere unito alla siringa da un tubicino in plastica di materiale resistente ai solventi organici. La scelta del collettore da utilizzare dipende dalla forma dalla struttura che si vuole ottenere con la membrana. Ne esistono di moltissimi tipi, come ad esempio a cilindro o disco rotante, oppure piatto o ad elettrodi paralleli. Ognuno di essi presenta vantaggi e svantaggi, ad esempio il collettore a cilindro rotante permette di ottenere membrane costituite da fibre allineate se ruotato ad alta velocità.

2.4 Parametri elettrofilatura

Le strutture fibrose che si possono ottenere mediante questo metodo di filatura, possono avere un diametro dell'ordine di pochi micron o di qualche centinaia di nanometri. L'effettiva dimensione e forma dipende essenzialmente da alcuni parametri che caratterizzano il processo. Nonostante il principio di funzionamento e l'utilizzo dello strumento di *electrospinning* sia molto semplice, per ottenere membrane con caratteristiche strutturali ben definite è necessario trovare ed utilizzare le giuste condizioni. L'ottimizzazione di questo processo risulta essere molto complicato e necessita un'ottima conoscenza di quelli che sono i parametri: della soluzione, strumentali ed ambientali³⁶, i quali sono tutti legati fra loro.

2.4.1 Parametri soluzione polimerica

I parametri relativi direttamente alla soluzione polimerica, sono fra tutti i più importanti per l'ottenimento di una membrana con specifiche caratteristiche morfologiche³⁶.

Concentrazione

Il diametro delle fibre è altamente influenzato dalla concentrazione della soluzione polimerica. Diverse osservazioni sperimentali hanno dimostrato che l'aumento della concentrazione della soluzione, e il conseguente aumento di viscosità, ha l'effetto di modificare progressivamente la morfologia delle fibre nel modo seguente: a basse concentrazioni il polimero si deposita sulla piastra di raccolta in forma di micro e nano particelle (electrospray), aumentando la concentrazione si ottengono fibre molto sottili ricche di difetti di forma sferica detti "beads"³⁶, i quali vanno via via scomparendo, fino ad ottenere fibre più grosse ma prive di difetti ad alte concentrazioni. Aumentando eccessivamente la concentrazione della soluzione, viene favorito l'ottenimento di fibre con diametro elevato. È quindi necessario lavorare in un *range* ben definito di concentrazione.

Peso molecolare e viscosità

Il peso molecolare e la viscosità sono due parametri legati fra loro. Il numero di concatenamenti fisici tra le catene (*entanglements*³⁶) dipende fortemente dal peso molecolare del polimero, maggiore è quest'ultimo, più concatenamenti si avranno. Un elevato peso molecolare farà sì che aumenti la viscosità e che non si vengano a creare *beads*, ma allo stesso tempo fa sì che si ottengano fibre con elevato diametro. Inoltre se la viscosità è troppo bassa, non si otterranno più fibre continue, mentre se è troppo elevata si avranno problemi durante l'estrusione, che quindi diverrà difficoltosa.

Tensione di vapore

Questo parametro dipende soprattutto dal tipo di solvente che viene utilizzato. Nell'intero processo è importante che tutto il solvente evapori prima di raggiungere il collettore³⁶, in questo modo le fibre non verranno ridissolte parzialmente. Più la tensione superficiale è bassa, più il solvente evaporerà con facilità, portando alla formazione di fibre prive di granuli e all'utilizzo di campi elettrici meno intensi. Al contrario, con una

tensione superficiale troppo alta, il solvente non riuscirà ad evaporare completamente prima di raggiungere il collettore e si avrà sgocciolamento.

Conducibilità

Una soluzione polimerica per poter essere elettrofilata deve possedere una conducibilità, la quale viene generalmente conferita dal solvente utilizzato, in virtù della sua costante dielettrica. Se la conducibilità è troppo alta, la soluzione risentirà molto intensamente del campo elettrico, questo comporta un maggiore stiramento della fibra ed un diametro minore. Al contrario se la conducibilità è troppo bassa, allora il campo elettrico applicato non sarà sufficiente per una buona elongazione, si otterranno fibre molto grosse o non continue. Per ottenere il giusto grado di conducibilità spesso il polimero viene disciolto in un sistema di solventi misto a cui è anche possibile aggiungere sali organici o inorganici. Più gli ioni sono piccoli, maggiore sarà la loro mobilità in soluzione e quindi l'elongazione³⁶.

2.4.2 Parametri strumentali

Anche questi parametri sono rilevanti per quanto riguarda la struttura macroscopica e microscopica della membrana, risultano anche molto importanti per l'ottenimento di una membrana omogenea e senza difetti.

Voltaggio

È già stato illustrato come l'aumento della differenza di potenziale instaurata tra la soluzione e collettore permetta la formazione del cono di Taylor e l'inizio del processo di stiro. Al di sotto di un certo potenziale, il cono di Taylor non si forma e gocce di soluzione cadono sulla piastra metallica. D'altra parte se il potenziale è troppo elevato, cioè se la velocità con cui il getto viene stirato è maggiore della velocità di fuoriuscita dalla siringa, viene sottratto alla punta dell'ago più materiale di quello fornito. In questo caso il cono di Taylor non si forma e la soluzione risulta tirata direttamente dall'interno del capillare. Le fibre ottenute in queste condizioni possono contenere beads³⁷ o, se la concentrazione della soluzione è troppo elevata per prevedere la formazione di difetti, le fibre si depositano "aggrovigliate", a causa della grande instabilità del getto. Dati di letteratura riportano che la variazione del potenziale non influisce tanto sull'ordine di grandezza dei diametri, quanto sulla larghezza della loro distribuzione³⁸. A parità di

potenziale applicato, la velocità di flusso stabilisce la quantità di materiale fornita in uscita dal capillare che deve essere stirata dal campo elettrico: se la velocità è troppo bassa il cono di Taylor non si forma perché la soluzione viene tirata direttamente da dentro l'ago. Se la velocità è troppo elevata la soluzione cade in forma di gocce sul collettore. Il valore di questo parametro deve essere quindi impostato considerando il voltaggio utilizzato, infatti questi due parametri influenzano la forma e la stabilità del cono di Taylor³⁶.

Distanza ago-collettore

La distanza dell'ago dal collettore, deve essere scelta in modo tale da dare al solvente la possibilità di evaporare completamente, ma allo stesso tempo deve fare in modo che la goccia della soluzione polarizzata si trovi abbastanza vicina da permettere l'attrazione delle fibre da parte del campo elettrico.

2.4.3 Parametri ambientali

Anche le condizioni di temperatura ed umidità esterne influenzano il processo di elettrofilatura. La correlazione tra questi parametri e le caratteristiche strutturali delle membrane ottenute, è molto complessa e poco esplorata.

Umidità

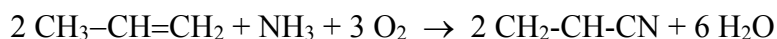
Inoltre a causa dell'umidità si possono ottenere fibre più porose. Le gocce di acqua tendono infatti a condensare sulla superficie del getto polimerico, il quale contemporaneamente viene raffreddato, come conseguenza della veloce evaporazione del solvente. La forma impressa dovuta a queste gocce, la cui densità è maggiore ad alti valori di umidità, permette la formazione di una superficie porosa³⁶.

Temperatura

Il parametro della temperatura favorisce sia l'evaporazione del solvente, sia permette una diminuzione della viscosità della soluzione. L'azione sinergica³⁶ di questi due fattori permette una maggiore elongazione delle fibre della membrana, e quindi una diminuzione del diametro delle stesse.

2.5 Il poliacrilonitrile (PAN)

Il poliacrilonitrile o PAN, è un polimero che si può ottenere mediante una polimerizzazione radicalica o anionica³⁹ dell'acrilonitrile, utilizzando come iniziatore BuLi o composti trivalenti del fosforo. L'acrilonitrile viene generalmente ottenuto mediante ammonossidazione catalitica del propene:



Il peso molecolare del polimero ottenibile varia a seconda del metodo di polimerizzazione, dell'iniziatore e delle condizioni³⁹ (Figura 2.4).

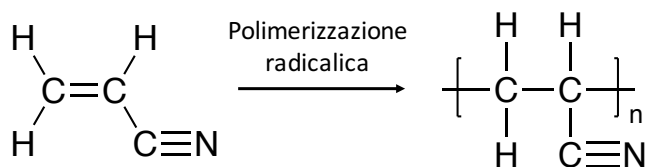


Figura 2.4 polimerizzazione radicalica dell'acrilonitrile

Questo polimero non presenta elevata flessibilità⁴⁰, a causa della temperatura di transizione vetrosa relativamente elevata, circa 100°C. Non presenta una temperatura di fusione, perché degrada prima; aumentando la temperatura tende infatti a ciclizzare, liberando composti azotati e formando una struttura *ladder*. Come si può osservare da analisi DSC⁴¹, la ciclizzazione avviene a circa 300°C, a tale temperatura è infatti osservabile un intenso picco esotermico. La presenza del gruppo ciano sulla catena principale, fa sì che il PAN presenti un'elevata reattività. Ciò permette di poter funzionalizzare a piacimento il polimero, in modo da ottenere le caratteristiche richieste⁴².

Grazie al poliacrilonitrile è possibile ottenere fibre molto sottili simili alla seta, ma con caratteristiche di isolamento termico tipiche della lana. Ad oggi il poliacrilonitrile viene utilizzato in molti campi, tra cui il settore medico e come precursori delle fibre di carbonio, ma soprattutto le membrane di tale polimero vengono utilizzate industrialmente in processi di filtrazione⁴³.

In ambito medico sono state sviluppate alcune membrane di PAN che, se applicate su alcune ferite, riescono a rilasciare nel tempo medicinali. Un esempio di applicazione è

quello del rilascio di anticoagulanti per l'emodialisi; queste membrane formate da un copolimero a base di PAN funzionalizzato, risultano essere molto efficaci ed emocompatibili con l'organismo^{44,45}.

Uno dei principali utilizzi del PAN, è quello per l'ottenimento delle fibre di carbonio tramite pirolisi. Il meccanismo si basa sulla caratteristica del poliacrilonitrile di ciclizzare a circa 300°C. L'ottenimento delle fibre di carbonio comporta diversi step termici, effettuati in aria ed in ambiente inerte.

Il poliacrilonitrile viene prima fatto ciclizzare a 250°C per 30 min in aria, dopo viene carbonizzato per 1h a 750°C in azoto ed infine viene riscaldato a 1100°C per 1h, sempre in azoto⁴⁶.

CAPITOLO 3

Parte sperimentale

3.1 Introduzione

In questo capitolo viene trattata la sintesi e la caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche. Inizialmente viene quindi descritta la sintesi dei *sols* di fase attiva, sia di oro che della lega oro/palladio, focalizzando l'attenzione sull'importanza delle condizioni per la riduzione dei metalli, in modo da ottenere dimensioni delle nanoparticelle ben definite. Viene inoltre descritta la preparazione dei catalizzatori in polvere, supportati su biossido di titanio (TiO_2) mediante la tecnica dell'*Incipient Wetness Impregnation*. Verrà inoltre presentata la procedura che è stata eseguita per l'ottenimento delle membrane polimeriche catalitiche, mediante la tecnica dell'elettrofilatura o *electrospinning*. Infine verrà trattato un altro approccio utilizzato, che consiste nell'utilizzo di cluster carbonilici a base di platino come fase attiva.

Viene inoltre descritto il metodo impiegato per l'analisi della miscela di reazione dopo lo svolgimento dei test catalitici per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-acido furandicarbossilico (FDCA). Verranno inoltre trattati e commentati i diversi processi catalitici effettuati.

3.2 Materie prime utilizzate

In [Tabella 3.1](#) viene mostrato un elenco di tutte le materie prime che sono state utilizzate per questo lavoro di tesi: dai precursori metallici per le nanoparticelle al supporto del catalizzatore in polvere, dal polimero utilizzato per l'elettrofilatura fino al reagente dei test catalitici. Per ogni composto è stato indicato: lo stato fisico nel quale è stato utilizzato, il suo peso molecolare, la sua purezza ed infine, per completezza, la casa produttrice. Il biossido di titanio utilizzato come supporto, presenta una struttura cristallina formata solo da Anatase, ciò è identificato dalla sigla accanto al nome (TiO_2 DT 51).

Tabella 3.1: Materie prime utilizzate

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
CH ₃ COONa	Solido bianco	82,03	99,9	Sigma - Aldrich
Dimetilformamide DMF	Liquido trasparente	73,09	≥99,9	Sigma - Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,156	-	Sigma - Aldrich
HAuCl ₄	Solido giallo	393,83	≥99,9	Sigma - Aldrich
NaOH	Pellets	40,00	99	Sigma - Aldrich
Na ₂ PtCl ₆ *6H ₂ O	Solido arancione	561	99	Sigma - Aldrich
[pph ₄]Cl	Solido bianco	374,84	98	Sigma - Aldrich
Poliacrilonitrile (PAN)	Solido bianco	150000 (53)	-	Sigma - Aldrich
PdCl ₂	Solido marrone scuro	177,33	≥99,9	Sigma - Aldrich
Polivinilpirrolidone PVP	Solido bianco	111	-	Sigma - Aldrich
TiO ₂ (DT 51)	Solido bianco	-	-	Millennium
5-Idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,11	99	AVABiochem

3.3 Sintesi sospensioni nanoparticellari

Da diversi anni è oramai noto il ruolo centrale che hanno le nanoparticelle metalliche come fase attiva per la reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale.

In questo lavoro è stata focalizzata l'attenzione sospensioni nanoparticellari a base di oro e di una lega oro/palladio, con un rapporto molare Au:Pd pari a 1:6. Si è scelto di lavorare con questi catalizzatori poiché la loro attività catalitica è già stata ampiamente studiata da diversi lavori reperibili in letteratura^{6,28}. Per l'ottenimento di queste sospensioni è stato utilizzata una procedura precedentemente ottimizzata⁴. L'intera sintesi avviene in acqua, che è ritenuto uno dei migliori solventi "green", viene utilizzato: il Polivinilpirrolidone (PVP) come agente stabilizzante, il glucosio come riducente e l'NaOH per attivare il glucosio e così favorire la riduzione dei precursori metallici⁴⁷ (Figura 3.1). Come precursori metallici sono stato utilizzati: acido tetracloroaurico

(HAuCl₄) per i *sols* formati solo da Au e una soluzione mista di HAuCl₄ e palladio cloruro (PdCl₂), in rapporti molari ben definiti, per la formazione della lega Au/Pd.

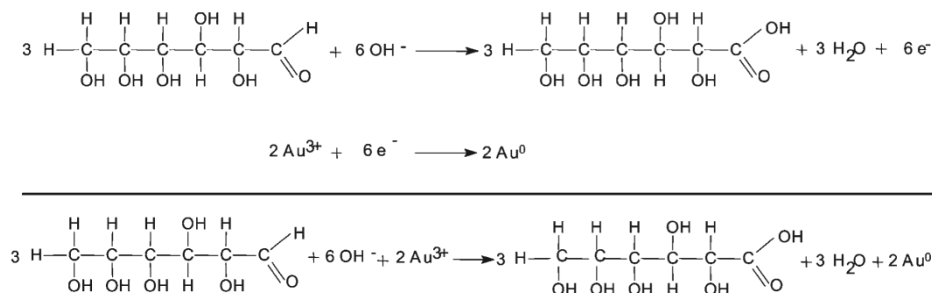


Figura 3.1: meccanismo ossidoriduttivo

L'intera sintesi dei *sols* può quindi essere considerata come un unico processo ossido riduttivo, in cui il glucosio si ossida ad acido gluconico, a causa della presenza dei gruppi ossidrilici che attaccano il gruppo aldeidico, mentre l'oro trivalente si riduce ad oro metallico.

La sintesi di nanoparticelle è un processo altamente influenzato da un gran numero di fattori, come: temperatura, concentrazione, raffreddamento, ma soprattutto agitazione del sistema. Per questo motivo, le condizioni per la preparazione di questi *sols* sono state ottimizzate in modo da ottenere nanoparticelle con un diametro medio il più piccolo possibile, le loro dimensioni infatti, influenzano notevolmente l'attività catalitica. L'apparato per la sintesi dei *sols* viene mostrato in Figura 3.2.

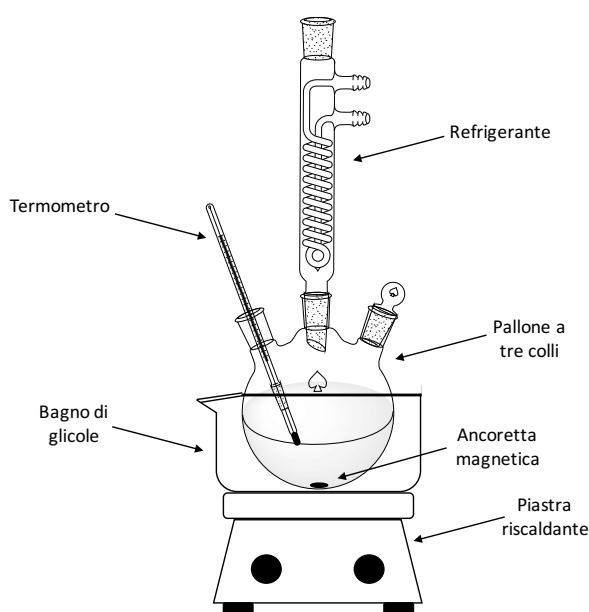


Figura 3.2 Apparato per la sintesi delle soluzioni nanoparticellari

La strumentazione si compone di: una piastra riscaldante, un pallone a tre colli, un bagno di glicole, un'ancoretta magnetica, un termometro ed un refrigerante. L'intera sintesi avviene all'interno del pallone a tre colli, nel quale vengono inseriti: l'acqua, lo stabilizzante, il riducente, la base ed i precursori metallici. La temperatura all'interno del pallone viene mantenuta omogenea mediante l'utilizzo di un bagno di glicole, che viene riscaldato mediante un semplice piastra riscaldante. L'agitazione della soluzione viene effettuata mediante un'ancoretta magnetica, la scelta della sua forma e delle sue dimensioni va ad influenzare il vortice che si viene a creare. Il refrigerante è necessario per evitare che durante la sintesi, a causa delle elevate temperature, parte dell'acqua evapori.

Tutte le soluzioni nanoparticellari sono state preparate in un volume di 100 mL, mantenendo costanti e pari a $5 \cdot 10^{-4}$ mol le moli del metallo, sia nel caso del solo Au, che nel caso della lega Au/Pd.

In [Figura 3.3](#) viene mostrata la schematizzazione degli *step*, necessari per la sintesi dei *sols*.

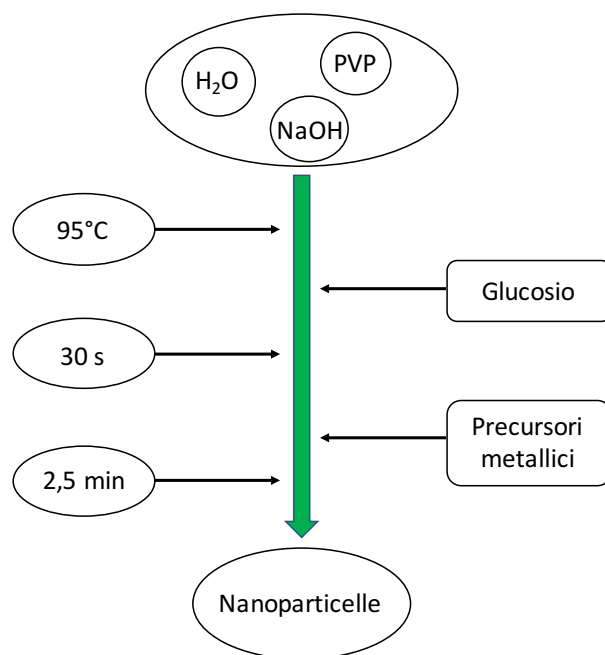


Figura 3.3 passaggi per la sintesi dei *sols*

Il bagno di glicole viene mantenuto in agitazione e riscaldato fino a raggiungere la temperatura di 113°C, misurata tramite una termocoppia.

Il passaggio successivo consiste nel disciogliere i precursori metallici in un volume di acqua pari a 10 ml. L' HAuCl_4 si solubilizza istantaneamente, al contrario del PdCl_2 , il

quale ha bisogno di un blando riscaldamento. Quando vengono sintetizzate le nanoparticelle della lega Au/Pd, prima si solubilizza l'acido tetracloroaurico in un becker contenente 10 mL di acqua, dopo di che si inserisce una quantità di palladio cloruro, tale da mantenere il rapporto molare di 6:1. Il contenitore di vetro viene quindi immerso all'interno del bagno di glicole, precedentemente riscaldato, finché il PdCl₂ non viene completamente solubilizzato. È importante evitare di mantenerlo al suo interno per tempi eccessivamente lunghi, così da non permettere all'acqua di raggiungere la sua temperatura di ebollizione ed evaporare.

All'interno del pallone a tre colli vengono inseriti 90 mL di acqua, in modo che, uniti al volume della soluzione dei precursori metallici, permetta di ottenere 100 mL totali. Lo stabilizzante e la base, ovvero rispettivamente polivinilpirrolidone (PVP) ed idrossido di sodio (NaOH), vengono solubilizzati all'interno del pallone. All'interno di quest'ultimo viene quindi inserito il termometro e viene attaccato il refrigerante, dopo di che viene immerso all'interno del bagno di glicole. A questo punto della sintesi è importante scegliere accuratamente l'agitazione, lo *stirring rate* viene quindi aumentato, fino a che non appare un vortice abbastanza grande da mantenere in perfetta agitazione il liquido all'interno del pallone. In questo lavoro è stata utilizzata una velocità di agitazione di 800 rpm utilizzando una ancoretta ovale 3,0 x 1,5 cm. La temperatura all'interno del pallone viene innalzata fino a 95°C e raggiunta tale temperatura viene inserito il glucosio; la soluzione assume un colore giallo trasparente. Dopo circa 30 secondi dall'aggiunta del riducente, facendo attenzione che la temperatura non abbia superato i 95°C, viene versata la soluzione dei precursori metallici; la soluzione a questo punto cambia improvvisamente colore e diviene scura. È importante che quest'ultima venga versata molto velocemente, altrimenti si potrebbe verificare una nucleazione non omogenea che comporterebbe l'accrescimento delle nanoparticelle. Anche eventuali gocce rimaste adese sul pallone potrebbero creare lo stesso problema, per questo è bene cercare di inserire la soluzione direttamente nel liquido all'interno del pallone, senza farla scorrere sulle pareti. La reazione che porta all'ottenimento delle nanoparticelle è molto rapida, bastano 2,5 minuti per fare in modo che tutti i precursori si siano ridotti. Scaduto questo tempo il pallone viene rimosso e velocemente raffreddato in un bagno di ghiaccio, in modo da stabilizzare le particelle ottenute, evitando che accrescano le proprie dimensioni.

3.4 Sintesi catalizzatori supportati

Per aumentare l'attività della fase attiva, ovvero delle nanoparticelle precedentemente sintetizzate, è necessario stabilizzarle su di un supporto, generalmente inorganico⁶. In questo lavoro è stato scelto come supporto il biossido di titanio (TiO₂) con una struttura cristallina formata completamente dalla fase Anatase, che è facilmente reperibile, presenta un basso costo e soprattutto perché risulta inerte per la reazione di ossidazione dell'HMF⁶. La tecnica di impregnazione scelta per supportare le nanoparticelle sulla TiO₂, è la *Incipient Wetness Impregnation*, che consiste nell'impregnare il solido con un volume di sospensione pari al volume dei pori dell'ossido. In questo lavoro è stato scelto di lavorare con un *metal loading* di fase attiva sul supporto, pari al 1,5 wt%. Sono stati inseriti circa 3 g di TiO₂ DT-51 su di un vetro da orologio. È stata prelevata una quantità di sospensione nanoparticellare necessario per avere il carico di metallo richiesto. Indicativamente per ottenere l'1,5 wt% per 3 g di TiO₂, sono stati prelevati circa 45 mL di sospensione, considerando che il punto di fango viene raggiunto per piccole aggiunte di *sol*, è necessario concentrare la sospensione.

Per effettuare la concentrazione sé stata effettuata una centrifugazione (1500 rpm per 20min), sono stati utilizzati dei filtri da centrifuga Millipore da 50 kDa. Questi filtri presentano all'interno una membrana di cellulosa rigenerata, la quale blocca il passaggio delle nanoparticelle, allontanando invece in larga parte gli altri componenti della sospensione, ovvero: glucosio, PVP, acqua e NaOH. La forza centrifuga impressa dallo strumento favorisce l'avvicinamento delle nanoparticelle e quindi il loro accrescimento, per evitare di ottenere particelle di dimensioni eccessive, è importante non centrifugare per tempi superiori a 20 min e soprattutto non aumentare la velocità di centrifuga, quest'ultimo parametro, oltre che l'accrescimento, favorisce anche la rottura delle fragili membrane. Dopo il loro utilizzo, le membrane devono essere conservate in acqua, in questo modo si mantengono flessibili e si evita la loro rottura.

Dopo la centrifugazione il volume della sospensione viene diminuito circa del 95%, si può quindi passare all'impregnazione. La sospensione viene fatta gocciolare sopra la TiO₂, mediante una pipetta pasteur, è importante inserire poche gocce alla volta, per evitare di superare il punto di fango, ed amalgamare il tutto tramite una spatolina. Il solido, dapprima bianco, assumerà una colorazione violacea (Au) o grigio scuro (Au₆Pd₁), a seconda del tipo di nanoparticelle che si sta utilizzando. Raggiunto il punto

di fango, riconoscibile dalla consistenza del solido, il campione viene inserito in stufa a 120°C per circa 15 min. In questo modo viene favorito l'allontanamento dell'acqua presente nei pori, che evaporando lascia adese solo le nanoparticelle. Quando il campione risulta secco e privo di acqua, viene rimosso dalla stufa e macinato, si riprende quindi l'impregnazione utilizzando la sospensione rimasta.

Questi passaggi vengono svolti per circa 2-3 volte, finché la sospensione non è terminata, è importante eccedere con il numero di impregnazioni, poiché il calore generato dalla stufa favorisce l'ingrossamento delle nanoparticelle. Terminata l'impregnazione, il campione viene mantenuto in stufa *overnight*, sempre a 120°C, e successivamente macinato.

3.5 Sintesi cluster carbonilici

I suddetti cluster carbonilici presentano la seguente struttura chimica $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$, sono stati preparati sfruttando la reazione di carbonilazione riduttiva^{7,48} dei sali di Pt, quali Na_2PtCl_6 , in presenza di acetato di sodio. Per evitare la completa riduzione a Pt metallico, è necessario utilizzare un pallone a tre colli, il quale presenta elevata area superficiale. Al suo interno viene posto il sale di platino (Na_2PtCl_6), l'acetato di sodio ed il metanolo; il tutto mantenuto in un'atmosfera di CO. Il monossido di carbonio funge sia da complessante, sia da riducente. La soluzione all'interno del pallone viene mantenuta in agitazione per circa 24h, il risultato è la specie $[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]^{2-}$, la quale viene ulteriormente ridotta grazie all'NaOH, che presenta un potere riducente maggiore del acetato di sodio⁷. Il prodotto viene infine fatto precipitare inserendo $[\text{PPh}_4]\text{Br}$, il solido viene quindi lavato in alcool isopropilico e recuperato in acetone. Ogni passaggio di questa sintesi viene monitorato mediante la raccolta degli spetti IR dei vari prodotti, i quali vengono poi confrontati con la letteratura.

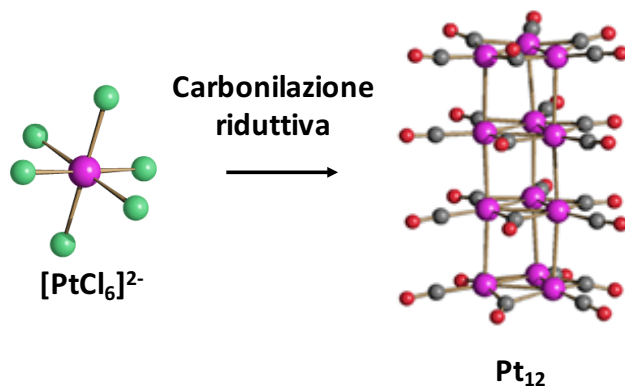


Figura 3.4 Schema carbonilazione riduttiva sali di Pt

3.6 Preparazione membrane polimeriche catalitiche

Mediante la tecnica dell'elettrofilatura sono state preparate diverse membrane polimeriche catalitiche. Le fasi attive utilizzate sono a base di metalli nobili, quali Au, una lega Au/Pd e cluster carbonilici a base di Pt. I passaggi per l'ottenimento delle diverse membrane non differiscono di molto, però a seconda della fase attiva dovranno essere ottimizzati i parametri strumentali.

3.6.1 Membrane a base di Au ed Au_6Pd_1

Per la sintesi di questi campioni sono stati utilizzati i catalizzatori supportati su TiO_2 descritti precedentemente. In particolare la polvere inorganica è stata inserita in un volume di circa 2 mL di DMF e mescolata, così da ottenere una sospensione; successivamente è stato aggiunto il poliacrilonitrile. Se fosse stato solubilizzato prima il polimero, l'elevata viscosità della soluzione risultante, avrebbe creato notevoli problemi per sospendere in modo omogeneo il catalizzatore. Per solubilizzare tutto il PAN è necessario agitare vigorosamente mediante un'ancoretta magnetica ed attendere circa 30-40 min. Quando tutto il polimero è stato disciolto, la soluzione è stata inserita in una siringa di vetro o di plastica ed inserita nell'apparecchiatura per *electrospinning*. Per evitare che la membrana che si forma rimanga adesa sul collettore, su quest'ultimo viene attaccato un foglio di carta, in modo che successivamente sia più semplice recuperare il campione. Dopo aver attivato la pompa e la generazione del campo elettrico, è necessario fare in modo che si generi un getto continuo, evitare che non si venga a creare uno *spray*

e che la membrana si venga a formare omogeneamente sul collettore. I parametri che devono essere fatti variare per ottenere i risultati voluti, sono: il potenziale e la velocità del flusso. Per fare in modo che si ottenga un campione omogeneo è possibile spostare continuamente il collettore. La membrana così ottenuta (vedi [Figura 3.5](#)) viene trasferita su carta oleata con facilità e conservata per i vari test che verranno compiuti su di essa.

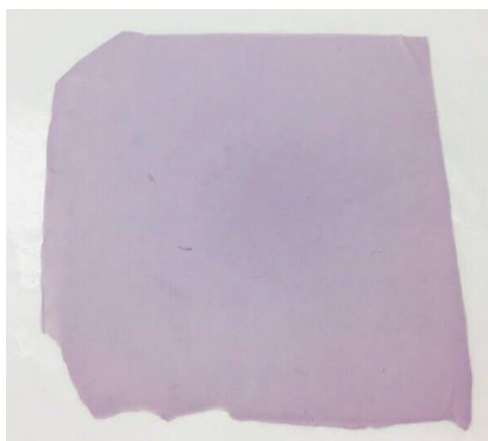


Figura 3.5 membrana polimerica catalitica a base di Au

3.6.2 Membrane a base di cluster carbonilici di Pt

Precedenti studi hanno mostrato come anche dei cluster carbonilici a base di Pt risultino molto attivi nell'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale. Sono stati quindi preparate delle membrane con all'interno questa fase attiva, in modo da svolgere test catalitici.

I cluster carbonilici di Pt sintetizzati precedentemente risultano essere solubili in solventi polari, quali la dimetilformamide (DMF). Questa proprietà permette di solubilizzarli direttamente nella soluzione polimerica per l'elettrofilatura, senza la necessità di supportarli prima su TiO_2 . È stato quindi preparato uno Shlenk contenente DMF, cluster e PAN, mantenuto sotto CO; questo perché la basicità data dalla DMF, potrebbe far allontanare parte della CO legata ai cluster, facendo quindi variare la loro struttura. La soluzione è stata quindi inserita all'interno di una siringa e montata sulla pompa della strumentazione dell'*electrospinning*, la filatura è stata effettuata in modo analogo a quella già descritta nel caso dell' Au e della lega Au/Pd. In [Figura 3.6](#) viene mostrata l'immagine di una membrana polimerica catalitica a base di cluster di Platino, immediatamente dopo il suo ottenimento tramite elettrofilatura.



Figura 3.6 membrana polimerica catalitica a base di cluster di Pt

3.7 Caratterizzazione campioni preparati

Vengono ora mostrate tutte le caratterizzazioni che sono state effettuate sui campioni di: sospensione, catalizzatore supportato e membrana polimerica.

3.7.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

La tecnica del *Dynamic Light scattering* o DLS, permette di ottenere una stima del diametro idrodinamico delle particelle di una sospensione, ovvero il diametro complessivo: sia della particella stessa, che dell'eventuale stabilizzante sulla sua superficie (ad esempio polimeri o tensioattivi). Lo strumento utilizzato in questo lavoro è un Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments). Questa tecnica si basa sul fenomeno dello *scattering* di una radiazione da parte delle particelle nanometriche che compongono la sospensione colloidale. Ogni particella è infatti soggetta ad un moto casuale di tipo *browniano*, più le particelle sono piccole, più la loro velocità di movimento sarà elevata. Quando queste nanoparticelle vengono investite da una luce laser rossa, di circa 633 nm, avverrà il fenomeno dello scattering. L'intensità della radiazione "scatterizzata" dipende dalla velocità di movimento delle particelle nello spazio, che a sua volta dipende dalle loro dimensioni; è quindi possibile estrapolare il diametro idrodinamico direttamente dalla funzione di fluttuazione dell'intensità della luce diffusa⁴.

Un parametro molto importante, che deve essere considerato al fine di ottenere valori di misurazione attendibili, è la concentrazione del solido nella sospensione. È importante che questo valore non sia né troppo basso, perché altrimenti non si avrebbero risultati, né eccessivamente elevato. Generalmente, per diametri minori di 10 nm, viene considerato solo un limite inferiore per il solido ($[conc] > 0,5 \text{ g/L}$), mentre per particelle con un

diametro compreso tra 10 e 100 nm, il *range* di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso. Una concentrazione di solido elevata porterebbe ad avere delle interazioni tra le particelle e soprattutto potrebbe portare ad ottenere fenomeni di *back scattering* o *scattering* multiplo. Il *back scattering* si viene ad osservare quando la luce diffusa da una particella, subisce un ulteriore *scattering* da parte delle particelle che costituiscono il suo intorno prima di raggiungere il fotorivelatore, questo si traduce in una sottostima delle dimensioni delle nanoparticelle⁴. Per minimizzare il problema dello *scattering* multiplo, il fotorivelatore viene posto a circa 173° rispetto al campione e tale che vengono rilevate le radiazioni retro diffuse. Inoltre, se lo strumento osserva una concentrazione troppo elevata, in modo del tutto autonomo ed automatico, sposta la zona di misurazione, dal centro della cuvetta verso le pareti del contenitore, dove il fenomeno del *back scattering* viene pressoché annullato (vedi [Figura 3.7](#)).

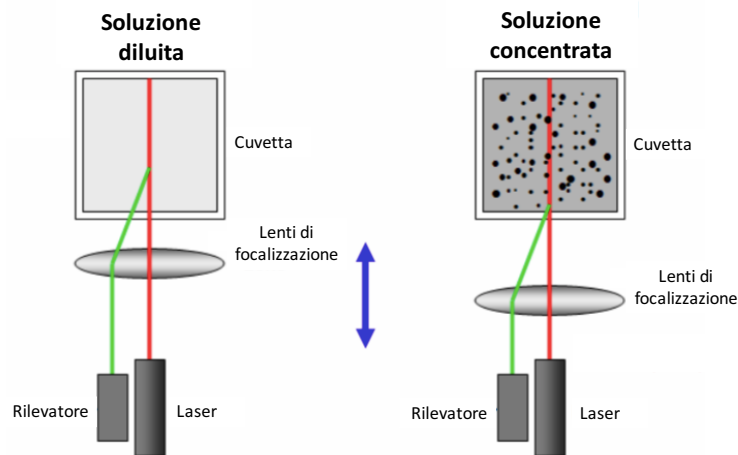


Figura 3.7 Schema funzionamento Dynamic Light Scattering

I risultati dell'analisi permettono di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle, rispetto all'intensità della radiazione diffusa. Per ottenere valori più precisi, è possibile ricavare anche delle distribuzioni dei diametri rispetto sia al volume occupate dalle nanoparticelle, sia rispetto al loro numero. La polidispersità della soluzione viene indicata grazie al valore di PDI, ovvero *Polidispersion Index*. Quest'ultimo può assumere valori che vanno da 0 ad 1, dove: 0 indica una soluzione perfettamente monodispersa, mentre 1 una soluzione completamente polidispersa. Generalmente, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$, mediamente polidispersa per $0,2 \leq PDI \leq 0,5$ e polidispersa per valori superiori a $0,6$ ⁴.

Analisi sospensioni nanoparticellari

In questo lavoro, la tecnica del DLS è stata utilizzata per determinare il raggio idrodinamico di nanoparticelle metalliche a base di Au e della lega Au₆Pd₁. La preparazione del campione di *sol* per l'analisi è analoga per entrambi i casi. Sono state diluite 10 gocce di sospensione in circa 10 mL di acqua, in modo da non avere fenomeni di *scattering* multiplo. Dopo aver versato parte del campione in una cuvetta di polistirene, quest'ultima è stata inserita all'interno dello strumento. Prima di poter avviare l'analisi è necessario inserire alcune informazioni specifiche per ogni sospensione, ovvero la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione del campione. Quest'ultimo dato è facilmente reperibile nel caso di nanoparticelle monometalliche, se si prende in considerazione una lega, quale appunto Au₆Pd₁, è necessario fare la media pesata degli indici di rifrazione dei due metalli, in questo caso Au (R.I : 0,2) e Pd (R.I : 1,7). Nella seguente tabella vengono mostrati gli indici di rifrazione utilizzati in questo lavoro.

Tabella 3.2 Indici di rifrazioni sospensioni sintetizzate

Sospensioni	Indice di rifrazione
Au	0,2
Au ₆ Pd ₁	0,41

3.7.2 X-Ray Diffraction (XRD)

La tecnica della diffrazione a raggi X è molto utilizzata su campioni solidi per: quantificare fase cristallina ed amorfa, determinare la struttura della cella elementare, determinare gli atomi che compongono il campione ed anche per determinare la grandezza dei cristalliti che compongono il campione. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical.

L'analisi consiste nel far incidere su un campione un fascio di raggi X, la radiazione incidente verrà quindi diffratta con un angolo che dipende dalla struttura della cristallina del campione, in particolare dalla distanza dei piani atomici di un cristallo. La legge che correla la spaziatura di questi piani cristallini con la diffrazione dei raggi X incidenti è chiamata la legge di Bragg.

La suddetta legge può essere espressa in molteplici forme, a seconda del sistema che viene considerato, la formula più comune è la seguente:

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

Dove: “n” è un numero intero, “λ” è la lunghezza d’onda del fascio di raggi X incidenti, “d” è la distanza degli strati atomici del cristallo ed infine “θ” è l’angolo di riflessione della radiazione diffratta. Ogni elemento quindi, a seconda della sua struttura, presenterà dei “riflessi”, che corrispondono ai piani di Miller, che permettono di individuarlo facilmente.

Uno degli utilizzi della tecnica XRD è stata utilizzata per determinare la grandezza effettiva delle nanoparticelle metalliche sintetizzate. Per effettuare tale misurazione è stata utilizzata la legge di Debye-Sherrer, la quale sfrutta il calcolo dell’area di un riflesso dell’elemento in esame, calcolata sfruttando la larghezza a metà altezza del riflesso. La suddetta legge viene così espressa:

$$d = K\lambda/b \cos\theta$$

Dove: “K” è una costante che il cui valore è intermedio a 0,9-1, “λ” è la lunghezza d’onda della radiazione incidente, “b” è la larghezza del segnale presa a metà altezza del picco ed “θ” è l’angolo di incidenza della radiazione. In questo lavoro la tecnica XRD è stata utilizzata per determinare le dimensioni delle nanoparticelle di Au e della lega Au₆Pd₁, sia nella sospensione che nel catalizzatore supportato.

Analisi della sospensione

Sopra un vetrino sono state depositate alcune gocce della sospensione colloidale da analizzare, il campione è stato quindi inserito in stufa a 120°C per effettuare un’essiccazione. In questo modo l’acqua, evaporando, permetta una migliore adesione delle nanoparticelle sul vetrino stesso. Dopo circa 15 min, quando tutta l’acqua è stata allontanata, il vetrino è stato rimosso dalla stufa. Questi passaggi sono stati ripetuti per circa 3 volte, in modo da formare un film di particelle abbastanza spesso su cui effettuare l’analisi.

Per l’analisi è stato preso in considerazione il riflesso più intenso dell’oro, che si trova a circa $38,2^\circ 2\theta$, il quale è riferito al piano cristallografico [111].

Analisi del catalizzatore supportato

Il campione è stato macinato finemente e successivamente pressato su di un vetrino da microscopio in modo da rimanervi adeso.

Rispetto all'analisi svolta sulle sospensioni, in cui era stato scelto il riflesso più intenso dell'oro a $38,2^\circ 2\theta$, in questo caso è necessario prendere in considerazione il riflesso con intensità relativa del 50% (piano cristallografico [200]), che cade a $44,3^\circ 2\theta$. Questo perché l'ossido di Titanio, ovvero il supporto, presenta un picco proprio in corrispondenza di $38^\circ 2\theta$, che copre il riflesso dell'oro.

3.7.3 Area superficiale specifica (BET)

Uno dei parametri più importanti per la caratterizzazione di un materiale solido è rappresentato dall'area superficiale comprendente anche i vari pori ed espressa generalmente come superficie specifica (m^2/g). Questa tecnica trova un importante utilizzo soprattutto nell'ambito della catalisi, dove l'area superficiale di un catalizzatore può essere legata alla sua attività.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è un Sorpty 1750, Carlo Erba Strumentazioni, con un range di misurazione di 4-250 m^2/g . Il metodo di misura utilizza l'equazione BET (Brunauer, Emmett e Teller), che si basa, in questo caso, su un adsorbimento fisico di un gas sulla superficie del solido. Lo strumento determina la diminuzione di pressione dovuta all'adsorbimento di un gas, in particolare la misurazione avviene in un sistema statico a volume e temperatura costanti; per favorire al massimo il fenomeno si lavora ad una temperatura prossima alla liquefazione del gas utilizzato.

Analisi catalizzatori supportati

Per quanto riguarda le prove effettuate, il campione (circa 0,1g) è stato inserito in un portacampione cilindrico di area superficiale nota, dopo aver creato il vuoto al suo interno è stato effettuato un trattamento termico a circa 150°C , in modo da far desorbire ed allontanare eventuali contaminanti. Essendo N_2 il gas utilizzato per l'adsorbimento, il campione è stato inserito in un *dewear* contenente azoto liquido, così da raggiungere la temperatura di liquefazione di N_2 (77K); infine è stata svolta la misurazione.

Analisi membrane polimeriche catalitiche

Per effettuare un'analisi BET su di una membrana polimerica, sono stati seguiti gli stessi passaggi precedentemente svolti sui catalizzatori supportati; vi sono solo alcune differenze.

Il PAN possiede una Tg di circa 100°C, il trattamento termico nel forno è stato quindi svolto a circa 80°C, in modo da non favorire variazioni strutturali.

Come è stato mostrato precedentemente, a causa dell'elevato errore strumentale, la quantità minima di campione da inserire nello strumento per avere risultati attendibili, è di circa 0,1g. La quantità di membrana ottenibile tramite elettrofilatura, nel caso delle membrane prive di TiO₂, è inferiore a questo valore. A causa di ciò spesso non è stato possibile effettuare alcuna analisi, mentre in altri casi è stato necessario utilizzare una quantità di campione inferiore a 0,1g ottenendo un elevato errore sulla misura.

3.7.4 Microscopia ottica

Il microscopio ottico è uno strumento che sfrutta la radiazione della luce visibile per osservare un campione. Il campione viene investito dalla luce proveniente da una torcia, la radiazione che non viene bloccata viene modificata tramite un sistema di lenti per essere ingrandita e raggiunge il rilevatore ovvero il nostro occhio.

L'efficienza di questo strumento è indicata da tre parametri, ovvero: ingrandimento, potere risolutivo e diffrazione. L'ingrandimento è definito come il rapporto tra l'oggetto reale e l'immagine ottenuta. I microscopi ottici possono raggiungere ingrandimenti molto elevati, che possono andare da 4x fino anche a 1000x. Raggiungere ingrandimenti eccessivi non è però consigliato, perché l'immagine potrebbe rivelarsi sgranata e quindi l'oggetto non distinto, ciò è dato dal limite imposto dal potere risolutivo dello strumento, dovuto al fenomeno della diffrazione.

Il potere risolutivo va ad identificare il valore dell'ingrandimento al quale due punti vicini tra loro, risultano perfettamente distinti. Se viene aumentato l'ingrandimento, il potere risolutivo diminuisce, i due punti quindi si sovrappongono ed appaiono come un unico oggetto. La distanza minima alla quale due punti risultano perfettamente distinguibili tra loro prende il nome di "limite di risoluzione".

La diffrazione è un fenomeno che si viene a generare quando un'onda che si propaga incontra un oggetto, le cui dimensioni risultano confrontabili con la lunghezza d'onda

della radiazione stessa. In questo caso l'interazione onda-oggetto fa sì che le due immagini non possano essere separate ed appariranno come un'unica immagine.

Analisi delle membrane polimeriche catalitiche

In questo lavoro di tesi la microscopia ottica è stata utilizzata, durante la formazione della membrana polimerica tramite elettrofilatura, per verificare la formazione di una struttura fibrosa continua e priva di *beads*.

Il campione è stato raccolto direttamente durante l'*electrospinning*, posizionando un vetrino da microscopio sul collettore. È importante raccogliere un piccolo campione di fibre per l'osservazione, se si depositassero troppi strati polimerici, sarebbe poi difficoltoso mettere a fuoco con lo strumento.

3.7.5 Spettroscopia IR (FT-IR)

L'analisi mediante spettrometria IR si basa sull'interazione della radiazione elettromagnetica infrarossa con le molecole che compongono la materia. Questo tipo di radiazione si trova in una porzione dello spettro compresa tra il visibile e le microonde, in particolare la sua frequenza va da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . L'energia della radiazione viene trasferita alle molecole che compongono la materia, le quali possono cominciare a ruotare o a vibrare.

I raggi infrarossi presentano un'elevata intensità energetica e ciò permette di eccitare sia i livelli energetici rotazionali che vibrazionali di una molecola. Generalmente gli spettri IR presentano in ordinata la trasmittanza, ovvero il rapporto tra l'intensità della radiazione misurata e quella incidente, mentre in ascissa il numero d'onda (cm^{-1}).

La tecnica che sfrutta la radiazione infrarossa permette di effettuare un'analisi qualitativa di un campione, infatti ogni gruppo funzionale presente su una molecola darà un segnale ben distinto di *stretching* e *bending* ad una determinata frequenza.

Lo strumento utilizzato in questa ricerca consiste in uno spettrometro Bruker Alpha FTIR, il quale sfrutta l'analisi in trasformata di Fourier e lavora in riflessione totale attenuata (FT-IR ATR); questa tecnica viene usata prevalentemente per analisi di superficie. Il campione viene inserito sopra il cristallo della cella e pressato in modo da farlo aderire perfettamente; la pressione esercitata sulla suddetta cella è notevole, per cui deve essere costituita da materiali con elevata durezza, come il diamante. La radiazione viene quindi inviata attraverso il cristallo e viene riflessa più volte colpendo il campione,

ad ogni riflessione la radiazione viene attenuata e quando raggiunge il rivelatore presenta un'intensità idonea alla misurazione.

Analisi membrane polimeriche catalitiche

Lo svolgimento dell'analisi è molto semplice. Dopo aver preso il *background*, una porzione di piccole dimensioni del campione è stata posizionata sopra il cristallo di diamante e pressata. L'analisi dura circa 1 minuto e permette di ottenere immediatamente lo spettro IR della membrana.

3.7.6 Analisi Termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è una tecnica che misura la variazione della massa di un campione in funzione della temperatura. L'analisi può essere compiuta sia in atmosfera ossidante (Aria), in modo da favorire la combustione del campione o la sua ossidazione, oppure in atmosfera inerte di N₂. Quando un materiale, sia esso organico od inorganico, viene riscaldato tende a decomporsi, ossidarsi oppure libera delle molecole adsorbite, quali ad esempio eventuali solventi; ciò comporta una diminuzione della massa del campione. I termogrammi che si ottengono mostreranno la perdita percentuale di massa del campione in funzione della temperatura, saranno presenti diverse perdite di peso che corrisponderanno all'allontanamento di una determinata molecola. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato uno strumento Q500 della TA *instruments*.

Mediante questa tecnica è possibile sia svolgere un'analisi qualitativa sull'campione, sia un'analisi quantitativa sui composti che si allontanano; infatti l'ampiezza del flesso è direttamente legata alla quantità di materiale che viene rilasciato.

Analisi membrane polimeriche catalitiche

Dopo aver effettuato la tara del crogiolo di Pt per la misurazione, sono stati inseriti al suo interno circa 8 mg di membrana. La rampa di temperatura programmata è di 10°C/min in aria fino al raggiungimento di 800°C, temperatura alla quale tutto il polimero degrada.

3.7.7 Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica che viene ampiamente utilizzata per l'analisi di superficie, in particolare per ottenere informazioni sulla morfologia di un dato

campione. Il principio su cui si basa è l'interazione di un fascio di elettroni con la superficie campione; in questo caso la sorgente elettronica è formata da un filamento di tungsteno con una specifica forma triangolare, il quale può emettere quando viene applicata una differenza di potenziale alle due estremità. A causa della forma il fascio elettronico presenterà un massimo di intensità in corrispondenza della punta del filamento, a causa degli usi quest'ultimo può però consumarsi diminuendo localmente il diametro, ciò porta allo "shift" del massimo; è quindi importante controllare dopo ogni uso il corretto *status* del filamento ed eventualmente cambiarlo.

Per ottenere una buona risoluzione è necessario che il fascio sia focalizzato perfettamente sul campione, tra la sorgente elettronica ed il campione viene quindi inserito un sistema di lenti (Figura 3.8). Quando il fascio di elettroni colpisce la superficie campione avvengono fenomeni di emissione di elettroni secondari, ovvero di estrazione di e^- dallo strato di valenza atomico. La quantità di elettroni che vengono emessi dipende sia dall'intensità del raggio incidente, sia anche dal tipo di atomo. L'estrazione di e^- è influenzata da orbitali atomici estesi, che fanno sì che gli elettroni di valenza vengano a trovarsi lontani dal nucleo e quindi risentono meno della sua attrazione. L'energia di questi elettroni secondari è molto bassa, quelli estratti più internamente al materiale infatti non riescono a fuoriuscirne e vengono riassorbiti. Al contrario gli elettroni degli atomi presenti sulla superficie riescono ad allontanarsi più facilmente; per questo la microscopia elettronica a scansione risulta specifica per la determinazione morfologica di superfici ⁴⁹

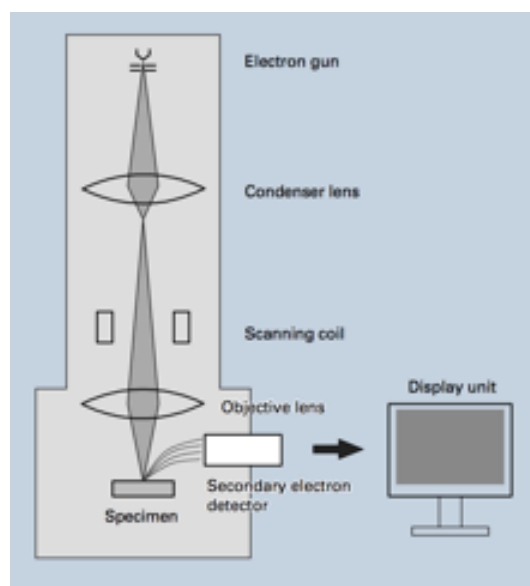


Figura 3.8 sistema di lenti del microscopio SEM⁴⁹

La facilità di estrazione dei suddetti elettroni dipende anche dalla forma della superficie, ovvero dall'angolo di incidenza del fascio; come si può osservare in [Figura 3.9](#), la quantità di elettroni estratti da una superficie perfettamente perpendicolare al fascio è molto minore rispetto al caso di superficie obliqua. Un microscopio SEM rivela l'emissione di elettroni che da una zona specifica giungono al rivelatore ⁴⁹.

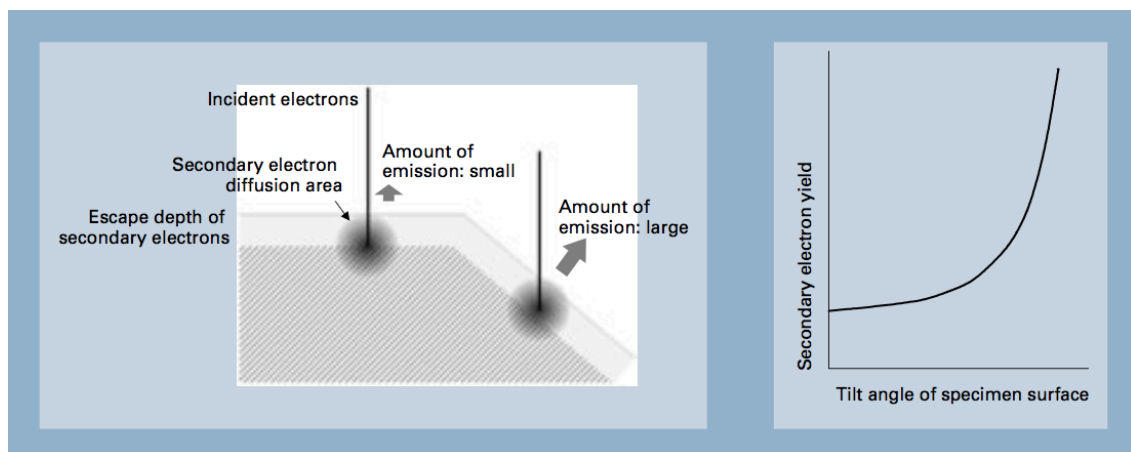


Figura 3.9: emissione di elettroni di valenza al variare della pendenza della superficie⁴⁹.

Quando gli elettroni del fascio penetrano una superficie perdono energia e vengono assorbiti, se il campione presenta una carica questi e^- fluiscono attraverso il materiale generando una corrente. Se il materiale non presenta una carica gli elettroni cominceranno a accumularsi sul campione generando una carica negativa, che respingerà gli altri elettroni incidenti, ciò risulterà in una distorsione dell'immagine. Per ovviare a questo problema il campione viene "metallizzato", ovvero ricoperto da un sottile strato metallico che lo rende conduttore. Generalmente viene utilizzato l'oro come agente metallizzante, perché oltre a caricare il campione, presenta gli orbitali d molto estesi e completamente occupati, e ciò ne facilita l'estrazione elettronica ⁴⁹. Oltre a permettere l'acquisizione di immagini ad elevata risoluzione, l'apparecchiatura SEM permette anche di svolgere un'analisi elementare. Quando il fascio elettronico interagisce con un atomo vengono estratti degli elettroni dagli orbitali interni, l'estrazione di queste particelle crea dei buchi che vengono riempiti da elettroni di valenza, così facendo si liberano dei raggi X che possono essere misurati. La lunghezza d'onda dei raggi X generati, dipende dagli orbitali dai quali sono stati estratti gli elettroni e dall'energia necessaria per estrarli, entrambi i parametri sono specifici per ogni atomo, per questo prendono il nome di "raggi X caratteristici". Misurando l'intensità di questi raggi (eV) che si generano, si può

quindi risalire alla composizione elementare del campione, la tecnica prende il nome di Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS).

Analisi membrane polimeriche catalitiche

Questa tecnica è stata utilizzata per studiare la dispersione della fase attiva sulla superficie delle membrane elettrofilate. Per ogni membrana analizzata è stato raccolto un piccolo campione, il quale è stato successivamente lasciato aderire su di un pezzo di scotch di grafite, che è conduttore, presente su di uno *stub* di alluminio. Su di un singolo *stub* sono stati inseriti fino a quattro campioni; per rendere più semplice la loro identificazione, i vari pezzi di scotch sono stati ritagliati in modo da assumere una forma geometrica specifica, facilmente riconoscibile.

3.7.8 Microscopio a Trasmissione Elettronica (TEM)

Il microscopio elettronico in trasmissione (TEM) sfrutta la trasmissione di un fascio di elettroni inviati su di un campione, per ottenere elevati ingrandimenti. Come era già stato osservato per il microscopio SEM, il fascio elettronico viene generato da un filamento di Tungsteno ed inviato su di un campione tramite un sistema di specchi. La struttura interna della colonna, posta prima del campione, nel TEM è analoga a quella del SEM; nel microscopio a scansione però il fascio viene focalizzato sul campione, mentre nel microscopio a trasmissione viene fatto incidere parallelamente. In un microscopio TEM il rivelatore è posto dopo il campione, in questo modo è possibile catturare gli elettroni che vengono trasmessi e diffusi attraverso il campione stesso. Nel microscopio SEM al contrario, il rivelatore è posto prima del campione, in modo da misurare gli elettroni retrodiffusi.

Nel microscopio SEM la risoluzione dipende dall'ampiezza del fascio elettronico incidente e per questo il suo limite è di circa 5 nm. Nel TEM al contrario la risoluzione dipende direttamente dalla lunghezza d'onda del fascio elettronico che incide sul campione e per questo permette di ottenere risoluzione molto migliori, con un limite di circa 0,3 nm.

In questo lavoro di tesi il microscopio TEM è stato utilizzato per determinare la distribuzione superficiale delle nanoparticelle di fase attiva sia sul catalizzatore supportato, che sulla membrana polimerica.

Analisi catalizzatori supportati

Il campione è stato macinato finemente prima di essere inserito nello strumento per l'analisi. Grazie all'utilizzo del TEM è stato possibile determinare la distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle sulla superficie del catalizzatore.

Analisi membrane polimeriche catalitiche

Durante la filatura, è stata posta una retina da 100 mesh su di un vetrino, il quale è stato successivamente adagiato sul collettore. In questo modo è stato possibile catturare alcuni campioni di fibre polimeriche. La retina è stata quindi raccolta ed inserita nello strumento TEM. Grazie a questa tecnica è stato possibile osservare la distribuzione delle nanoparticelle e del catalizzatore supportato, sulla superficie e all'interno della fibra polimerica.

3.8 Test catalitici

È stata infine testata l'attività delle membrane catalitiche a base di metalli nobili, per la reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico. La reazione è stata condotta all'interno di un'autoclave (*Parr Instruments* 5500 da 100mL) ([Figura 3.10](#)), ovvero un reattore *batch*, che permette un ottimo controllo sulle condizioni di pressione e temperatura.

La reazione è stata condotta in fase liquida, utilizzando come solvente l'acqua e mantenendo il sistema sotto pressione di O₂. Il volume di solvente è stato mantenuto costante e pari a 25mL, questo per fare in modo che la girante dell'autoclave fosse completamente immersa. La velocità di agitazione è stata fissata a 600 rpm, in questo modo viene omogeneizzato.

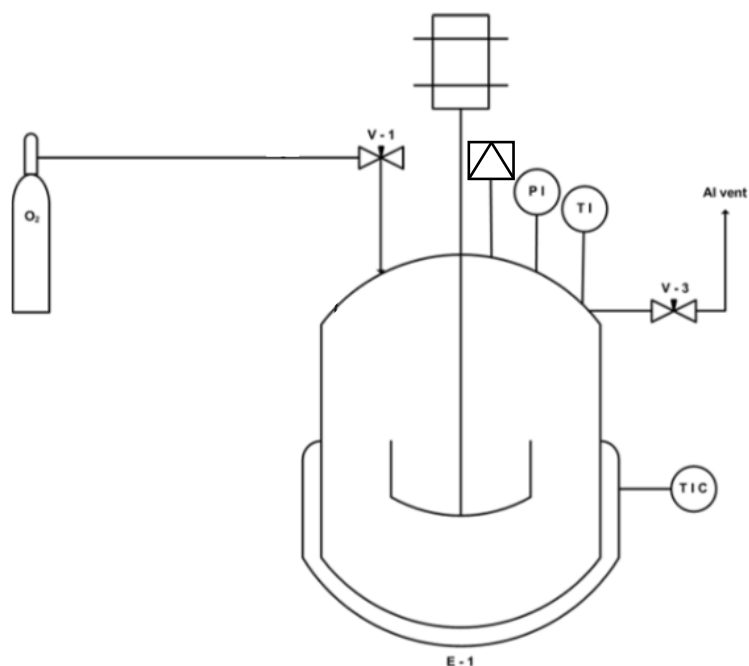


Figura 3.10 schema autoclave

Nelle prove di reattività con i catalizzatori a base di Au e Au/Pd, sono stati utilizzati 2 equivalenti di NaOH per mantenere un'ambiente basico. Il rapporto molare metallo:HMF è stato mantenuto pari a 1:100. Nei test catalitici effettuati con i catalizzatori a base di cluster carbonilici di platino, non è stata utilizzata l'NaOH. Il rapporto metallo:HMF è stato mantenuto pari a 1:50.

3.8.1 Analisi della miscela di reazione

Al termine di ogni prova di reattività, la miscela di reazione è stata analizzata mediante l'utilizzo di uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), il quale monta come rivelatore un DAD UV-Vis. La colonna cromatografica utilizzata è una Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), la quale sfrutta per la separazione sia il fenomeno di esclusione molecolare che di scambio ionico. La fase stazionaria presenta una struttura porosa composta da una resina di stirene-divinilbenzene. I pori permettono l'ingresso di molecole di piccole dimensioni, mentre specie più grandi non riescono ad entrare e per questo, tramite cammini intraparticellari, fuoriescono con il fronte del solvente. La presenza di siti acidi all'interno della resina, rende tale colonna ottimale per la separazione di acidi organici a basso peso molecolare. L'analisi è stata effettuata in isocratica, utilizzando come fase mobile una soluzione acquosa di H₂SO₄ 0,005M

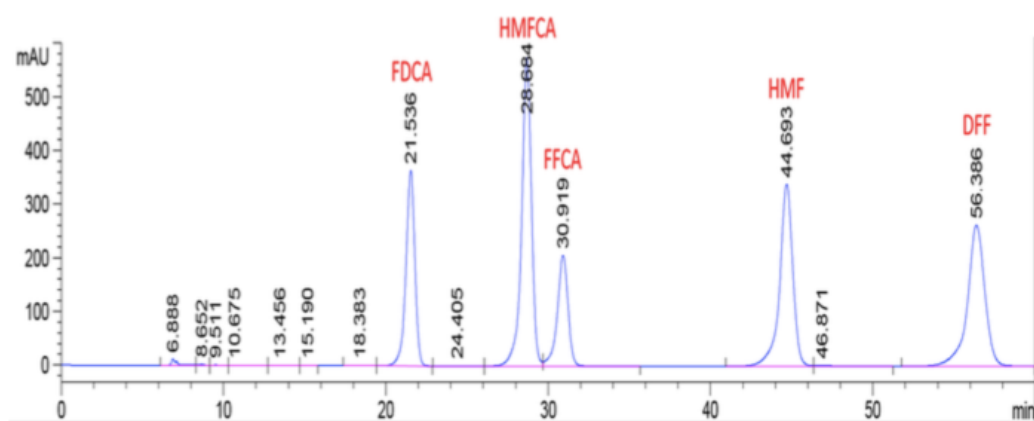


Figura 3.11 Esempio di cromatogramma ottenuto a λ 223 nm

In Figura 3.11 è possibile osservare un tipico cromatogramma, ottenuto ad una lunghezza d'onda pari a 223 nm. Sono riconoscibili i picchi attribuibili alle varie specie chimiche, che possono trovarsi all'interno della miscela di reazione. Ogni specie presenterà un massimo di assorbanza ad una determinata lunghezza d'onda, ciò permette di identificare i diversi segnali.

Per effettuare l'analisi, il campione è stato diluito 5 volte (diluizione 2:10) ed inserito all'interno dello strumento tramite un autocampionatore.

CAPITOLO 4

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritta la preparazione di membrane polimeriche catalitiche, mediante elettrofilatura di sospensioni contenenti: un polimero, nanoparticelle metalliche ed ossidi, per applicazioni industriali, come catalizzatori per reattori in continuo. È stata quindi ottimizzata la sintesi di nanoparticelle di Au e di una lega Au/Pd, le quali vengono utilizzate come fasi attive. Sono stati preparati catalizzatori in polvere composti dalle precedenti nanoparticelle metalliche, supportate su TiO_2 . Sono infine state messe a punto le sospensioni da elettrofilare formate da PAN/ TiO_2 /nanoparticelle. Le membrane catalitiche elettrofilate sono state testate nella reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) (vedi [Figura 4.1](#)), i risultati ottenuti sono stati così confrontati con quelli di sistemi catalitici supportati, quali metalli nobili, che hanno dimostrato di possedere un'elevata attività.

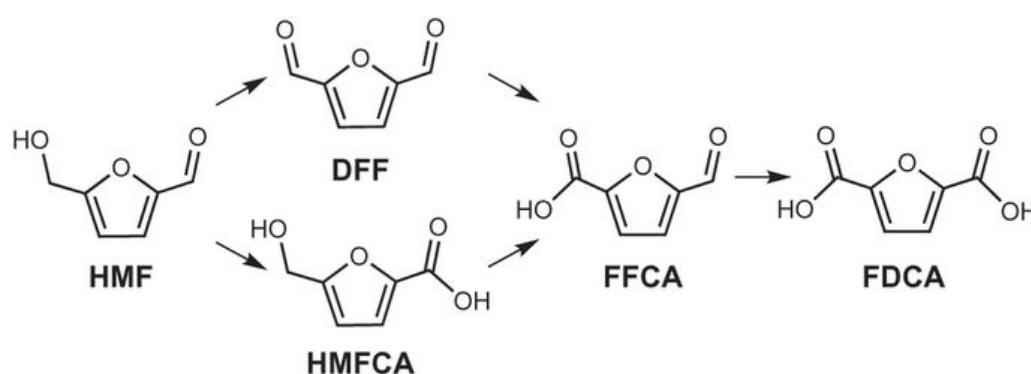


Figura 4.1 Reazione di ossidazione selettiva dell'HMF

Per studiare eventuali modifiche alla struttura fibrosa delle membrane, dovute alle condizioni in cui viene condotta la reazione, sono stati effettuati dei confronti prima e dopo l'ossidazione. Sono stati inoltre ottimizzati i parametri per lo svolgimento della reazione, in particolare: concentrazione, temperatura, pressione e tempo.

Sono stati infine preparati sistemi polimerici a base di cluster di Pt ottenuti tramite elettrofilatura.

4.2 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche

Le nanoparticelle a base di Au e Au/Pd sono state preparate mediante la procedura descritta nel precedente capitolo, utilizzando acqua come solvente e glucosio come riducente dei precursori metallici. Queste sospensioni sono state quindi caratterizzate tramite: DLS, per determinare il diametro idrodinamico e XRD, per ottenere il diametro effettivo delle nanoparticelle metalliche. In particolare, in un primo momento, sono state preparate sospensioni nanoparticellari di Au e Au/Pd con rapporto molare rispettivamente 6:1, già risultate in passato molto attive per la reazione studiata⁶. In [Tabella 4.1](#) vengono mostrate le composizioni di glucosio, PVP, NaOH e precursori metallici, utilizzati nella sintesi di questi due *sols*.

Tabella 4.1 Composizione dei reagenti per la sintesi delle nanoparticelle a base di Au e Au/Pd

Sospensioni	% mol [Au ³⁺]	% mol [Pd ²⁺]	[PVP]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[NaOH]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[Glucosio]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]
Au	100	-	2,75	8,00	2,00
Au ₆ Pd ₁ ^a	86	14	3,14	8,00	2,00

La tecnica del *Dynamic Light Scattering* permette di ottenere il valore del diametro idrodinamico, che prende in considerazione sia la particella, sia lo stabilizzante sulla sua superficie. In [Figura 4.2](#) vengono mostrate le curve DLS, ottenute dall'analisi delle due sospensioni nanoparticellari. Come si può osservare dagli andamenti, la sospensione di Au presenta una distribuzione bimodale in cui il picco con l'intensità massima è incentrato sul valore medio di 22 nm. Il picco di minore intensità è caratterizzato da una popolazione con diametro idrodinamico medio di 143nm, probabilmente dovuto ad un fenomeno di accrescimento o di agglomerazione. I precursori metallici infatti, invece di formare nuovi nuclei, tendono a ridursi direttamente sulla superficie di una nanoparticella, accrescendone le dimensioni.

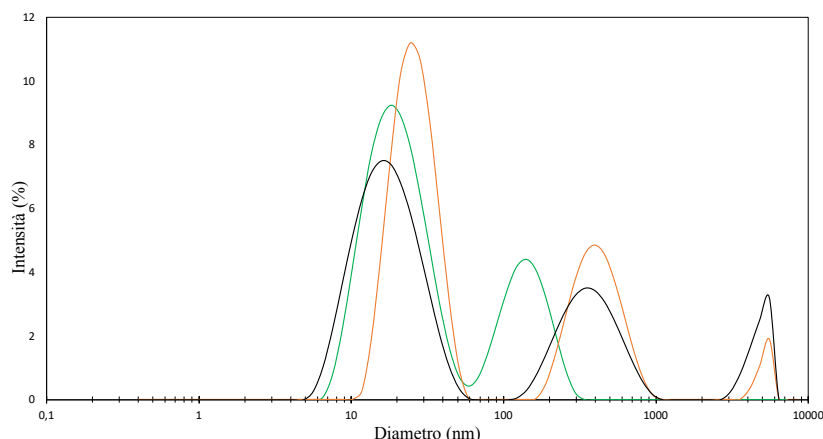


Figura 4.2 Analisi DLS delle nanoparticelle a base di Au e Au/Pd: — Au, — Au₆Pd₁, — PVP

Anche la distribuzione delle dimensioni delle particelle nel caso della sospensione Au/Pd risulta essere plurimodale, con diversi picchi corrispondenti a valori di diametro elevati. Il picco di maggior intensità identifica la frazione delle molecole con diametro di circa 27 nm. I segnali secondari possono essere correlati alla presenza di aggregati di particelle o di polivinilpirrolidone (PVP). L'analisi DLS del PVP mostra infatti dei segnali analoghi a quelli osservati nel caso del catalizzatore Au/Pd.

Tabella 4.2 risultati dell'analisi DLS delle sospensioni nanoparticellari. In parentesi i valori dei picchi secondari.

Sospensioni	Diametro medio (nm)	PDI
Au	22 (143)	0,130
Au ₆ Pd ₁ ^a	27 (655)	0,384

Gli indici di polidispersione (PDI) delle due sospensioni risultano essere molto diversi l'uno dall'altro. In particolare i picchi della sospensione solo di Au risultano essere intensi, ma molto stretti e ciò porta ad avere un PDI basso. Al contrario i picchi della distribuzione delle dimensioni nel caso della sospensione di Au/Pd sono meno intensi, ma molto più allargati, portando ad un notevole incremento dell'indice di polidispersione. Da precedenti studi è noto che per favorire la reazione di ossidazione del 5-idrossimetilfurfurale, è necessario che le nanoparticelle presentino le minor dimensioni possibili. Considerando l'elevata polidispersità dei campioni di Au/Pd e la loro attività osservata in passato⁶, si è deciso di svolgere un'ottimizzazione dei parametri di sintesi di tale sospensione, al fine di ottenere particelle di dimensioni ottimali. Sono state effettuate

diverse sintesi dei *sols* Au/Pd variando i rapporti molari di riducente, stabilizzante e base (Tabella 4.3).

Tabella 4.3 Composizione dei reagenti per la sintesi delle nanoparticelle a base di Au/Pd

Sospensioni	% mol [Au ³⁺]	% mol [Pd ²⁺]	[PVP]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[NaOH]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[Glucosio]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]
Au ₆ Pd ₁ ^a	86	14	3,14	8,00	2,00
Au ₆ Pd ₁ ^b	86	14	3,14	8,00	2,85
Au ₆ Pd ₁ ^c	86	14	3,14	8,00	3,28
Au ₆ Pd ₁ ^d	86	14	3,14	8,00	3,71
Au ₆ Pd ₁ ^e	86	14	3,14	11,43	3,71

In Tabella 4.4 sono osservabili i diametri medi relativi agli andamenti ottenuti mediante DLS, con i relativi indici di polidispersione.

Tabella 4.4: risultati dell'analisi DLS delle sospensioni nanoparticellari. In parentesi i valori dei picchi secondari.

Sospensioni	Diametro medio (nm)	PDI	NOTE
Au ₆ Pd ₁ ^a	27 (655)	0,384	-
Au ₆ Pd ₁ ^b	21	0,221	Aumento glucosio
Au ₆ Pd ₁ ^c	18	0,146	Aumento glucosio
Au ₆ Pd ₁ ^d	20 (421)	0,296	Aumento glucosio
Au ₆ Pd ₁ ^e	19	0,235	Aumento glucosio e base

Come si può osservare, aumentando la quantità di glucosio, il diametro medio diminuisce, come nel caso delle sospensioni Au₆Pd₁^{a,b,c}, questo perché aumenta il potere riducente della soluzione. I precursori metallici infatti, devono ridursi tutti in modo quasi istantaneo, se ciò non avviene, allora la riduzione avverrà in due *step* successivi. Nel primo si formeranno le nanoparticelle, mentre nel secondo avverrà il loro accrescimento. La riduzione non solo è influenzata dal glucosio, ma anche dalla base (NaOH), la quale aumenta il potere riducente di quest'ultimo, per cui aumentando il loro rapporto molare, si diminuiranno le dimensioni delle particelle. Allo stesso tempo, incrementando eccessivamente la quantità di riducente e base, si incorrerà nel problema opposto, ovvero

all'interno della sospensione vi saranno grandi quantità di specie che possono favorire l'accrescimento delle nanoparticelle, ciò si tradurrà in un diametro medio maggiore e in una polidispersità, come è possibile osservare nelle sospensioni $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{d,e}}$. Osservando i dati in [Tabella 4.4](#) si osserva che i rapporti molarli ottimali per l'ottenimento del minor diametro medio, risultano essere quelli utilizzati per la sospensione $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{c}}$. Come è stato detto precedentemente però, le dimensioni non sono l'unico parametro che deve essere preso in considerazione, bisogna osservare anche le distribuzioni delle popolazioni, a tale scopo in [Figura 4.3](#) vengono proposti gli andamenti delle curve DLS dei campioni precedentemente citati.

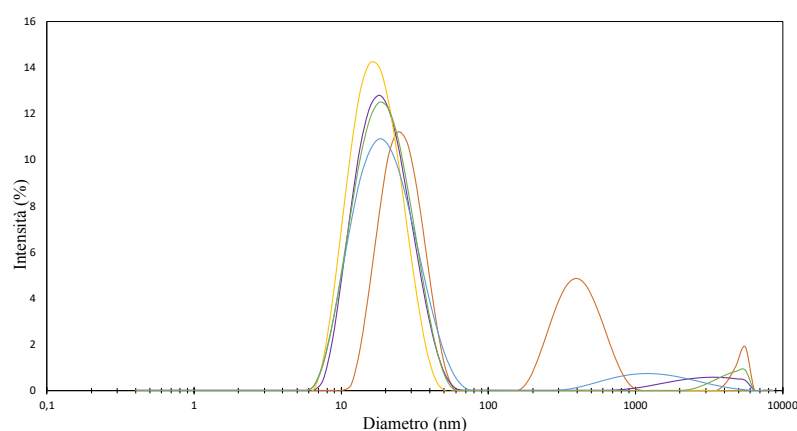


Figura 4.3: distribuzione dimensioni sospensioni nanoparticellari sintetizzate: — $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{a}}$, — $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{b}}$, — $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{c}}$, — $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{d}}$, — $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{e}}$.

Gli andamenti mostrati in [Figura 4.3](#), confermano che il miglior *sol* risulta essere $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{c}}$, che oltre a possedere le dimensioni minori, presenta un picco molto stretto ed una distribuzione monomodale. Le altre sospensioni di Au/Pd presentano tutte degli andamenti plurimodali con popolazioni di particelle molto grandi. I segnali in corrispondenza di diametri elevati possono però, essere anche ricondotti sia a granelli di polvere, riconoscibili in $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{b,e}}$ a causa della forma troncata del picco, sia ad agglomerati dello stabilizzante (PVP), riconoscibili dalla forma a gaussiana nelle sospensioni $\text{Au}_6\text{Pd}_1^{\text{a,d}}$. Per determinare il diametro effettivo delle nanoparticelle nella sospensione, è stata utilizzata la tecnica del XRD, in particolare è stata applicata l'equazione di Debye-Sherrer, che permette di ottenere il diametro medio delle particelle calcolando la larghezza a metà altezza del riflesso principale del Au.

È stata effettuata un'analisi XRD sia sulla sospensione Au, sia sul *sol* della lega Au/Pd, vengono di seguito mostrati i relativi spettri ([Figura 4.4](#)).

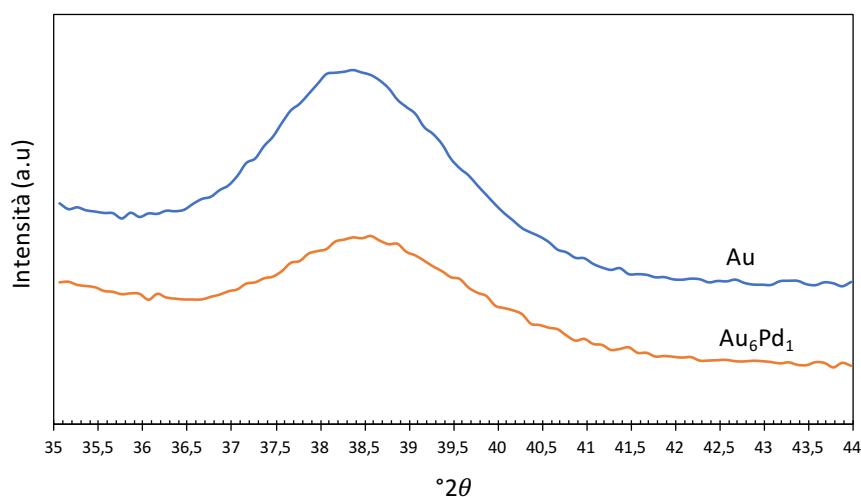


Figura 4.4 Confronto diffratogrammi XRD dei sols: —Au, —Au₆Pd₁

Di seguito viene mostrata una tabella riportante i valori dei diametri medi ottenuti utilizzando l'equazione di Debye-Sherrer.

Tabella 4.5 diametri medi delle sospensioni nanoparticellari ottenuti tramite equazione Debye-Sherrer

Sospensione	Diametro medio (nm)
Au	4,5
Au ₆ Pd ₁	4

I valori riportati in Tabella 4.5 dimostrano come l'ottimizzazione ha effettivamente permesso di ottenere particelle di piccole dimensioni.

4.3 Preparazione e caratterizzazioni catalizzatori supportati su TiO₂ a base di Au e Au/Pd

Le sospensioni di fase attiva sintetizzate precedentemente sono state quindi supportate su biossido di Titanio, in modo da ottenere dei catalizzatori in polvere. Il metodo utilizzato è quello della *Incipient Wetness Impregnation*, la quale permette di controllare la concentrazione della fase attiva sulla superficie del supporto. Tutti i catalizzatori supportati sintetizzati presentano un carico metallico pari a 1,5 wt%, tale concentrazione di fase attiva è stata mantenuta costante.

Sono state svolte misure di area superficiale specifica, analisi XRD per determinare il diametro medio delle nanoparticelle adese ed infine un'analisi TEM, per determinare la distribuzione delle particelle relativa alle loro dimensioni.

In [Tabella 4.6](#) vengono elencati i campioni preparati ed i risultati della misurazione BET.

Tabella 4.6: Risultati relativi alla misura della superficie specifica tramite BET e carico metallico teorico

Campione	Area superficiale specifica (m ² /g)	Au loading (wt%)	Pd loading (wt%)
TiO ₂	80	-	-
Au	77	1,50	-
Au ₆ Pd ₁	69	1,37	0,13

L'area superficiale ottenuta con il catalizzatore supportato ottenuto dal *sol* di Au è molto simile a quella del solo supporto. Al contrario la presenza di una fase bimetallica va a diminuire l'area superficiale, come si può osservare dai valori ottenuti per Au₆Pd₁. Ciò può essere legato al fatto che per la sintesi delle sospensioni Au/Pd è stato necessario utilizzare una quantità maggiore sia di stabilizzante (PVP), sia di riducente (Glucosio); entrambi possono quindi rimanere all'interno dei pori durante l'impregnazione, diminuendo il valore dell'area superficiale⁴.

È stata effettuata un'analisi XRD sui due catalizzatori in polvere per controllare il diametro medio delle particelle supportate; questo perché durante l'impregnazione, i diversi cicli termici volti ad allontanare l'acqua in eccesso, possono portare ad un loro ingrandimento.

In [Figura 4.5](#) sono mostrati i due diffrattogrammi ottenuti per i catalizzatori in polvere Au e Au₆Pd₁.

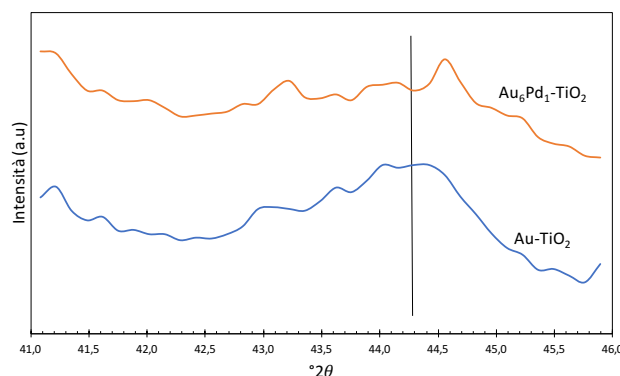


Figura 4.5 Diffrattogrammi dei catalizzatori su supportati: —Au, —Au₆Pd₁

Come si può osservare in [Figura 4.5](#), è molto difficile individuare i picchi nello spettro XRD. Ciò è dovuto al fatto che, dato che la TiO_2 presenta un riflesso che si sovrappone a quello più intenso dell'oro a $38,2^\circ 2\theta$, è stato necessario utilizzare un altro segnale. È quindi stato preso in considerazione il riflesso a $44,3^\circ 2\theta$, che risulta meno intenso del primo e ciò comporta un inevitabile peggioramento del segnale da analizzare.

Tabella 4.7 diametri medi dei catalizzatori supportati ottenuti tramite equazione Debye-Sherrer

Campione	Diametro medio (nm)
Au- TiO_2	5,5
Au ₆ Pd ₁ - TiO_2	6,5

Come è possibile osservare in [Tabella 4.7](#), le dimensioni delle nanoparticelle hanno subito un'accrescimento a seguito dell'impregnazione. In particolare questo fenomeno è legato principalmente ai vari cicli di essiccamento consecutivi, effettuati per allontanare l'acqua della sospensione. Risulta quindi importante diminuire tali cicli, al fine di minimizzare tale accrescimento.

È stata svolta un'analisi TEM sui catalizzatori in polvere per determinare sia la distribuzione delle dimensioni delle particelle sia l'omogeneità della fase attiva. Di seguito viene mostrata un'immagine, ottenuta tramite microscopia in trasmissione, del catalizzatore Au; le nanoparticelle sono evidenziate da macchie più scure.

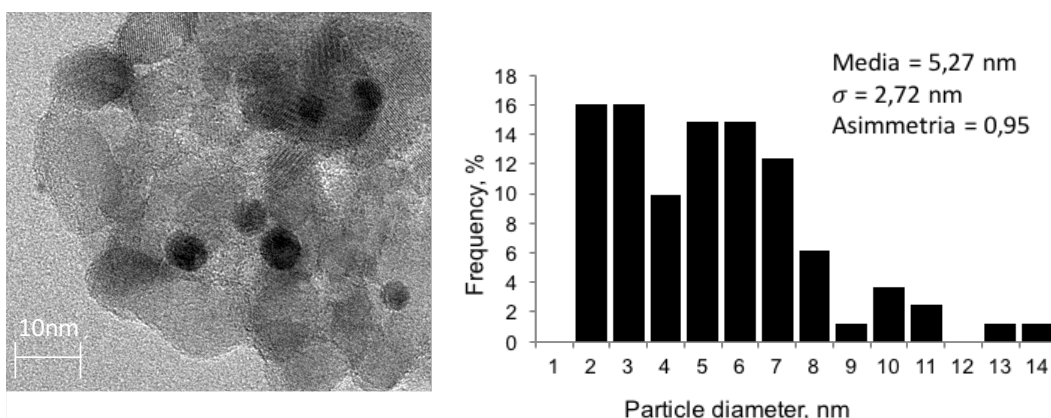


Figura 4.6: immagine TEM del catalizzatore supportato a base di Au

Come si può osservare dalla [Figura 4.6](#), nel caso del catalizzatore supportato a base di Au, vi è una distribuzione di dimensioni delle nanoparticelle sulla superficie del catalizzatore molto ampia. Tali risultati verificano la situazione osservata precedentemente con l'analisi DLS ([Figura 4.2](#)), nella quale la sospensione di Au si presentava bimodale e polidispersa. Una situazione completamente differente si osserva nel caso del catalizzatore in polvere supportato Au_6Pd_1 , un'immagine TEM di questo catalizzatore viene mostrata in [Figura 4.7](#). La distribuzione delle dimensioni delle particelle, in questo caso, presenta un massimo in corrispondenza di circa 5 nm. Confrontando questa distribuzione, con le dimensioni delle particelle osservate precedentemente ([Tabella 4.7](#)), risultano così confermati i dati ottenuti mediante analisi XRD effettuata sul campione a base di Au/Pd.

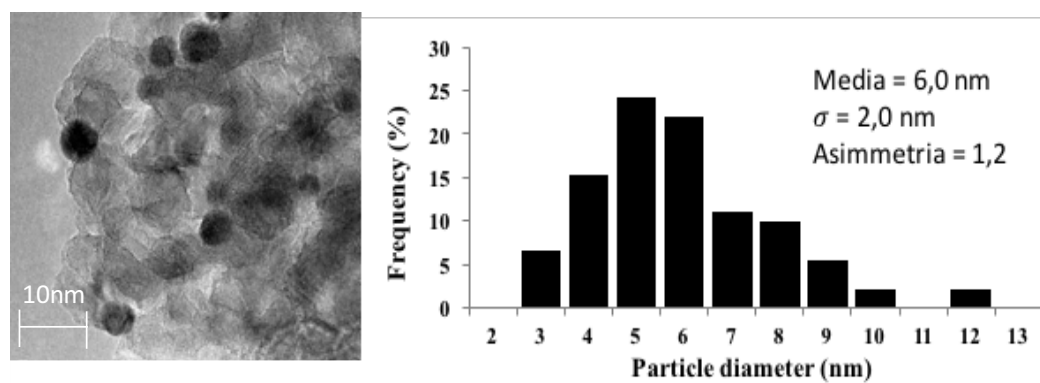


Figura 4.7 immagine TEM del catalizzatore supportato a base di Au_6Pd_1 ⁶

4.4 Preparazione e caratterizzazione delle membrane polimeriche catalitiche

Tramite la tecnica dell'elettrofilatura sono state preparate delle membrane polimeriche costituite da Poliacrilonitrile (PAN), all'interno delle quali è stato inserito sia il solo supporto (TiO_2), sia il catalizzatore. Per ognuna delle membrane sono state effettuate: misure di area superficiale, analisi IR, TGA, microscopia ottica ed a scansione elettronica (SEM) completa di spettro EDS e per alcuni campioni è stata compiuta un'analisi TEM.

I campioni vengono identificati dalla sigla “PAN 8% DMF+XY”, dove X rappresenta la percentuale in peso (wt%) riferita alla specie Y, che può essere il supporto oppure la fase attiva a seconda della membrana presa in considerazione.

4.4.1 Ottenimento della prima membrana a base di PAN

La prima membrana è stata preparata solubilizzando esclusivamente del Poliacrilonitrile (PAN) in DMF, un solvente organico nel quale il polimero tende a sciogliersi molto facilmente sotto vigorosa agitazione.

Tabella 4.8 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF

Parametro	PAN 8% DMF
Voltaggio	19 kV
Flusso	1,2 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm
Temperatura	19-20 °C
Umidità	44-47% RH

In questo modo è stata ottenuta una membrana di colore bianco, molto flessibile, ma poco resistente a lacerazione.

Durante la filatura è stato raccolto un campione delle fibre, in modo da osservarle al microscopio ottico, l'immagine ottenuta viene mostrata in Figura 4.8. In tale micrografia, è possibile notare come le fibre polimeriche si presentino continue e molto sottili; si può inoltre osservare un *bead* o granello, dovuto al solvente non evaporato durante la filatura.

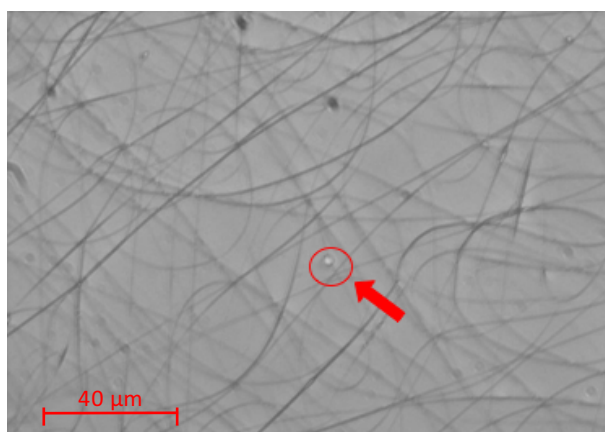


Figura 4.8 Foto al microscopio ottico di PAN 8% DMF (ingrandimento x32).
Cerchiato in rosso è possibile osservare un *bead*.

È stata effettuata un'analisi TGA per osservare il comportamento del polimero ad alte temperature. Il campione è stato scaldato a 10°C/min fino ad 800°C in aria, per favorire la combustione. In [Figura 4.9](#) viene mostrato il relativo termogramma.

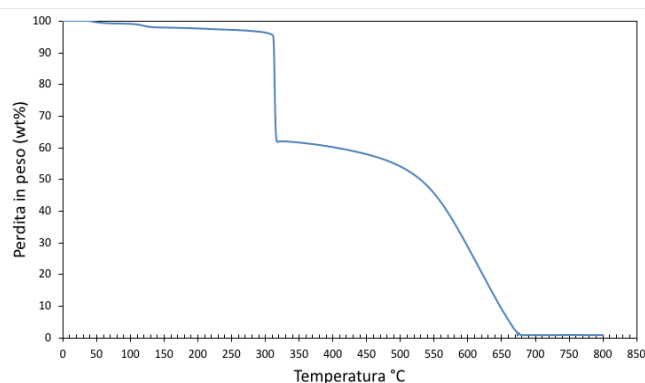


Figura 4.9 Termogramma TGA PAN 8% DMF

La prima piccola perdita in peso, che avviene tra i 130-300°C, è attribuibile all'allontanamento del solvente organico residuo nelle fibre e non completamente evaporato durante il processo di elettrofilatura, Dimetilformamide (DMF), la quale presenta una temperatura di ebollizione di circa 150°C. La prima grande perdita in peso si trova a circa 300°C, avviene in un intervallo di temperatura molto ridotto, praticamente istantaneo; può essere correlata all'allontanamento di composti azotati come NH₃ e HCN^{50,51}. La diminuzione del peso nell'intervallo di temperatura 500-700°C si potrebbe legare invece, alla formazione di composti organici volatili, dovuti alla decomposizione delle catene polimeriche, infatti il loro rilascio avviene in modo molto lento ed aumenta all'aumentare della temperatura, fino ad ottenere una completa perdita di peso al termine del riscaldamento termico.

Ciò che si può affermare osservando il termogramma è che, nelle condizioni di analisi, tutto il PAN tende a degradare.

Dopo aver ottenuto la membrana, è stata svolta un'analisi IR per verificare la presenza di solvente residuo e per identificare i gruppi funzionali del PAN. Viene di seguito mostrato lo spettro ottenuto. Dallo spettro sono visibili alcuni picchi caratteristici del Poliacrilonitrile. A 2938 cm⁻¹ ed a 1453 cm⁻¹ si trovano rispettivamente i segnali relativi allo *stretching* ed al *bending* dei legami C-H della catena polimerica. A 2243 cm⁻¹ si può osservare il picco dello *stretching* del triplo legame C≡N, il gruppo funzionale che contraddistingue il PAN.

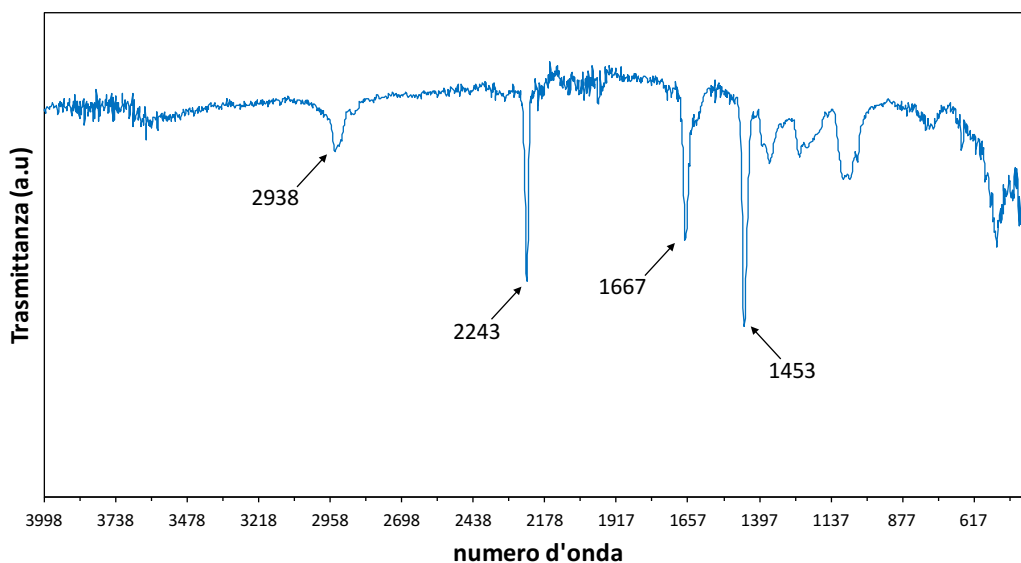


Figura 4.10 Spettro IR PAN 8% DMF

Oltre ai segnali citati precedentemente è possibile osservare un'ulteriore picco in corrispondenza di 1667 cm^{-1} , dopo un'attenta ricerca in letteratura è stato possibile attribuirlo al segnale dello *stretching* di un gruppo carbonile (C=O). Non essendo presente nessun gruppo funzionale simile sulla catena polimerica del PAN, si è ipotizzato che potesse essere dovuto a del solvente (Dimetilformamide) residuo, non evaporato durante l'elettrofilatura⁵².

Vengono ora mostrate delle immagini ottenute tramite microscopia a scansione elettronica (SEM).

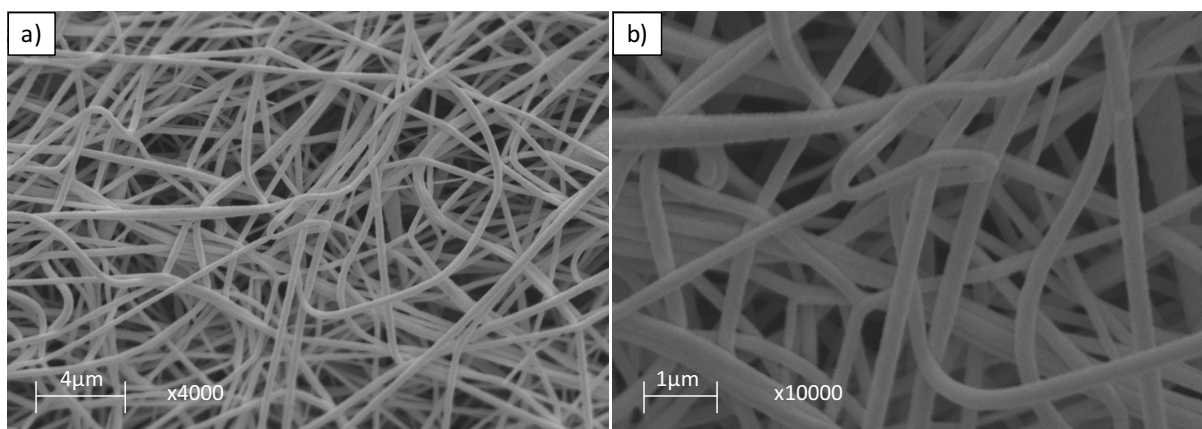


Figura 4.11 immagini SEM fibre di PAN 8% DMF: a) ingrandimento x4000, b) ingrandimento x10000

Sono stati effettuati due ingrandimenti per osservare al meglio la morfologia: uno x4000 ed uno x10000. Come si può notare dalle immagini le fibre polimeriche risultano essere continue, con una totale assenza di *beads*.

4.4.2 Influenza della carica inorganica TiO₂ sulle proprietà delle fibre

Dopo aver ottenuto la prima membrana composta solo da polimero, si è cominciato ad ipotizzare una possibile modalità di inserimento al suo interno della fase attiva. Considerando che i *sols* nanoparticellari vengono preparati in acqua, si è pensato di mescolare alla soluzione da elettrofilare, formata da DMF e PAN, una loro aliquota, tale da ottenere la concentrazione desiderata di metallo. Il problema è che il polimero risulta essere insolubile in acqua e potrebbe pertanto precipitare a seguito dell'inserimento di una soluzione acquosa. Sono stati quindi svolti dei test per verificare la quantità massima di acqua da poter inserire in una soluzione DMF e Poliacrilonitrile, prima che il polimero precipiti. I risultati hanno mostrato che già con 200 μ L (0,2 mL) di sospensione particellare, aggiunta a 2 mL di soluzione di PAN e DMF precipita. Tale volume di soluzione, considerando le concentrazioni di polimero e nanoparticelle, consentirebbe di caricare le fibre solamente dello 0,1 wt% di nanoparticelle. Tale metodica di preparazione della soluzione quindi, non è adatta per ottenere fibre di PAN con percentuali di caricamento maggiori.

Si è quindi ipotizzato di inserire nella soluzione di DMF e PAN direttamente il catalizzatore in polvere supportato su TiO₂, evitando quindi l'aggiunta della sospensione acquosa. Questa scelta potrebbe sia fare in modo che si possa inserire la fase attiva metallica senza far precipitare il polimero, sia aumentare l'area superficiale della membrana. Ciò comporta però l'inserimento nella soluzione da elettrofilare di una carica inorganica, generando una sospensione che potrebbe non essere stabile per tutta la durata del processo di filatura.

È stato quindi necessario svolgere dei test, elettrofilando membrane con all'interno esclusivamente il supporto (TiO₂), in modo da verificare la quantità massima di carica inorganica che può essere inserita senza generare problemi.

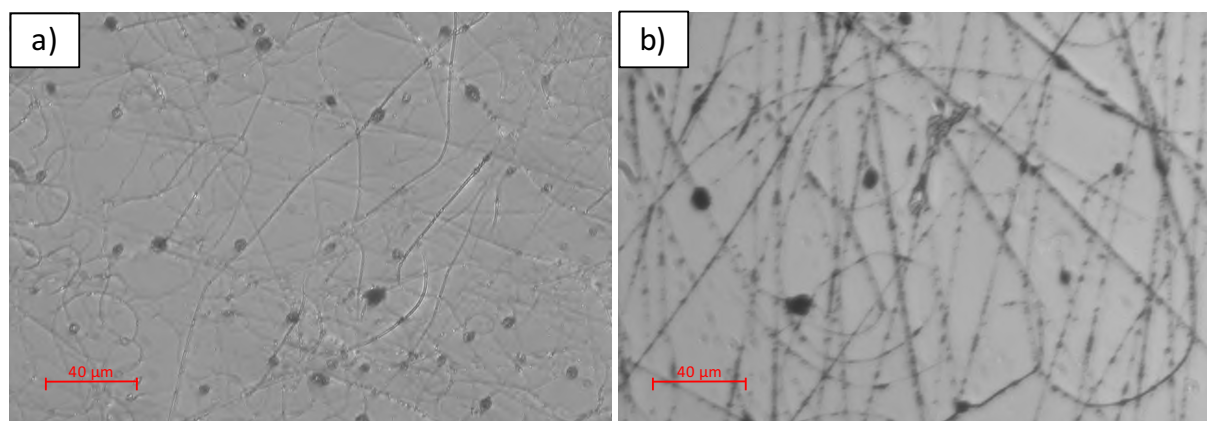
Sono state preparate due membrane con differente concentrazione di TiO₂, in particolare una membrana contenente il 33 wt% e l'altra con il 66 wt%. In entrambi i casi per prima cosa è stata ottenuta la sospensione di biossido di titanio e DMF, dopo di che è stato inserito il PAN, che si è solubilizzato sotto vigorosa agitazione. Si fa presente che in

biossido di titanio è stato aggiunto al DMF prima della solubilizzazione del PAN, in modo da favorirne la sospensione e la disaggregazione. Quando il PAN viene solubilizzato in DMF, si verifica infatti un aumento considerevole della viscosità. L'aggiunta di TiO_2 dopo il PAN avrebbe pertanto reso difficoltoso l'ottenimento di una sospensione di biossido di titanio omogenea.

Tabella 4.9 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF+33TiO₂ e PAN 8% DMF+66TiO₂

Parametro	PAN 8% DMF+33TiO₂	PAN 8% DMF+66TiO₂
Voltaggio	20 kV	23
Flusso	0,6 mL/h	1,2 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm	20 cm
Temperatura	22 °C	21 °C
Umidità	35% RH	48% RH

È stato così appurato che la presenza di una carica inorganica non genera problematiche rilevanti durante la filatura. In entrambi i casi le membrane ottenute possiedono un colore bianco e la presenza della carica inorganica fa sì che venga aumentata di molto la loro resistenza alle deformazioni meccaniche ed alla lacerazione. Vengono ora mostrate delle foto ottenute al microscopio ottico di alcune fibre delle due membrane, raccolte durante i primi attimi di filatura. Come si può osservare in [Figura 4.12](#) le fibre si presentano continue.



*Figura 4.12 Immagini ottenute al microscopio ottico con ingrandimento 32x:
a) PAN 8% DMF+33TiO₂, b) PAN 8% DMF+66TiO₂*

In entrambe le figure sono perfettamente visibili granuli, forse di TiO_2 , localizzati lungo le fibre. Dall'immagine non è possibile determinare la grandezza effettiva di questi ammassi inorganici, alcuni di dimensioni paragonabili al diametro delle fibre, altri di

dimensioni molto maggiori. Per avere un maggior numero di informazioni è necessario utilizzare la tecnica SEM, che verrà mostrato successivamente. Si può quindi concludere che anche inserendo una carica è possibile ottenere una struttura fibrosa, senza influenzare negativamente il processo di elettrofilatura.

Viene ora mostrato il risultato delle analisi TGA effettuate sulle suddette membrana, le condizioni di analisi sono 10°C/min fino ad 800°C in aria.

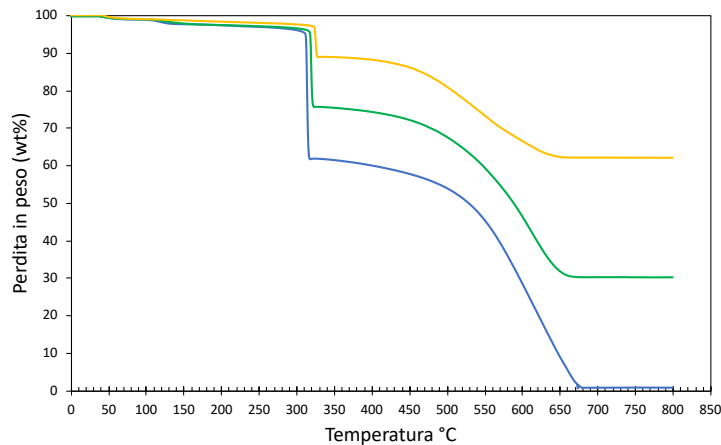


Figura 4.13 Termogramma TGA:

— PAN 8% DMF, — PAN 8% DMF+33TiO₂, — PAN 8% DMF+66TiO₂

In Figura 4.13 vengono mostrati i termogrammi TGA delle membrane caricate con le diverse concentrazioni di TiO₂, confrontate con la membrana di PAN. Come si può osservare gli andamenti sono analoghi, le differenze sono riconducibili alla differente carica inorganica nei tre casi, che tende inevitabilmente ad influenzare la perdita di peso complessiva. Sono visibili i flessi riconducibili all'allontanamento di NH₃ ed HCN a T=300°C e di composti volatili leggeri dovuti alla degradazione a T=450-670°C. Precedentemente è stato visto che, effettuando un'analisi su di una semplice membrana di PAN, nelle stesse condizioni, tutto il Poliacrilonitrile degrada. Sfruttando questa conoscenza è possibile verificare se la quantità di materiale inorganico corrisponde a quella teorica, poiché la TiO₂ non si allontana durante il riscaldamento. Al termine dell'analisi, nei due casi, si osserva una percentuale in peso residua pari a circa il 30% (atteso 33%) e 60% (atteso 66%). Ciò permette di affermare: che il processo di elettrofilatura non va ad alterare la composizione preesistente della sospensione all'interno della siringa.

Per verificare che l'inserimento di una carica inorganica non vada a variare la struttura del Poliacrilonitrile durante la filatura, sono state effettuate analisi IR. In [Figura 4.14](#) vengono mostrati i risultati di tali analisi. Come si può osservare, a numeri d'onda bassi, tra circa $800-400\text{ cm}^{-1}$, è presente la banda dovuta alla presenza di un ossido. Ovviamente il suddetto segnale è più intenso nel campione con più TiO_2 rispetto a quello con meno inorganico, mentre è completamente assente nel caso della membrana di solo di PAN. Ingrandendo la zona tra $3200-1000\text{ cm}^{-1}$ ([Figura 4.14b](#)) è possibile notare che, anche nel caso di membrane caricate, la struttura del PAN rimane invariata. Sono infatti presenti i segnali del gruppo ciano a circa 2240 cm^{-1} e quelli dello *stretching* e del *bending* dei CH della catena polimerica a circa 2939 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} . Meno intenso risulta invece il picco del carbonile a circa 1650 cm^{-1} . Tale segnale è però influenzato dal metodo di preparazione della membrana stessa, in particolare dei fattori che influenzano l'evaporazione del solvente. Si può ipotizzare quindi che l'ottimizzazione dei parametri effettuata per la preparazione delle membrane caricate, ha portato ad una migliore evaporazione del solvente stesso.

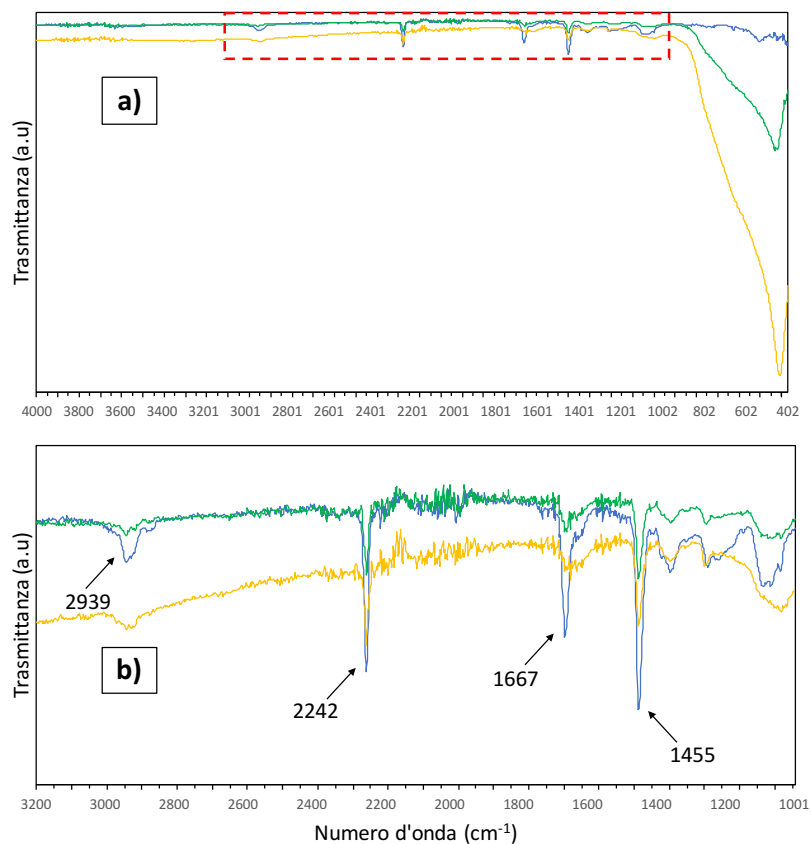


Figura 4.14 Spettro IR: — PAN 8% DMF, — PAN 8% DMF+33TiO₂, — PAN 8% DMF+66TiO₂
a) Spettro completo membrana, **b)** ingrandimento area tratteggiata in rosso

Sono state infine ottenute immagini ad alta definizione dei vari campioni, con diversi ingrandimenti, mediante Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).

In [Figura 4.15](#) sono visibili le immagini ottenute del PAN e del PAN caricato con il 33 wt%, come confronto. Inserendo la TiO_2 vengono a crearsi degli agglomerati, dalle immagini non è possibile determinare se questi amassi sono di natura inorganica, polimerica oppure un insieme delle due.

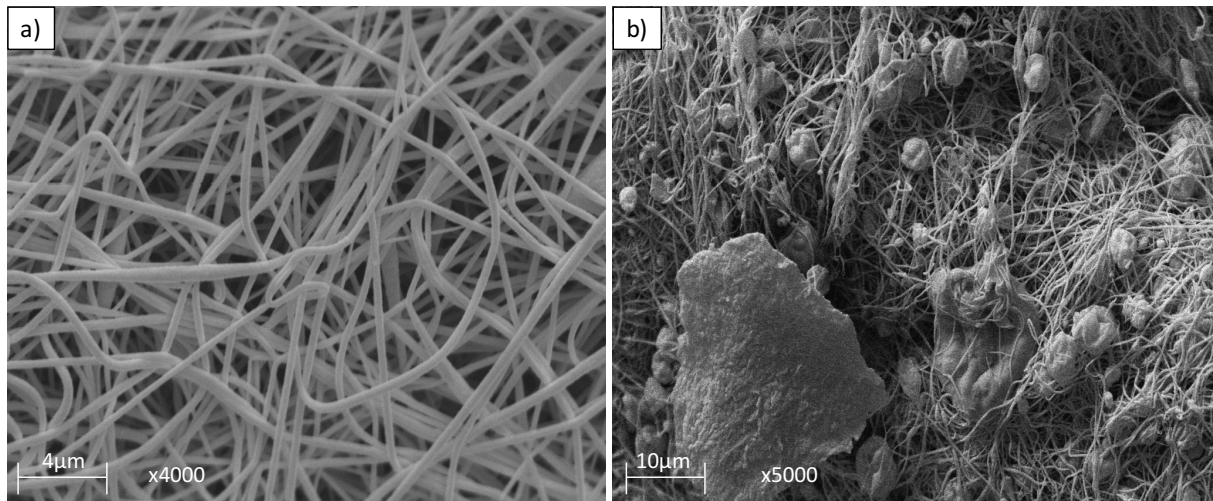


Figura 4.15 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF, b) PAN 8% DMF+33TiO₂

Per determinare la natura di queste zone sono state ottenute delle immagini aumentando l'ingrandimento. In [Figura 4.16](#) si possono osservare gli agglomerati di 5 micron, sui quali sono visibili delle “nervature”, tale morfologia superficiale non è riconducibile a quella di un ammasso inorganico.

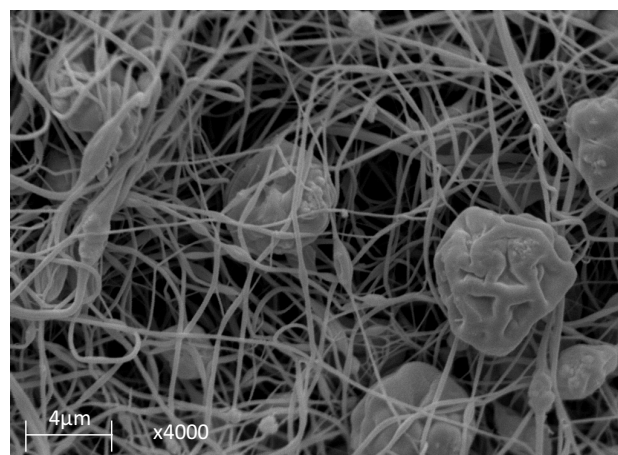


Figura 4.16 Immagini SEM a x4000 di PAN 8% DMF+33TiO₂

Sono state effettuate analisi EDS direttamente sulla superficie di uno di questi agglomerati, i risultati vengono mostrati nella seguente [Tabella 4.10](#). L'analisi elementare permette di determinare che circa la metà del campione è composta da Carbonio, ovvero polimero. Mentre poco meno del 50% è formato da atomi di Ti ed O, ovvero il biossido di titanio. Ciò indica che questi ammassi non sono altro che un insieme delle due specie.

Tabella 4.10 Analisi EDS di PAN 8% DMF+33TiO₂

Elemento	Peso (wt%)
C	54
O	24
Ti	22

4.4.3 Effetto dell'inserimento del metallo

Dopo aver verificato che inserendo una carica inorganica nella soluzione di PAN e DMF non si avevano né problemi durante la filatura, né variazioni strutturali del polimero, è stato deciso di inserire all'interno della membrana una polvere di catalizzatore metallico, supportato su TiO₂.

Sfruttando la stessa metodica di preparazione della soluzione usata precedentemente per il caricamento del solo supporto inorganico, sono state ottenute le prime membrane polimeriche. Il catalizzatore utilizzato è a base di nanoparticelle d'oro, con una concentrazione del metallo pari all'1,5 wt%. Le membrane preparate presentano due concentrazioni di metallo differenti, in particolare una maggiore dell'altra. In un caso la quantità di fase attiva è stata scelta pari all'1 wt% rispetto al peso del solo polimero, per cui considerando l'intera membrana (PAN+TiO₂) si è ottenuta una concentrazione di metallo pari allo 0,6 wt%. Nell'altro caso all'interno della membrana è stata inserita una quantità di catalizzatore in modo tale che, la concentrazione di metallo (Au) fosse del 1 wt% rispetto all'intera membrana (PAN+TiO₂).

Tabella 4.11 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF+0,6Au-33TiO₂ e PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂

Parametro	PAN 8% DMF+ 0,6Au-33TiO ₂	PAN 8% DMF+ 1,0Au-66TiO ₂
Voltaggio	20 kV	23
Flusso	0,8 mL/h	0,8 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm	20 cm
Temperatura	21 °C	21 °C
Umidità	37% RH	39% RH

La presenza di una fase metallica non crea problemi durante la filatura, le membrane così ottenute si presentano di colore viola, grazie alla presenza delle nanoparticelle di oro, e resistenti alle deformazioni meccaniche. L'aumento di carica all'interno della membrana genera però, problemi soprattutto nella struttura macroscopica della stessa. A causa della grande quantità ottenuta di materiale filato, le forze elettrostatiche che mantengono compatta la membrana vengono meno. Quello che accade è che il tessuto comincia ad esfoliarsi lungo i piani perpendicolari, ciò rende difficile soprattutto maneggiarla e spostarla, poiché si rischia di perdere molto prodotto. Questi problemi non erano stati osservati nel caso di membrane con un minor carico di inorganico, perché la quantità di materiale filato era notevolmente minore.

Vengono mostrate le immagini al microscopio ottico delle due membrane preparate.

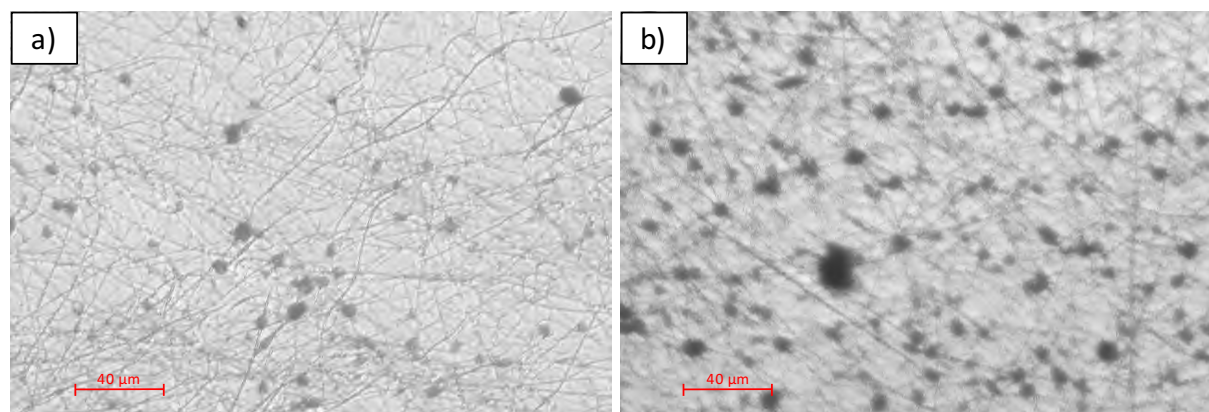


Figura 4.17 Immagini ottenute al microscopio ottico con ingrandimento 32x:
a) PAN 8% DMF+0,6Au-33TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂

Dalle due immagini in Figura 4.17 sono visibili degli agglomerati, probabilmente della stessa natura di quelli osservati precedentemente nelle due membrane caricate con TiO₂ (vedi Figura 4.12). Confrontando le due immagini si può notare che: aumentando la concentrazione di catalizzatore, aumenta anche il numero di agglomerati osservabili.

Vengono ora mostrati gli spettri IR delle due membrane caricate con il catalizzatore a base di oro, confrontate con i rispettivi campioni contenenti TiO_2 .

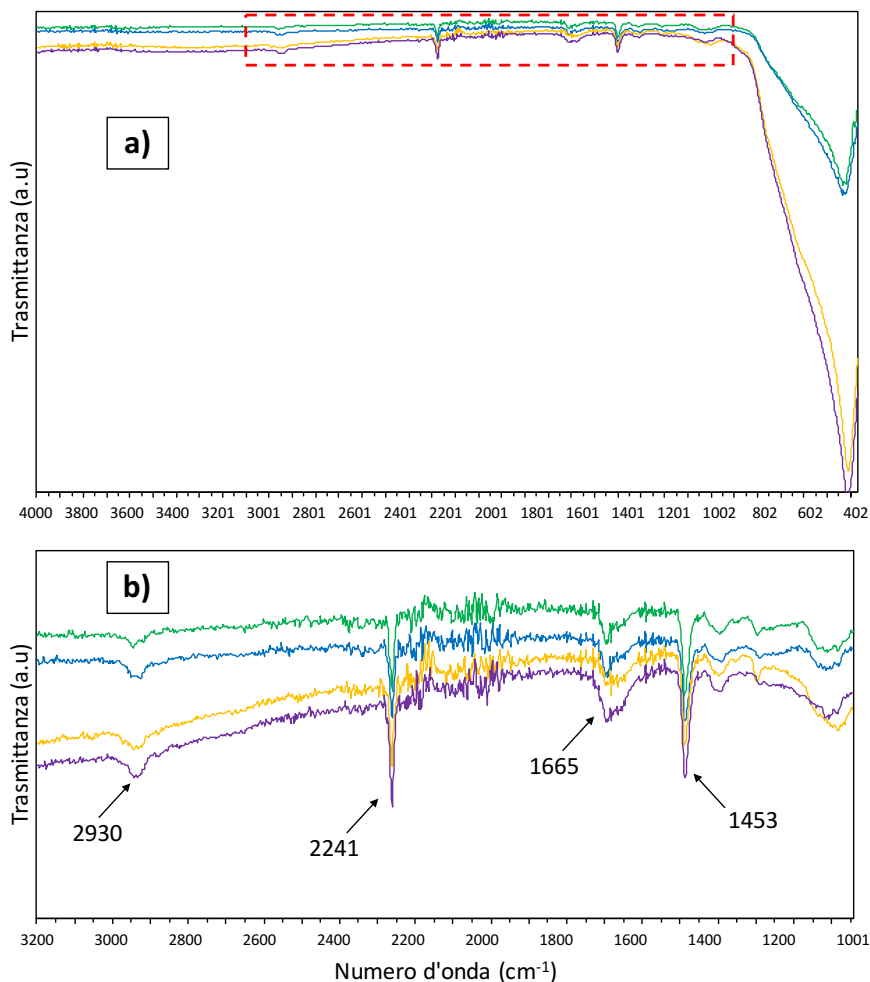


Figura 4.18 Spettro IR: — PAN 8% DMF+33TiO₂, — PAN 8% DMF+0,6Au-33TiO₂, — PAN 8% DMF+66TiO₂
 — PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂
a) Spettro completo membrana, **b)** ingrandimento area tratteggiata in rosso

Come si può osservare dalle immagini in [Figura 4.18](#), gli spettri caricati con le particelle metalliche risultano essere uguali ai rispettivi campioni con solo la TiO_2 . Sono perfettamente visibili i segnali caratteristici del Poliacrilonitrile, indice che l'inserimento di nanoparticelle metalliche non influenza la struttura polimerica.

Per confrontare la distribuzione del catalizzatore sulle superficie delle due membrane, sono state ottenute alcune micrografie SEM dei campioni.

In [Figura 4.19](#) si può notare come le particelle di catalizzatore siano localizzate lungo l'asse delle fibre polimeriche e quindi inglobate parzialmente all'interno delle stesse. Questo è particolarmente evidente per la membrana di 1,0Au, in cui la concentrazione di catalizzatore è maggiore, dove si notano particelle di piccole dimensioni (circa 500 nm) lungo la fibra e alcuni agglomerati di dimensioni maggiori (circa 5 micron).

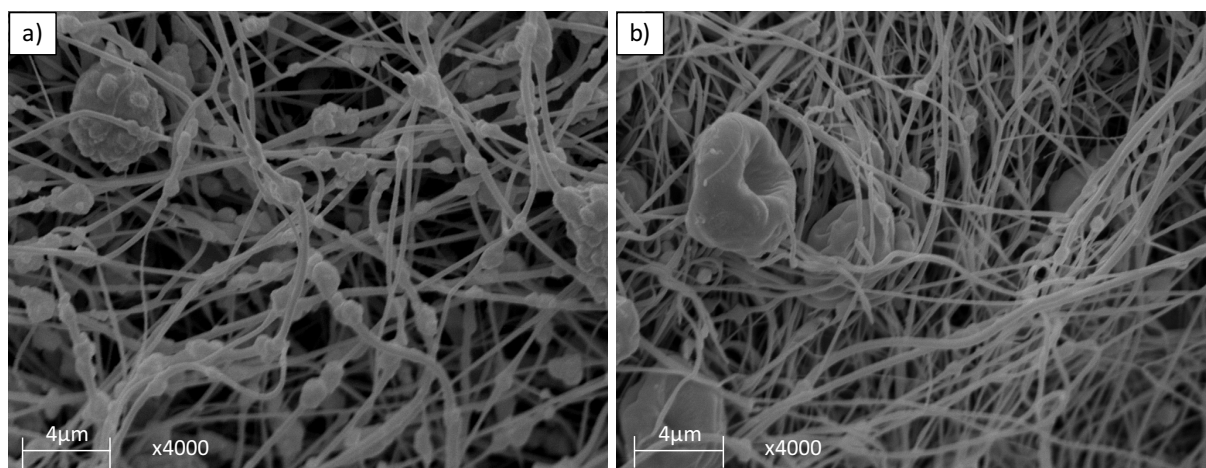


Figura 4.19 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂, b) PAN 8% DMF+0,6Au-33TiO₂

4.4.4 Effetto della tipologia di fase attiva

Le membrane catalitiche a base di Au, ottenute precedentemente, hanno mostrato che è possibile inserire una carica inorganica con una fase attiva metallica senza generare problemi durante la filatura. Il limite di questi catalizzatori è che non permettono elevate rese in FDCA²⁸, è stata quindi preparata una membrana con una differente fase attiva. Il catalizzatore inserito in questo caso è sempre in polvere, supportato su TiO₂ e presenta come fase attiva una lega Au/Pd in rapporto molare 6:1 rispettivamente. Precedenti studi⁶ hanno mostrato come questi catalizzatori permettano di ottenere rese in FDCA anche del 90%, maggiori quindi rispetto a quelli a base solo di Au, che sono pari a 6%. La concentrazione della fase attiva metallica dispersa sul supporto è pari a 1,5 wt%. La quantità di inorganico all'interno della membrana è pari al 66 wt%, ottenendo una concentrazione di metallo nelle fibre pari a 1,0 wt%.

Tabella 4.12 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂

Parametro	PAN 8% DMF+1,0Au ₆ Pd ₁ -TiO ₂
Voltaggio	23 kV
Flusso	1,2 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm
Temperatura	22 °C
Umidità	44% RH

La membrana è stata prodotta a partire da una sospensione di polvere di catalizzatore in DMF e PAN e utilizzando i parametri sperimentali elencati nella Tabella 4.12. Il campione così ottenuto si presenta di colore viola molto scuro, tendente al grigio, ciò è dovuto alla presenza di nanoparticelle di oro, che sono viola acceso, unite al Pd, che invece presenta uno spiccato colore grigio scuro. Come era già stato osservato nel caso di 1,0Au, a causa della grande quantità di materiale filato, sono insorti gli stessi problemi di esfoliazione delle membrane a causa delle forze elettrostatiche poco intense.

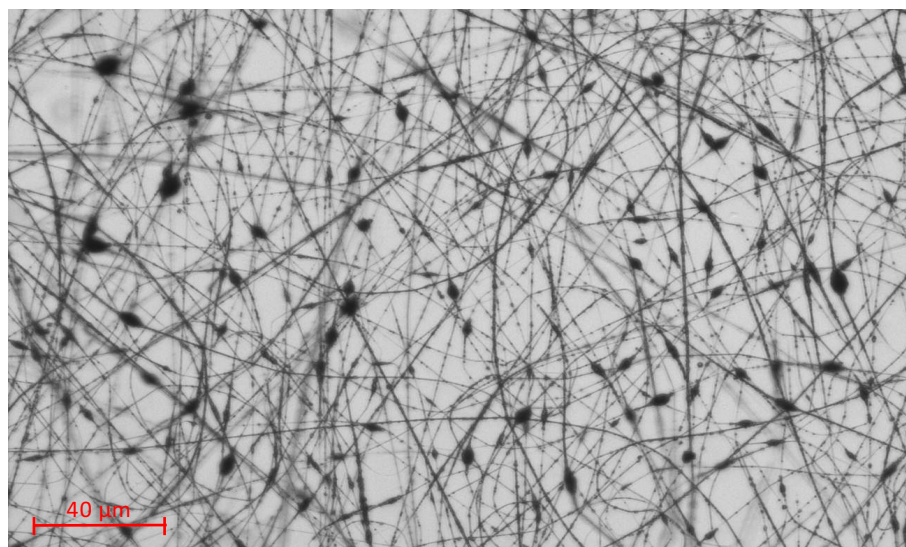


Figura 4.20 Immagini ottenute al microscopio ottico con ingrandimento 32x: PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂

In Figura 4.20 si riporta una micrografia delle fibre ottenute in microscopia ottica. Nell'immagine sono perfettamente visibili le fibre ottenute, si presentano continue e con degli agglomerati di diverse dimensioni, morfologicamente simili a quelli osservati nelle membrane precedentemente descritte.

È stata svolta un'analisi TGA sul campione, utilizzando le seguenti condizioni: riscaldamento di 10°C/min fino ad 800°C in aria.

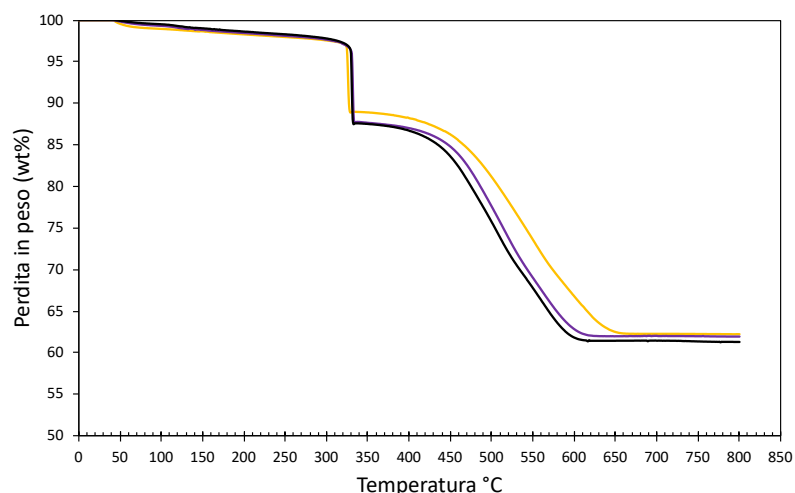


Figura 4.21 Termogramma TGA:

— $PAN\ 8\% DMF+66TiO_2$ — $PAN\ 8\% DMF+1,0Au-66TiO_2$ — $PAN\ 8\% DMF+1,0Au_6Pd_7-66TiO_2$

In [Figura 4.21](#) è possibile osservare il termogramma del campione di membrana AuPd, confrontata con il campione a maggior concentrazione di Au ed il termogramma di PAN 8%DMF+66TiO₂

È interessante notare che la presenza di catalizzatori metallici specifici per le reazioni di ossidazione, favorisce la reazione di combustione; ciò comporta una degradazione più veloce del polimero. Inoltre, si può osservare che la velocità di degradazione è leggermente più veloce se viene inserita una fase attiva di Au/Pd, rispetto al. semplice Au, ciò potrebbe essere legato alla maggior attività catalitica della lega per le reazioni di ossidazione, rispetto alla fase attiva monometallica. In [Figura 4.22](#) viene mostrato lo spettro IR del campione, confrontato con le membrane a base di oro e di solo TiO₂.

Anche in questo caso sono perfettamente visibili i segnali caratteristici del polimero, si può quindi affermare che, anche variando la fase attiva, non vi è una modificazione strutturale della membrana.

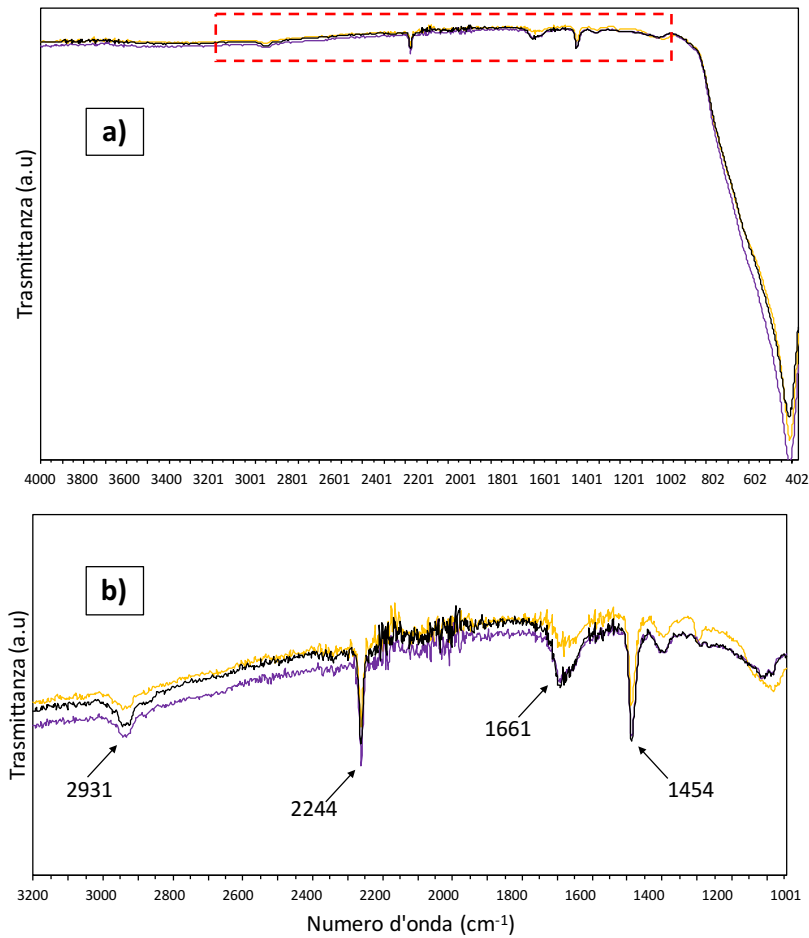


Figura 4.22 Spettro IR — PAN 8% DMF+66TiO₂, — PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂
 — PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂
 a) Spettro completo membrana, b) ingrandimento area tratteggiata in rosso

In Figura 4.23 vengono mostrate alcune immagini SEM dei campioni, in cui si possono notare molti rigonfiamenti lungo le fibre, di diametro pari a 5 micron, molto simili a quelli osservati per la membrana PAN8%DMF+1,0Au-66TiO₂.

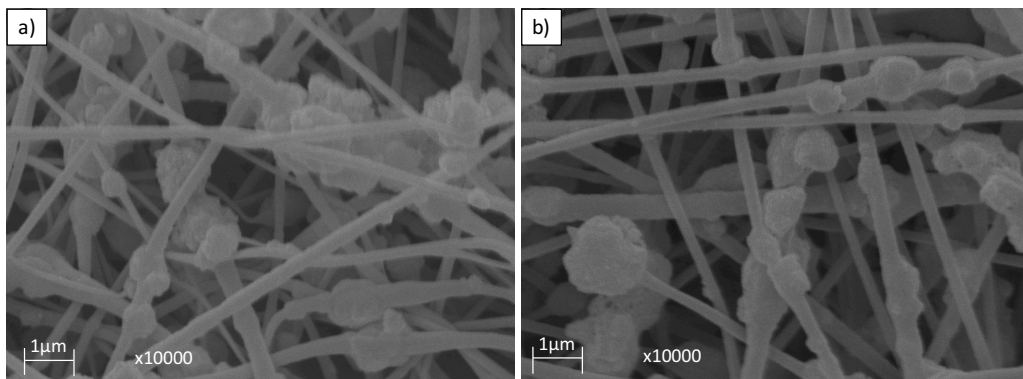
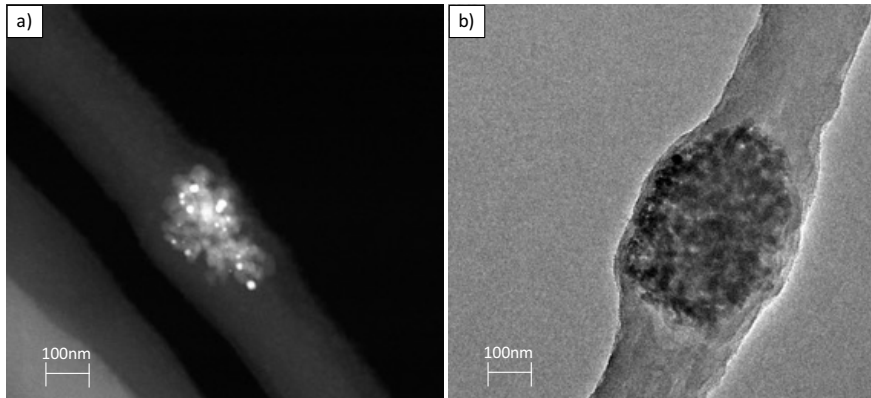


Figura 4.23 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂

In [Figura 4.24](#) vengono mostrate le immagini ottenute al microscopio a trasmissione elettronica TEM delle due membrane a base di Au ed AuPd. Come si può osservare, in entrambi i casi all'interno delle fibre polimeriche sono visibili agglomerati inorganici, riconducibili alla polvere di catalizzatore. Durante la filatura quindi, una parte non quantificabile di catalizzatore rimane intrappolato all'interno delle fibre e diventa così inaccessibile al substrato.



*Figura 4.24 Confronto immagini TEM:
a) PAN 8% DMF+1,0Au-66TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂*

4.4.5 Ottimizzazione della produzione di membrane catalitiche

Dalle varie immagini SEM delle membrane catalitiche è stato osservato che, in tutti i casi, le particelle di inorganico tendono ad aggregarsi in ammassi di dimensioni micrometriche. Ciò potrebbe: sia diminuire l'area superficiale e sia facilitare l'intrappolamento di tali agglomerati all'interno del tessuto, in entrambi i casi ciò si tradurrebbe in una diminuzione di attività catalitica. È stato quindi necessario pensare di modificare il modo di inserire la fase metallica.

Come primo approccio si è pensato di diminuire le dimensioni di tali particelle sonicando la soluzione da elettrofilare. È stata quindi prima preparata la sospensione di DMF + PAN + catalizzatore, in questo caso Au₆Pd₁, dopo di che, è stato utilizzato un bagno di sonicazione, due cicli, 5 minuti ciascuno. Dal confronto delle immagini SEM in [Figura 4.25](#), si può notare come, anche dopo la sonicazione siano presenti aggregati di grandi dimensioni. Dalle immagini SEM non è però possibile capire se la dispersione della fase inorganica all'interno delle fibre sia migliorata a seguito della sonicazione

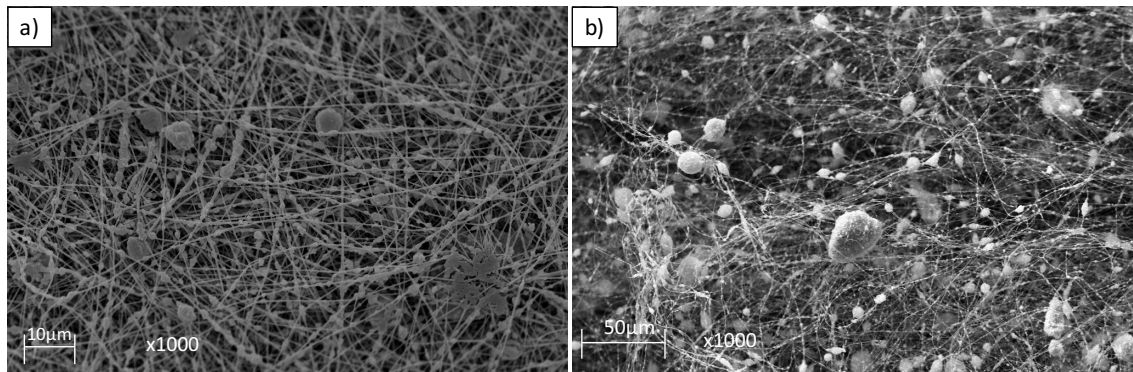


Figura 4.25 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-66TiO₂ sonicato

Prendendo in considerazione le caratteristiche elettrostatiche della membrana, è stato deciso di tentare un nuovo approccio. In particolare sono state preparate delle membrane tramite elettrofilatura, la fase attiva è stata fatta aderire poi mediante la tecnica della *Wetness Impregnation*. In virtù della polarizzazione indotta dall'ago sulla soluzione durante l'elettrofilatura, tutte le membrane ottenute mediante questa tecnica presentano una carica residua. Le due specie quindi, se messe in contatto dovrebbero attrarsi grazie a forze elettrostatiche, come quelle di Van der Waals. L'approccio ipotizzato prevede quindi di immergere completamente le membrane all'interno di un eccesso di sospensione contenente la fase metallica, le nanoparticelle dovrebbero quindi essere adsorbite sulla superficie polimerica per attrazione elettrostatica. Risulta necessario utilizzare una tecnica che permetta di determinare la diminuzione di metallo nella sospensione utilizzata. Inizialmente si era pensato di utilizzare la tecnica dell'XRF, ma durante la calibrazione dello strumento mediante soluzioni standard si è osservato che i raggi-X favorivano la riduzione ad oro metallico, pertanto non è stato possibile utilizzare tale tecnica. Si è deciso quindi di utilizzare l'assorbimento atomico ICP, che non genera problematiche simili e possiede una maggiore sensibilità strumentale.

Sono state utilizzate due membrane per testare questo tipo di impregnazione. Una formata solo da PAN ed una composta da PAN+TiO₂. Si è deciso di mantenere una carica inorganica all'interno poiché, un aumento di area superficiale (vedi [Tabella 4.16](#)), potrebbe favorire l'adesione di una quantità maggiore di fase attiva. Per entrambe le membrane è stata utilizzata la medesima tecnica di impregnazione, che viene descritta qui di seguito.

Il campione è stato immerso all'interno di un volume noto di sospensione nanoparticellare Au_6Pd_1 contenuto in una Petri, a concentrazione nota dei due metalli. Dopo circa un'ora la membrana è stata capovolta per favorire l'impregnazione, attesa un'altra ora è stata rimossa ed adagiata su di un vetro da orologio; la sospensione in eccesso è stata allontanata con della carta assorbente, dopo di che il campione è stato inserito in stufa ad $80^\circ C$ per 10 min, nel mentre è stato prelevato 1mL per l'analisi ICP. Questi passaggi sono stati compiuti per altre due volte con le stesse modalità, alla fine però la membrana è stata messa ad essiccare *overnight* sotto cappa, senza l'ausilio del forno. Il campione composto solo da PAN impregnato è stato successivamente calcinato a $300^\circ C$ per 3h per far in modo che le nanoparticelle rimanessero adese sulla superficie e non si allontanassero a causa delle condizioni di reazione. Ciò si è reso necessario, perché è stato osservato che una semplice goccia sulla superficie della membrana era sufficiente per rimuovere le particelle adese. Nel caso del tessuto con all'interno la TiO_2 , questo comportamento non è stato riscontrato, per cui non si è effettuata alcuna calcinazione.

Per favorire la liberazione dei siti attivi, probabilmente resi inaccessibili dalla presenza delle catene polimeriche, sono stati effettuati dei trattamenti termici. Il Poliacrilonitrile presenta una temperatura di transizione vetrosa attorno ai $120^\circ C$, inoltre è un polimero che non presenta una temperatura di fusione, perché prima tende a ciclizzare, intorno a $300^\circ C$. I trattamenti sono stati condotti in aria, il primo ad una temperatura di $120^\circ C$, in questo modo, trovandosi sopra la T_g , le catene di PAN risultano più mobili senza subire modificazioni strutturali. Il secondo trattamento consiste in una calcinazione a $300^\circ C$ per 3 h, in questo modo si può determinare se una modificazione strutturale, dovuta alla ciclizzazione del PAN, può portare migliorie nell'attività catalitica.

4.4.6 Preparazione di membrane caricate con cluster di Pt

Da precedenti studi era stato osservato che anche catalizzatori a base di nanoparticelle di Pt risultano molto attivi nell'ossidazione selettiva del HMF. In particolare questa fase attiva viene preparata a partire da cluster carbonilici $[PPh_4]_2[Pt_{12}(CO)_{24}]$ (Pt-12), i quali a contatto con l'aria tendono a rompersi e rilasciare il Pt contenuto sotto forma di particelle con un diametro ben preciso, ottimale per l'ambito catalitico in questione.

Un vantaggio molto importante di questi cluster è che risultano solubili in solventi polari come ad esempio la Dimetilformamide, utilizzata proprio per solubilizzare il PAN.

Questo permette quindi di preparare direttamente una soluzione per la filatura composta da PAN, DMF ed i cluster carbonilici a base di Pt, senza l'ausilio di un supporto inorganico come la TiO₂. In questo modo è possibile ottenere membrane con una carica metallica maggiore, senza inserire quantità elevate di inorganico.

Sono state preparate tre membrane catalitiche con differente concentrazione metallica, in particolare: 2,5 wt%, 5,0 wt% e 10 wt%.

Tabella 4.13 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF+2,5Pt, PAN 8% DMF+5,0Pt e PAN 8% DMF+10Pt

Parametro	PAN 8% DMF+ 2,5Pt	PAN 8% DMF+ 5,0Pt	PAN 8% DMF+ 10Pt
Voltaggio	23 kV	22 kV	22 kV
Flusso	1,2 mL/h	0,85 mL/h	0,55 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm	20 cm	20 cm
Temperatura	25 °C	24,5 °C	25 °C
Umidità	42% RH	40% RH	37% RH

Le membrane ottenute si presentano di colore verde acceso, dovuto alla presenza del Pt, sono molto delicate e facilmente danneggiabili. Non avendo inserito grandi quantità di inorganico, al contrario delle membrane caricate, non si sono osservati problemi di esfoliazione delle membrane; le forze elettrostatiche delle catene polimeriche sono risultate sufficienti per mantenere compatti i campioni.

È stata effettuata un'analisi TGA sulle precedenti membrane a base di Platino.

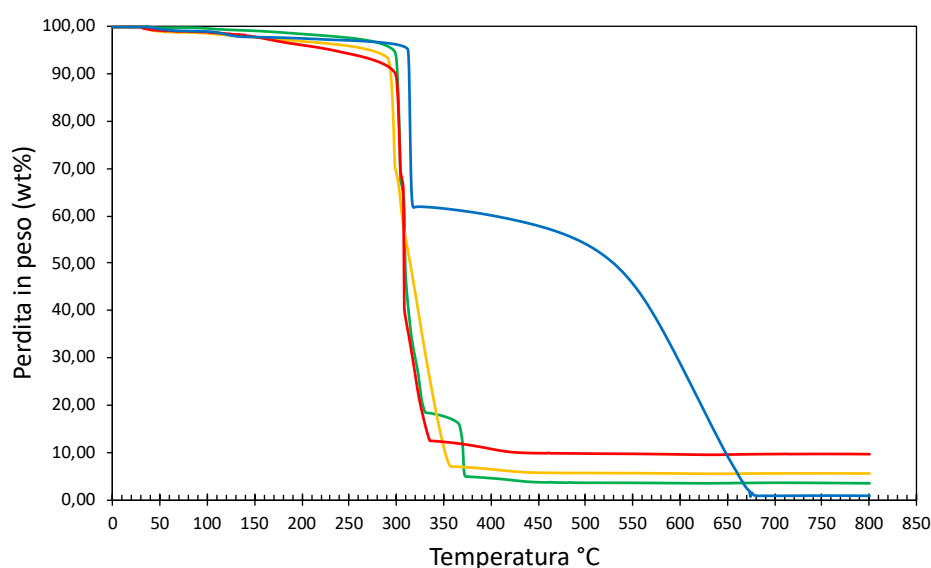


Figura 4.26 Termogramma TGA:

— PAN 8% DMF, — PAN 8% DMF+2,5Pt, — PAN 8% DMF+5,0Pt, — PAN 8% DMF+10Pt

Il comportamento termico delle membrane a base di Pt è molto differente rispetto a quella osservata nei casi precedenti. Come si può osservare dalla [Figura 4.21](#), la degradazione non avviene lenamente nel tempo, come accadeva invece per le membrane di solo Poliacrilonitrile, ma è estremamente veloce. A seguito della ciclizzazione, quindi a circa 300°C, avviene l'allontanamento dell' NH_3 e del $\text{HCN}^{50,51}$. La presenza del Pt, ottimo catalizzatore per ossidazioni, favorisce di molto la degradazione del polimero rispetto alle due precedenti fasi attive. Il PAN tende infatti a degradare quasi completamente già a circa 350°C, ciò differisce molto da quanto precedentemente osservato nel caso delle membrane con Au o Au/Pd ([Figura 4.21](#)). Solo nel caso della membrana PAN+2,5Pt si osserva una seconda diminuzione di peso a circa 370°C. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la bassa concentrazione del metallo, favorisce la degradazione anticipata solo di una parte del polimero, la restante frazione di PAN subisce quindi la normale degradazione termica a più alte temperature.

In [Figura 4.27](#) viene mostrato lo spettro IR di una membrana catalitica, avente concentrazione di fase attiva pari al 2,5 wt%.

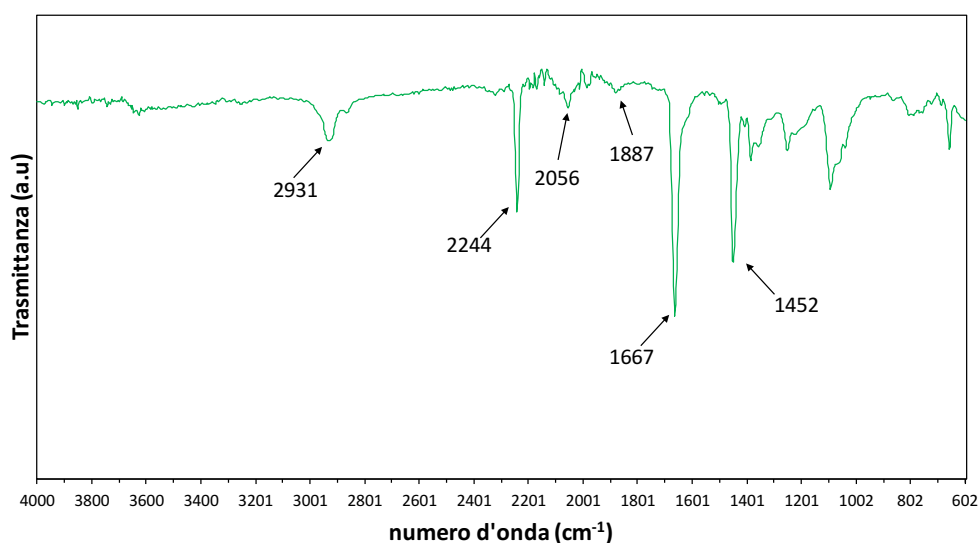


Figura 4.27 Spettro IR PAN 8% DMF+2,5Pt

Come in ogni membrana di PAN sono perfettamente osservabili i segnali caratteristici del polimero: *stretching* e *bending* dei C–H della catena polimerica rispettivamente a 2931 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} , il segnale dello *stretching* del triplo legame C≡N del gruppo ciano a 2244 cm^{-1} . Inoltre si può osservare il segnale dello *stretching* del carbonile ammidico a 1667 cm^{-1} , dovuto ai residui di DMF.

Oltre a questi segnali ne sono visibili altri due dovuti alla presenza dei cluster carbonilici: a 1887 cm^{-1} si può identificare lo *stretching* dei C=O terminali dei cluster, mentre il segnale a “tridente” visibile a circa 2056 cm^{-1} rappresenta lo *stretching* dei carbonili a ponte dei cluster, che si formano quando il carbonio è legato contemporaneamente a più atomi di Pt.

La presenza di questi ultimi due segnali indica che durante la filatura della membrana i cluster non si sono rotti, il Pt è quindi rimasto all'interno e non si è ridotto completamente. Sarebbe quindi necessario cercare di attivare i siti catalitici, ad esempio svolgendo una riduzione in H_2 dell'intera membrana per ottenere Pt metallico

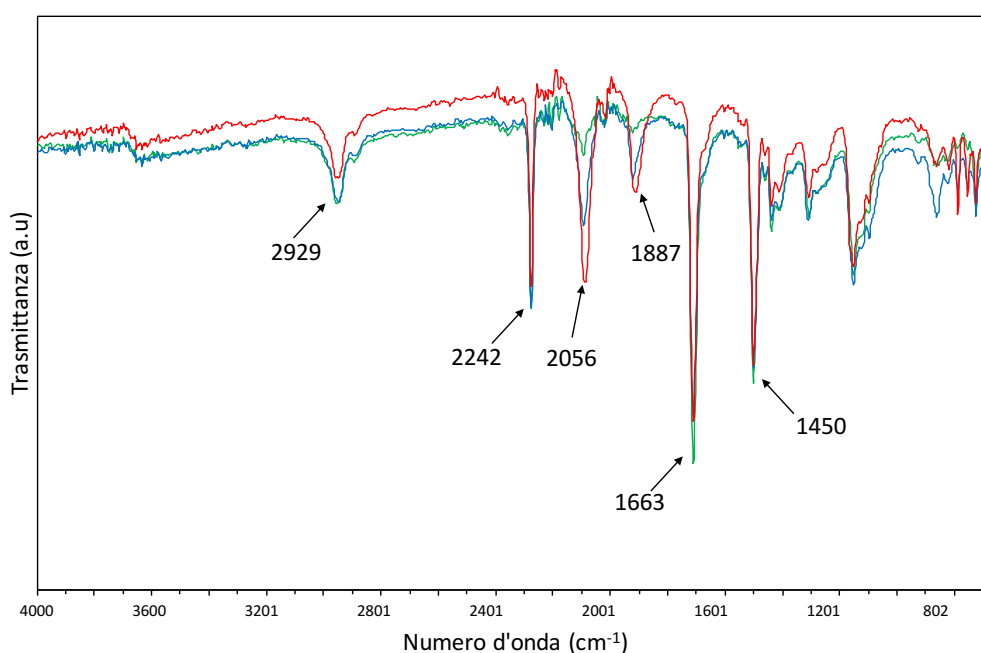


Figura 4.28 Spettro IR: — PAN 8% DMF+2,5Pt, — PAN 8% DMF+5,0Pt, — PAN 8% DMF+10Pt

In Figura 4.28 viene mostrato il confronto tra gli IR delle tre membrane catalitiche a base di platino. Il polimero non ha subito variazioni strutturali, sono infatti presenti i segnali caratteristici del PAN. Anche i cluster non sembrano essersi decomposti nelle tre membrane, infatti i segnali dei carbonili sono perfettamente visibili a circa 2056 cm^{-1} e 1880 cm^{-1} . L'intensità di tali segnali aumenta all'aumentare della concentrazione di Pt.

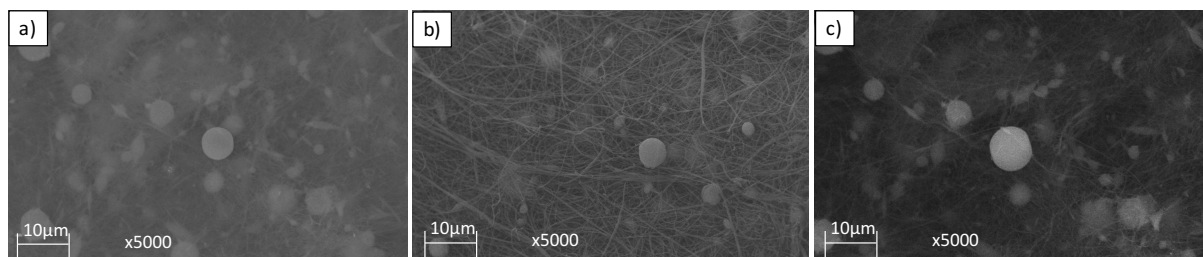


Figura 4.29 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF+2,5Pt, b) PAN 8% DMF+5,0Pt, c) PAN 8% DMF+10Pt

In Figura 4.29 vengono mostrate le immagini SEM delle tre membrane preparate precedentemente. Nonostante non sia presente una carica inorganica nella soluzione da elettrofilare, a parte i cluster carbonilici, nei tre casi sono presenti degli agglomerati perfettamente tondi. È stata quindi svolta un'analisi EDS sui campioni, in modo tale da determinarne la natura, che sia essa polimerica od inorganica. In Tabella 4.14 vengono mostrati i risultati ottenuti.

Tabella 4.14 Analisi EDS PAN 8% DMF+2,5Pt

Elemento	Peso (wt%)
C	91,5
O	6
Pt	2,5

Dai risultati dell'analisi EDS risulta che questi agglomerati sono composti da una quantità elevata di carbonio, ovvero polimero. Vi è comunque una piccola percentuale di particelle metalliche di Pt.

In Figura 4.30 vengono mostrate le immagini TEM delle tre membrane a base di Pt, prima di qualsiasi trattamento. Si può osservare perfettamente l'aumento di concentrazione e distribuzione di Pt nelle fibre, inoltre la distribuzione del metallo risulta omogeneamente distribuita all'interno della fibra.

È stato tentato anche un altro approccio nella preparazione delle membrane catalitiche a base di Pt. In particolare sono stati preparati alcuni campioni contenenti una carica inorganica, ovvero TiO_2 , con una concentrazione pari al 66 wt%, la quantità di metallo è stata mantenuta costante e pari a 2,5 wt%. Si è deciso di tentare anche questa strada, perché il biossido di titanio favorisce l'aumento dell'area superficiale (vedi Tabella 4.16) della membrana e ciò potrebbe migliorare l'attività del catalizzatore stesso.

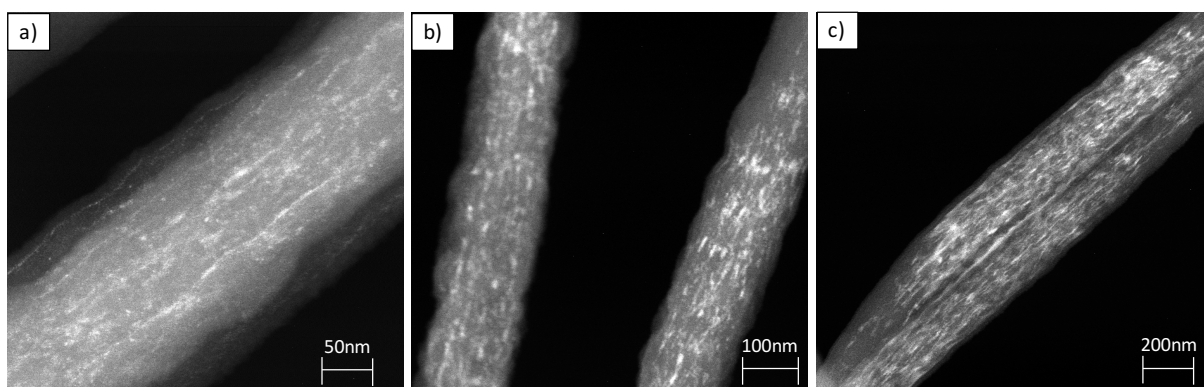


Figura 4.30 Confronto immagini TEM:
 a) PAN 8% DMF+2,5Pt, b) PAN 8% DMF+5,0Pt, c) PAN 8% DMF+10Pt

Per preparare questi tessuti la TiO_2 è stata direttamente aggiunta all'interno dello *schlank* in cui viene preparata la soluzione di PAN, DMF e Cluster e la sospensione risultante è stata elettrofilata utilizzando le condizioni sperimentali riportate in Tabella 4.15.

Tabella 4.15 Parametri strumentali ed ambientali utilizzati per l'elettrofilatura di PAN 8% DMF+2,5Pt, PAN 8% DMF+2,5Pt- TiO_2

Parametro	PAN 8% DMF+ 2,5Pt- TiO_2
Voltaggio	20
Flusso	1,2 mL/h
Distanza ago-collettore	20 cm
Temperatura	25 °C
Umidità	50% RH

Anche in questo caso è stata ottenuta una membrana di colore verde, più chiara rispetto a quella senza carica inorganica, ciò è probabilmente dovuto alla presenza di una gran quantità di TiO_2 , che è di colore bianco. Come nelle membrane contenenti il 66 wt% di inorganico, si sono osservati problemi di esfoliazione, che si traducono nella perdita di campione, quando viene staccato dal collettore metallico al termine del processo di filatura.

In Figura 4.31 è possibile osservare il termogramma delle membrane a base di cluster di Pt, in un caso viene presa in considerazione la membrana con la carica inorganica, nell'altro si può osservare l'andamento della membrana priva di tale carica.

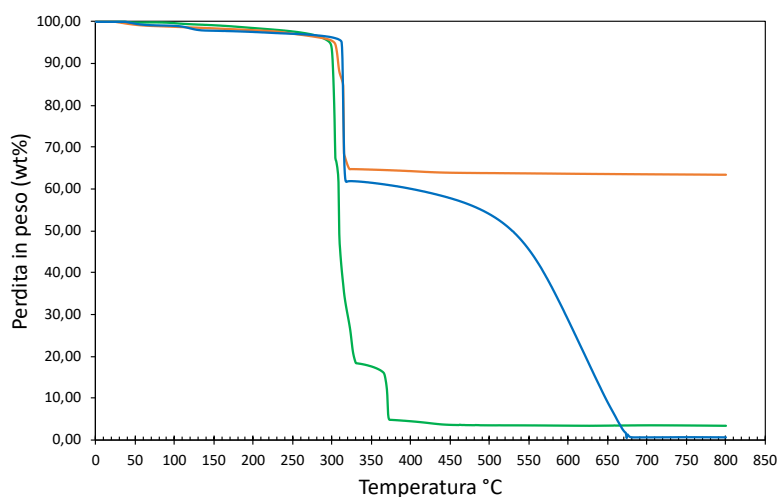


Figura 4.31 Termogramma TGA:

— PAN 8% DMF, — PAN 8% DMF+2,5Pt, — PAN 8% DMF+2,5Pt-66TiO₂

Anche inserendo la TiO₂ si assiste ad un aumento della velocità di degradazione, il polimero viene consumato quasi totalmente già a circa 350°C, grazie alla presenza del Pt. In [Figura 4.32](#) viene mostrato il confronto tra gli spettri IR delle membrane di PAN rispettivamente con all'interno solo il Pt ed il Pt+TiO₂. Come era già stato osservato per le precedenti membrane catalitiche, l'inserimento di una carica inorganica non va ad influenzare la struttura polimerica. Si nota subito come il segnale a circa 1667 cm⁻¹, riferito alla DMF residua, sia molto meno intenso; dimostrando che le condizioni utilizzate per l'ottenimento di questa membrana, permettono un miglior allontanamento del solvente durante l'elettrofilatura. La presenza dei segnali a 2054 cm⁻¹ ed a 1880 cm⁻¹, indica che, anche in questo caso, i cluster carbonilici non hanno subito degradazione durante la formazione della membrana.

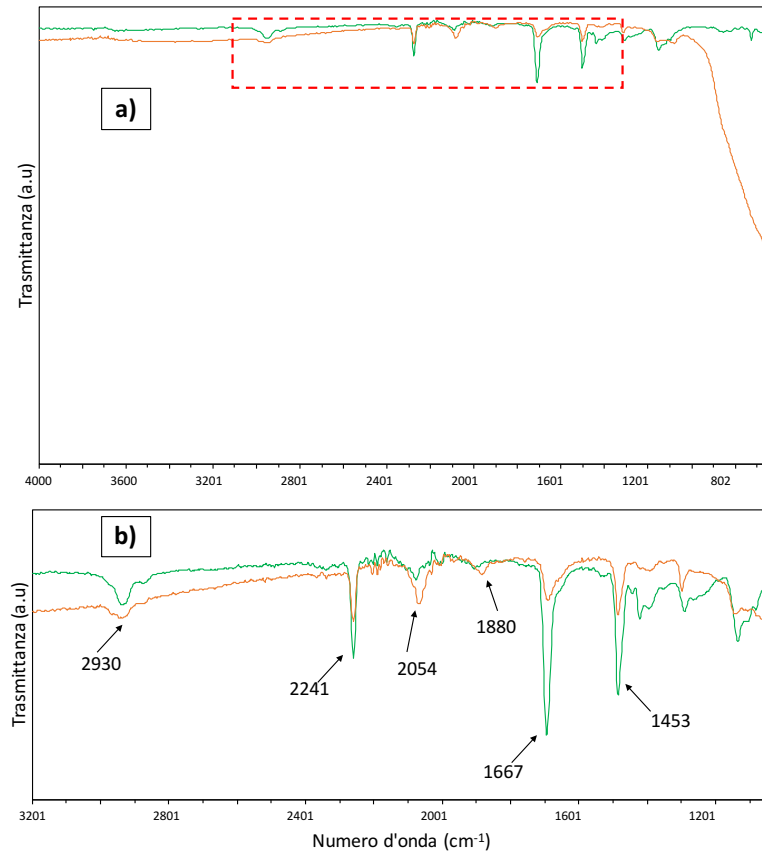


Figura 4.32 Spettro IR: — PAN 8% DMF+2,5Pt, — PAN 8% DMF+2,5Pt-TiO₂
a) Spettro completo membrana, **b)** ingrandimento area tratteggiata in rosso

Come si può osservare in [Figura 4.33](#) inserendo una carica inorganica nella membrana con i cluster a base di Pt ([Figura 4.33b](#)), non si ottengono più agglomerati perfettamente sferici, come invece si era osservato nel caso del campione con solo i cluster ([Figura 4.33a](#)).

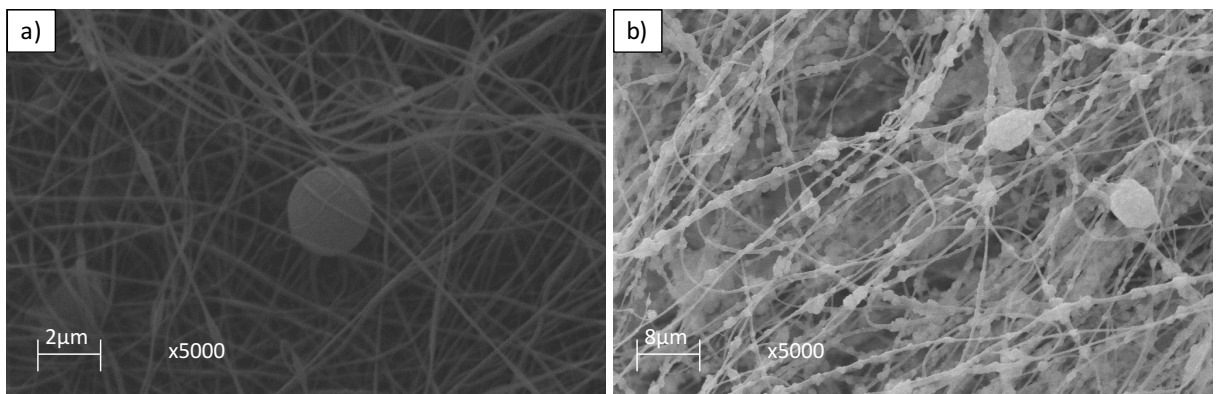


Figura 4.33 Immagini SEM: a) PAN 8% DMF+2,5Pt, b) PAN 8% DMF+2,5Pt-TiO₂

Di seguito viene riproposta una tabella in cui sono state elencate tutte le membrane preparate, per ognuna delle quali viene indicata la composizione e l'area superficiale.

In alcuni casi non è stato possibile effettuare la misurazione, poiché la massima quantità di membrana ottenibile dopo l'elettrofilatura era inferiore al limite di rivelabilità dello strumento.

*Tabella 4.16 Membrane preparate con relativa composizione ed area superficiale specifica. Con * vengono indicate le membrane catalitiche preparate tramite Wetness Impregnation.*

Campioni	TiO ₂ (wt%)	PAN (wt%)	Metal (wt%)	Au (wt%)	Pd (wt%)	Pt (wt%)	Area superficiale specifica (m ² /g)
PAN 8% DMF	-	100	-	-	-	-	11
PAN 8% DMF + 33TiO ₂	34	66	-	-	-	-	48
PAN 8% DMF + 66TiO ₂	66	34	-	-	-	-	48
PAN 8% DMF + 0,6Au-33TiO ₂	33,4	66	0,6	0,6	-	-	-
PAN 8% DMF + 1,0Au-66TiO ₂	66	33	1	1	-	-	-
PAN 8% DMF + 1,0Au ₆ Pd ₁ -TiO ₂	66	33	1	0,91	0,09	-	46
PAN 8% DMF+Au ₆ Pd ₁ (WI)	-	-	-	-	-	-	-
PAN 8% DMF+Au ₆ Pd ₁ -TiO ₂ (WI)	66	33	-	-	-	-	-
PAN 8% DMF + 2,5Pt	-	97,5	2,5	-	-	2,5	-
PAN 8% DMF + 2,5Pt-66TiO ₂	64,75	32,75	2,5	-	-	2,5	54
PAN 8% DMF + 5,0Pt	-	95	5	-	-	5	-
PAN 8% DMF + 10Pt	-	90	10	-	-	10	-

Fino a questo punto sono state discusse le scelte e le problematiche, che hanno portato alla preparazione di tutte le membrane polimeriche descritte in questo paragrafo. Di seguito vengono invece mostrati i risultati dei vari test catalitici compiuti sui campioni di tessuto.

4.5 Test catalitici

Le prove di reattività dei diversi catalizzatori e membrane catalitiche sono state effettuate mediante un'autoclave, ovvero un reattore *batch* che permette un ottimo controllo su pressione e temperatura. Da precedenti studi⁶ è stato dimostrato che per i catalizzatori in polvere sia di Au che di Au/Pd le condizioni che permettono rese in FDCA più elevate sono: 70°C, 10 bar, 4h e 600 rpm; per cui sono stati utilizzati questi parametri anche con le membrane.

Inizialmente sono stati svolti dei test sfruttando il catalizzatore a base di solo Au per scegliere la concentrazione migliore di reagente (HMF) da utilizzare. Sono state svolte delle prove per il bianco, in modo da valutare se le membrane con il solo Pan oppure quelle caricate con TiO₂ avessero una reattività. Lo stesso catalizzatore è stato poi utilizzato per verificare come la quantità di fase attiva nelle membrane influenza l'attività delle stesse. Per le prove di reattività delle membrane è stato utilizzato il catalizzatore a base di Au/Pd, perché presenta rese maggiori in FDCA rispetto al monometallico Au, come verrà mostrato più avanti⁶.

Per scegliere le condizioni migliori per svolgere test catalitici con le membrane sono stati effettuati *trend* di temperatura, pressione e tempo. Inoltre le membrane sono state trattate in modo differente, ad esempio essiccate in aria, per determinare se ciò possa incidere in modo positivo sull'attività. Infine sono stati mostrati i risultati dei test catalitici delle membrane a base di Pt.

4.5.1 Andamento della reattività in funzione della concentrazione di HMF

I primi test catalitici sono stati effettuati per valutare la concentrazione minima di HMF da utilizzare, sufficiente per ottenere una conversione del 100%. Se la quantità di reagente è troppo bassa, si potrebbero avere problemi di diffusione del substrato nei siti attivi, e ciò si tradurrà in una bassa conversione; allo stesso tempo utilizzare una quantità di reagente superiore a quella necessaria sarà causa di sprechi di HMF ed anche di catalizzatore.

In [Figura 4.34](#) vengono mostrati i risultati ottenuti.

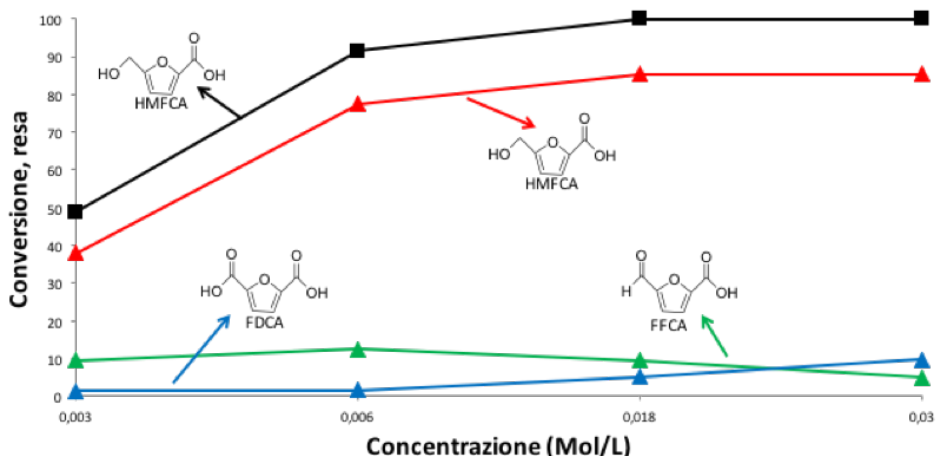


Figura 4.34 Effetto della concentrazione di HMF su conversione e rese per il catalizzatore in polvere 1,5Au

Come si può osservare, utilizzando concentrazioni di substrato molto basse (0,003 M) la conversione difficilmente supera il 50%. Ciò è dovuto probabilmente al fatto che vige regime diffusivo, ovvero la velocità della reazione dipende non dall'attività del catalizzatore, bensì dalla difficoltà del reagente nel raggiungere i siti attivi. Aumentando la concentrazione si nota che la conversione del HMF aumenta, poiché è molto più probabile che le molecole raggiungano il catalizzatore. La conversione unitaria viene raggiunta per una concentrazione di 0,018 M e si nota che, anche aumentandola non si hanno grosse differenze. Questo valore risulta così il miglior compromesso tra massima conversione e minima quantità di HMF, per tutte le prove di reattività con le membrane è stata mantenuta questa concentrazione.

4.5.2 Prove di bianco: PAN e PAN + TiO₂

L'attività di un catalizzatore è generalmente legata alla sua fase attiva, talvolta però il supporto può possedere lui stesso un'attività catalitica, è quindi importante verificare questa eventualità. Per differenziare le due attività è necessario svolgere un test catalitico utilizzando il solo supporto. In questo caso è necessario prendere in considerazione l'attività sia del solo Poliacrilonitrile, che della membrana di PAN e biossido di titanio. Come è stato descritto precedentemente sono state preparate due membrane di PAN e TiO₂ a diversa carica di inorganico. I test del bianco sono stati compiuti solo sulla membrana contenente la maggior quantità di inorganico, sia perché tutte le prove catalitiche svolte successivamente presentano la carica massima di TiO₂ e metallo, sia

perché, se non è presente un'attività con la maggiore quantità di inorganico, allora non si osserverà nulla neanche considerando una concentrazione di TiO_2 inferiore.

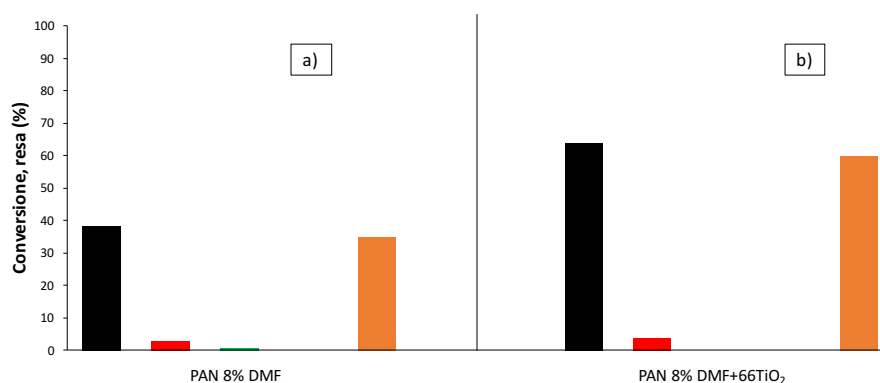


Figura 4.35 Risultati prove di reattività: **a)** PAN 8% DMF, **b)** PAN 8% DMF-66TiO₂
■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

In [Figura 4.35](#) vengono mostrati i risultati delle analisi ottenute tramite HPLC della soluzione acquosa dopo reazione. Come era stato ipotizzato, in entrambi i casi, le membrane non sono risultate attive per la reazione di ossidazione. La conversione è sempre molto bassa e l'HMF convertito ha subito una totale degradazione, come è possibile osservare dalle colonne raffiguranti la perdita al carbonio. La resa molto bassa in HMFCa potrebbe essere legata all'errore analitico delle misurazioni, ma potrebbe anche indicare l'avvenimento di un'ossidazione in assenza di catalizzatore, ciò spiegherebbe la presenza molto limitata del suddetto prodotto.

Sono state effettuate analisi TGA per verificare un'eventuale modificazione della membrana a causa delle condizioni di reazione.

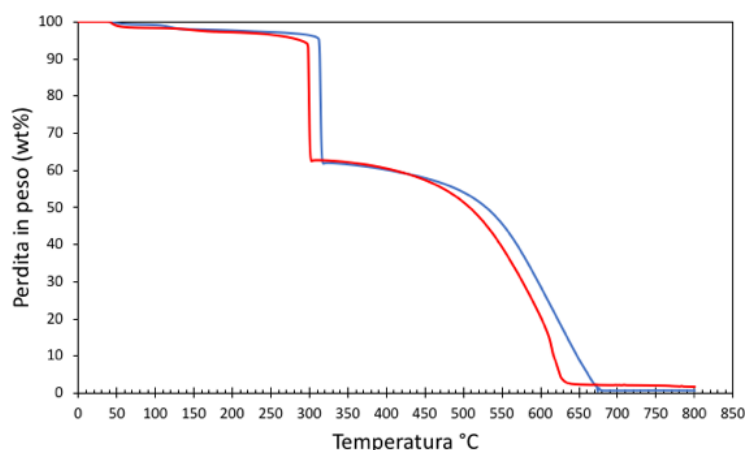


Figura 4.36 Confronto termogrammi PAN 8% DMF prima e dopo reazione:
 — PAN 8% DMF prima reazione, — PAN 8% DMF dopo reazione

In Figura 4.36 viene mostrato il confronto tra le TGA della membrana formata solo da polimero sia prima (curva blu) che dopo (curva rossa) la reazione. I due andamenti risultano essere molto simili, si può pertanto concludere che non vi siano state modificazioni strutturali durante la reazione di ossidazione.

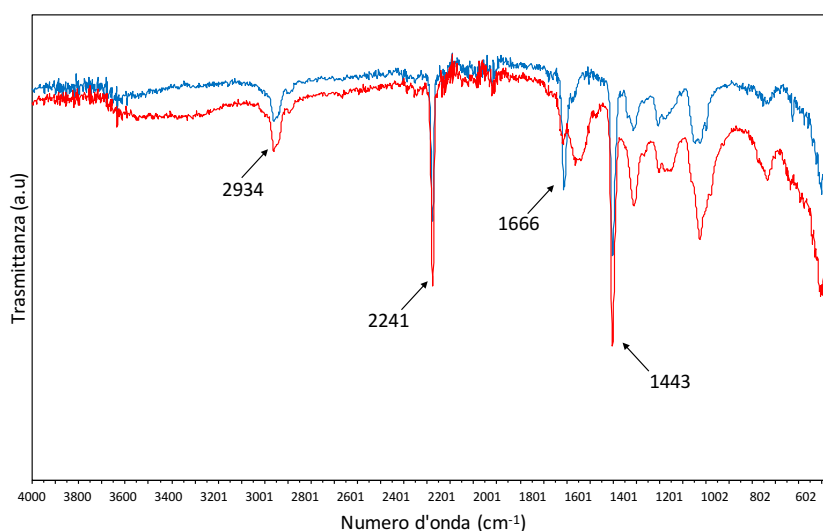


Figura 4.37 Confronto spettri IR PAN: — PAN 8% DMF prima reazione, — PAN 8% DMF dopo reazione

In Figura 4.37 vengono mostrati i confronti tra gli spettri IR della membrana a base di PAN prima e dopo la reazione. Come si può osservare, le condizioni di temperatura, pressione ed agitazione in autoclave non hanno modificato la struttura del campione. Sono infatti perfettamente visibili tutti i segnali caratteristici del Poliacrilonitrile. L'unico picco che ha subito una variazione è quello legato allo *stretching* del carbonile ammidico

derivante dalla presenza di solvente residuo; ciò può indicare che durante la reazione le fibre di PAN hanno rilasciato in soluzione la DMF residua dal processo di elettrofilatura.

4.5.3 Prove reattività membrane catalitiche a base di Au ed Au/Pd

Sono stati svolti dei test catalitici sulle due membrane a base di Au, per verificare come la diversa carica di inorganico potesse influenzare l'attività del catalizzatore. Il campione polimerico è stato diviso in piccoli pezzi ed inserito all'interno dell'autoclave. Le condizioni di reazione sono: 70°C, 4h, 10 bar di O₂ e 600 rpm di agitazione. La concentrazione di HMF è stata mantenuta a 0,018 M, valore ottenuto precedentemente dall'ottimizzazione.

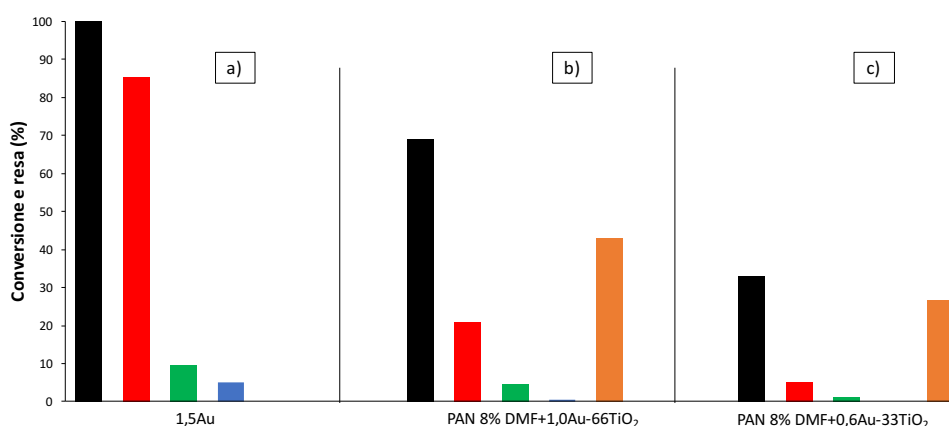


Figura 4.38 Risultati prove di reattività trend della quantità di fase attiva nella membrana, **a)** 1,5Au-TiO₂ in polvere, **b)** PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂, **c)** PAN 8% DMF+0,6Au-TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCFA, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

In [Figura 4.38](#) vengono mostrati i risultati ottenuti nelle diverse prove catalitiche. In nero è indicata la conversione dell'HMF, in arancione viene indicato il *Carbon loss*, ovvero la perdita di carbonio dovuta all'HMF non reagito che ha subito degradazione, le altre colonne rappresentano le rese dei diversi prodotti. Confrontando i risultati ottenuti nei vari test, si nota come la presenza del polimero peggiori notevolmente l'attività catalitica in entrambi i casi. Non viene mai raggiunta una conversione unitaria ed inoltre, la maggior parte di HMF convertito tende a degradare, come è possibile notare delle colonne indicanti il *Carbon loss*. Questo comportamento potrebbe derivare da una potenziale inaccessibilità dei siti attivi, teorizzata precedentemente osservando le immagini SEM delle membrane, oppure dalla presenza di un regime diffusivo. La

velocità della reazione non sarà più legata all'attività del catalizzatore, ma bensì alla velocità di diffusione del substrato, che può essere sia l'HMF sia anche l'O₂, all'interno delle fibre di PAN in cui è inglobato il catalizzatore.

Viene ora mostrato il confronto tra i termogrammi ottenuti per il catalizzatore PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂ prima (curva blu) e dopo (curva rossa) la reazione di ossidazione.

L'analisi è stata effettuata in modo da determinare un'eventuale modifica strutturale a seguito della reazione di ossidazione. In entrambe le curve il residuo in peso è di circa il 60%, ciò permette di affermare che durante la reazione non è avvenuto alcun *leaching* della carica inorganica. Si nota subito come la degradazione del PAN, nel caso del campione dopo la reazione, avvenga in tempi molto più brevi rispetto alla membrana che non ha effettuato reazione. Probabilmente il motivo di questo comportamento risiede nell'aumento di siti attivi: le condizioni di reazione infatti potrebbero essere sufficienti a liberare quelle nanoparticelle d'oro, precedentemente rese inaccessibili dalla sovrapposizione delle catene polimeriche. Dato che l'oro è un catalizzatore molto attivo nelle reazioni di ossidazione, liberando un maggior numero di siti attivi, viene favorita la degradazione del polimero.

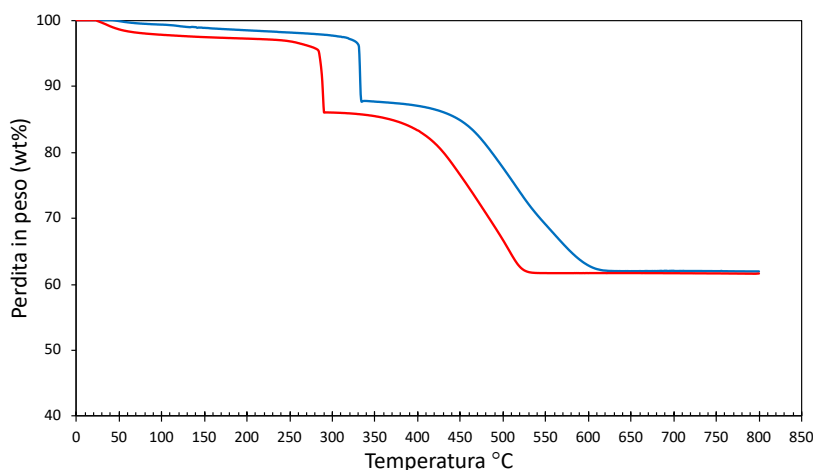


Figura 4.39 Confronto termogrammi PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂ prima e dopo reazione:
— PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂ prima reazione, — PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂ dopo reazione

In Figura 4.40 viene mostrato il confronto tra gli spettri IR delle due membrane a base di Au, prima e dopo la reazione in autoclave. Come nei casi precedenti non vi sono state modificazioni strutturali, perché sono perfettamente visibili i segnali caratteristici del PAN.

Nel caso del campione 0,6Au, si può notare che il segnale della presenza del ossido nei due casi è differente, in particolare è più marcato nella membrana dopo la reazione. Questo comportamento potrebbe essere collegato ad una cattiva distribuzione del catalizzatore nella membrana, che fa sì che nella porzione utilizzata per l'analisi IR vi sia un'alta concentrazione di TiO_2 .

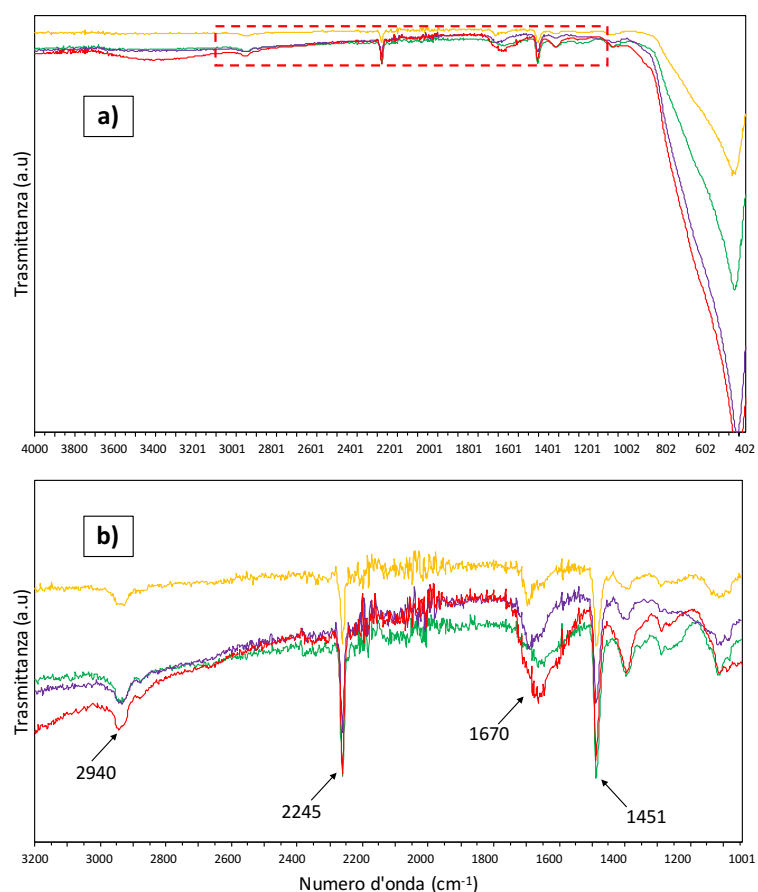


Figura 4.40 Confronti spettri IR:

— $\text{PAN } 8\% \text{ DMF} + 0,6\text{Au} - 33\text{TiO}_2$ prima di reazione — $\text{PAN } 8\% \text{ DMF} + 0,6\text{Au} - 33\text{TiO}_2$ dopo la reazione,
 — $\text{PAN } 8\% \text{ DMF} + 1,0\text{Au} - 66\text{TiO}_2$ prima della reazione, — $\text{PAN } 8\% \text{ DMF} + 1,0\text{Au} - 66\text{TiO}_2$ dopo la reazione
 a) Spettro completo membrana, b) ingrandimento area tratteggiata in rosso

Vengono ora mostrate alcune immagini SEM delle membrane di Au a diversa concentrazione dopo la reazione, in modo da osservare se vi sono state modificazioni strutturali.

Come si può osservare dalla Figura 4.41 le fibre non presentano variazioni strutturali; sono rimaste continue ed hanno mantenuto le stesse dimensioni. Gli agglomerati polimerici osservati nelle membrane prima della reazione non hanno subito cambiamenti,

la carica inorganica con la fase attiva è rimasta adesa alle fibre. Si può concludere quindi che le condizioni di reazione non generano modifiche delle catene polimeriche.

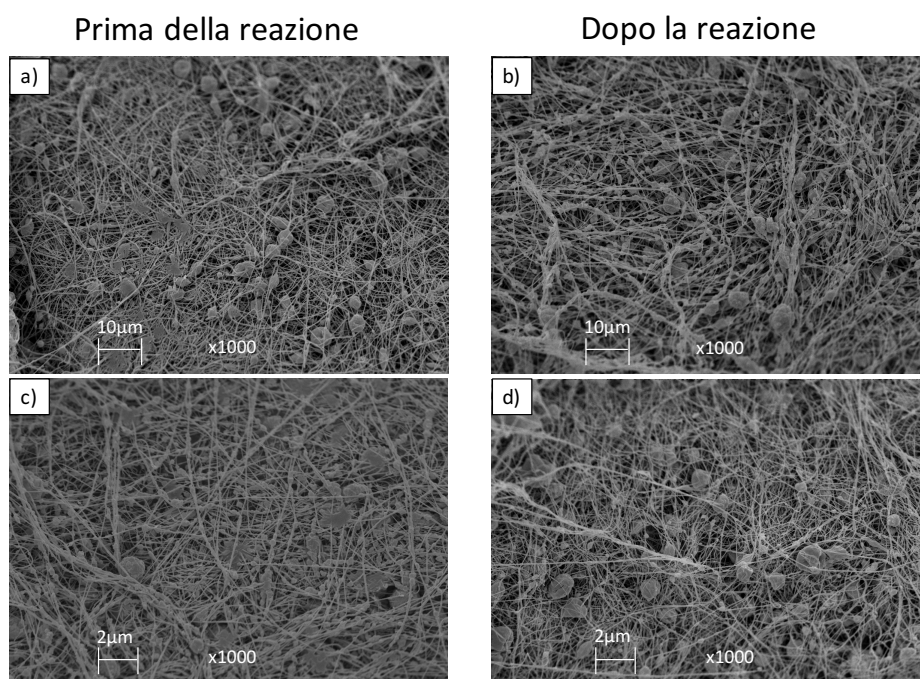


Figura 4.41 Confronto immagini SEM membrane PAN 8% DMF+0,6Au-TiO₂ e PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂
a) 0,6Au-TiO₂ prima della reazione, **b)** 0,6Au-TiO₂ dopo la reazione
c) 1,0Au-TiO₂ prima della reazione, **d)** 1,0Au-TiO₂ dopo la reazione

Precedenti studi⁶ hanno mostrato come i catalizzatori che presentano una fase attiva formata dalla lega Au/Pd, risultano essere più attivi nella resa in FDCA rispetto a quelli a base di Au. Sono stati svolti dei test catalitici sui due tipi di catalizzatori in polvere, per poter comparare i risultati con quelli ottenuti con le membrane; in questo modo è stato possibile osservare come la presenza di un supporto polimerico vada ad influenzare l'attività del catalizzatore.

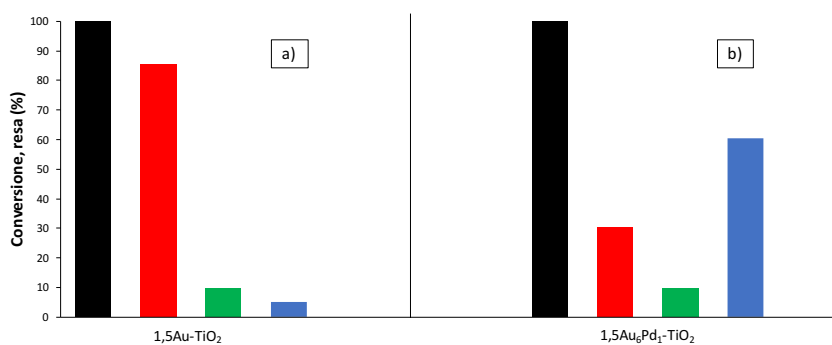


Figura 4.42 Risultati prove di reattività **a)** 1,5Au-TiO₂, **b)** 1,5Au₆Pd₁-TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

In [Figura 4.42](#) vengono mostrati i risultati ottenuti nelle prove di reattività con i due catalizzatori supportati in polvere. La colonna nera indica la conversione del reagente, mentre le altre colonne le rese dei vari prodotti; non viene indicata la colonna della resa in DFF perché, come è stato spiegato precedentemente, in condizioni basiche questo composto non si può formare. Come si può osservare dalla figura precedente, in entrambi i casi si è ottenuta una conversione unitaria, senza degradazione del substrato, ciò è indice del fatto che entrambi i catalizzatori sono molto attivi. Nel caso a) si nota come una fase attiva composta dal solo oro permetta un'elevata resa in HMFCa, il quale presenta difficoltà nel trasformarsi nel diacido, presentando una bassissima resa nel prodotto desiderato, ovvero l'FDCA. Al contrario, inserendo una piccola quantità di Pd, necessaria per formare una lega 1:6 / Pd:Au tra i due metalli, la resa in FDCA aumenta notevolmente ([Figura 4.42b](#)), e diminuisce la quantità di HMFCa ottenuto, la presenza del Pd favorisce quindi l'ossidazione di quest'ultimo nel prodotto acido desiderato. I catalizzatori a base della lega Au/Pd sono quindi molto attivi per la reazione di ossidazione selettiva dell'HMF, per questo motivo sono state preparate le precedenti membrane catalitiche, aventi come fase attiva la lega Au₆Pd₁. Sono stati svolti test catalitici su questi campioni utilizzando le stesse condizioni precedentemente applicate per le membrane a base di Au, ovvero: 70°C, 10 bar di O₂, 4h e 600 rpm per la girante.

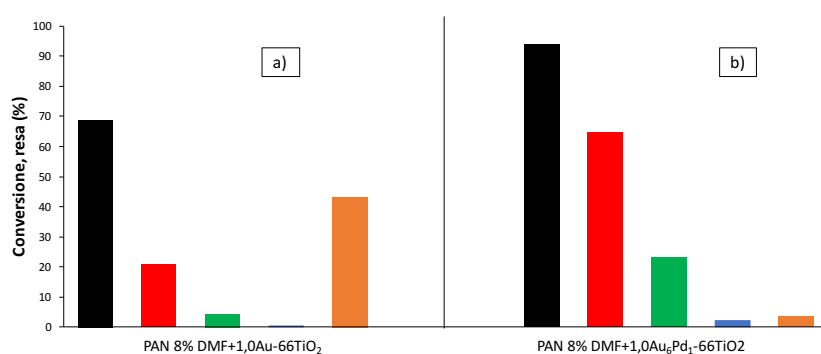


Figura 4.43 Risultati prove di reattività
a) PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂, **b)** PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

In [Figura 4.43](#) viene mostrato il confronto tra i risultati catalitici dei test effettuati sulle membrane a base di Au e di Au₆Pd₁. Nel caso della lega AuPd si nota subito come la conversione di HMF sia aumentata notevolmente, mentre il carbon loss sia quasi nullo; risultati quindi molto migliori rispetto a quelli ottenuti nel caso del solo oro. La resa in

FDCA rimane invece molto bassa se confrontata con quella relativa al catalizzatore supportato solo su TiO_2 (Figura 4.42b). Risulta invece molto elevata la resa in HMFCa, che è il primo step della reazione di ossidazione dell'HMF, è come se la presenza del polimero andasse ad inibire la successiva reazione che porta a FFCA e quindi poi a FDCA.

4.5.4 Studio di: temperatura, pressione e tempo sull'attività del sistema Au_6Pd_1

Sono stati svolti dei test catalitici variando la temperatura, in modo da determinare quella che permette di massimizzare la resa nei prodotti.

In Figura 4.44 vengono mostrati i risultati dei test catalitici svolti utilizzando tre diverse temperature: 70, 90, 120 °C.

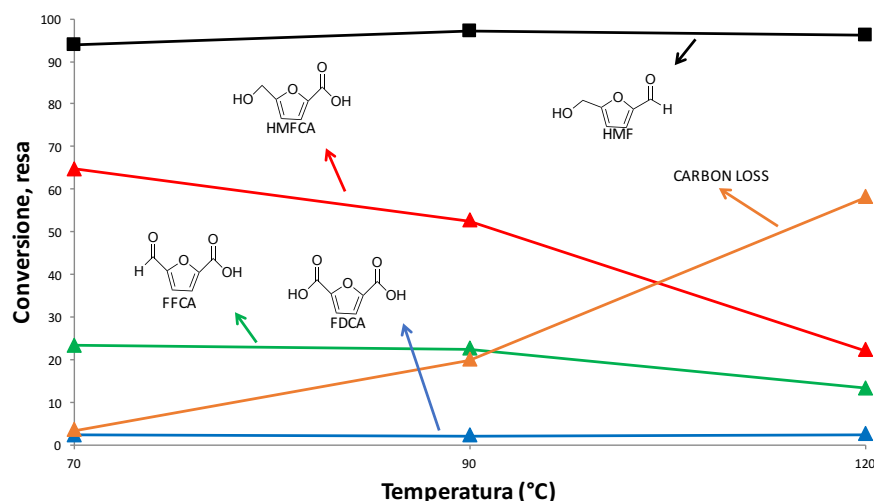


Figura 4.44 Trend di temperatura PAN 8% DMF+1,5Au₆Pd₁-TiO₂: 70, 90, 120 °C

Come si può osservare aumentando la temperatura cresce anche la conversione di HMF. La resa in FDCA rimane invece sempre bassa e costante. Le maggiori variazioni si hanno invece per rese in HMFCa e FFCA, entrambe diminuiscono molto, mentre allo stesso tempo cresce la perdita al carbonio, dovuta alla degradazione del reagente. Questo avviene perché, aumentare la temperatura favorisce la conversione dell'HMF, ma allo stesso tempo ne aumenta la degradazione in ambiente basico. Se i siti attivi non sono accessibili o se la diffusione attraverso la membrana viene ostacolata, l'HMF tenderà a degradare prima di ossidarsi. Ciò spiega per quale motivo il *carbon loss* nel test a 120°C sia così elevato a scapito degli altri prodotti.

Questi risultati permettono di ipotizzare che ci si possa trovare in regime diffusivo, nel quale i siti attivi sono in gran parte inaccessibili e ciò fa sì che l'HMF degradi prima di raggiungerli.

Sono state svolte delle prove catalitiche variando gradualmente la pressione di O₂, in modo da verificare se si è in presenza di un eventuale problema di diffusione del gas all'interno della membrana. In [Figura 4.45](#) vengono mostrati i risultati delle prove utilizzando le seguenti pressioni: 10, 20, 30 bar.

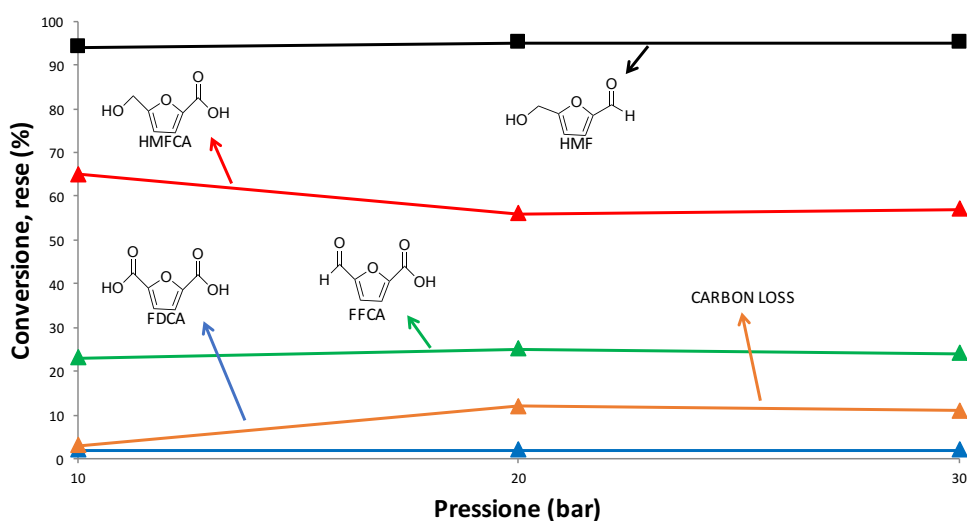


Figura 4.45 Trend di pressione PAN 8% DMF+1,5Au₆Pd₁-TiO₂: 10, 20, 30 bar

Come si può osservare dal precedente grafico, la pressione ottimale, in corrispondenza della quale si ottiene la maggior resa nei prodotti e la minima perdita al carbonio, corrisponde a 10 bar. Aumentando la quantità di O₂ all'interno dell'autoclave si ha un peggioramento nella resa in HMFCFA, ma soprattutto un aumento del *carbon loss*, come si può osservare dalla linea blu scuro. Osservando gli andamenti si può notare che l'aumento di pressione non genera alcuna migioria per la reazione, anzi fa sì che il sistema peggiori. Questa potrebbe essere una conferma alla teoria della presenza di regime diffusivo. Quindi non è l'O₂ che non riesce a diffondere attraverso la membrana, bensì effettivamente l'HMF, che non raggiunge i siti attivi e degrada. L'aumento della perdita al carbonio si potrebbe attribuire al fatto che l'aumento di pressione tende ad amplificare il fenomeno della degradazione dell'HMF.

Sono state effettuate delle prove catalitiche per osservare l'influenza del tempo sulla reazione di ossidazione, così da verificare se la stessa conversione può essere raggiunta anche in un minor tempo.

In **Figura 4.46** vengono mostrati i risultati dei test in autoclave svolti per diverse tempistiche: 1, 2, 4 h.

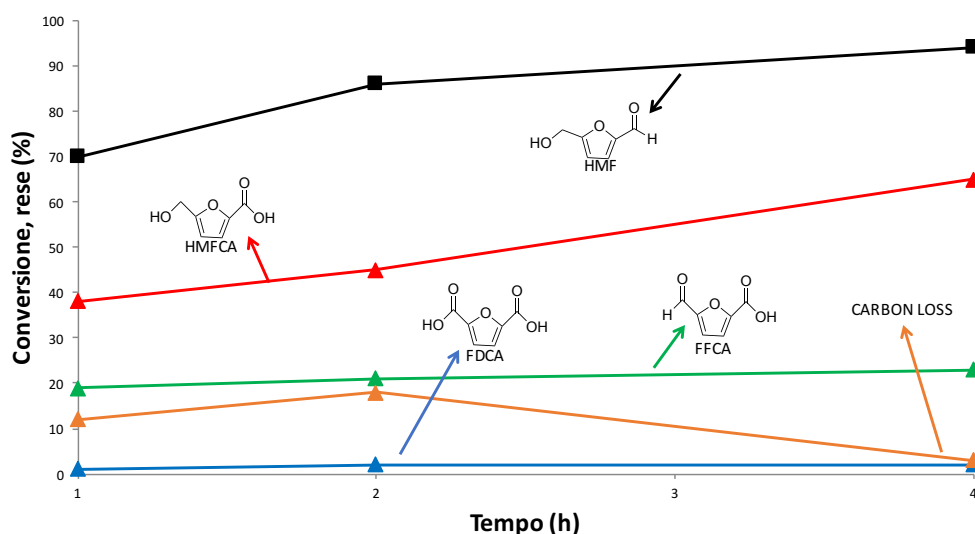


Figura 4.46 Trend del tempo PAN 8% DMF+1,5Au₆Pd₁-TiO₂: 1, 2, 4 h

Come si può osservare dal grafico precedente la conversione aumenta al crescere del tempo, questo perché si favorisce il contatto tra HMF e siti attivi. La resa in FDCA rimane sempre molto bassa ed è costante nel tempo, come anche nel caso dell'FFCA. La quantità di HMFCFA invece aumenta, questo stadio della reazione quindi è poco influenzato dalla presenza del supporto polimerico. Osservando i risultati dei test catalitici si può ipotizzare che utilizzando membrane come catalizzatori, la reazione viene bloccata al primo stadio di ossidazione. Probabilmente la presenza del PAN rende difficoltoso il desorbimento dell'HMFCFA formato e ciò impedisce la successiva ossidazione a FFCA e quindi di conseguenza l'ottenimento di FDCA. Ciò spiegherebbe il motivo per il quale l'unico prodotto che subisce un aumento della resa risulta essere l'HMFCFA.

4.5.5 Test catalitici di membrane trattate ed impregnate

Le migliori condizioni per la reazione sono risultate le stesse utilizzate precedentemente, derivanti dai lavori precedenti, ovvero: 70 °C, 10 bar di O₂, 4 h e 600 rpm di agitazione. Per migliorare l'attività catalitica si è pensato di variare metodo di impregnazione o di svolgere dei trattamenti termici sulla membrana a base di Au/Pd.

Come è stato mostrato precedentemente è stata preparata una membrana catalitica sonicando la soluzione da elettrofilare. In [Figura 4.47](#) vengono mostrati i risultati dei test catalitici della suddetta membrana sonicata.

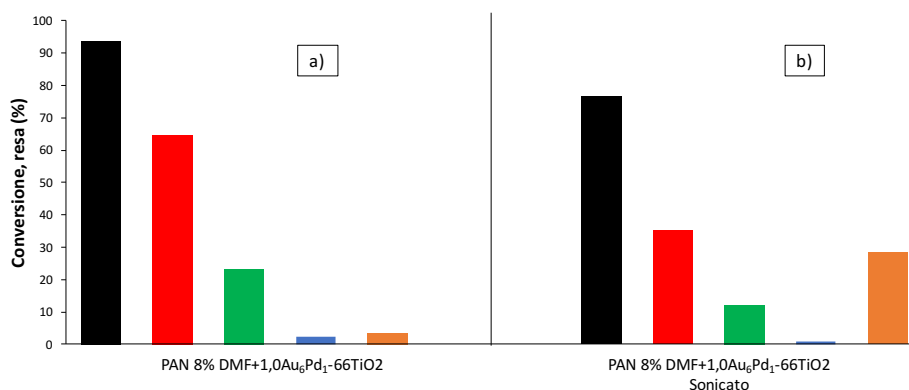


Figura 4.47 Risultati prove di reattività
 a) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂ sonicato
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCFA, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Come si può osservare nel caso della membrana che ha subito la sonicazione, si hanno rese nei prodotti basse ed una bassa conversione, allo stesso tempo aumenta di molto la perdita al carbonio. Questo comportamento indica che non vi sono abbastanza siti attivi liberi per l'HMF, ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, a causa della sonicazione, gli agglomerati sono stati in parte frantumati ed in questo modo sono stati facilmente inglobati all'interno delle fibre, che li hanno resi inaccessibili. Era infatti stato mostrato precedentemente tramite immagini TEM, come durante la filatura, una parte del catalizzatore era rimasto bloccato all'interno delle fibre polimeriche, mentre agglomerati di dimensioni maggiori rimanevano adesi solo superficialmente.

Dopo aver osservato che la sonicazione non mostrava miglioramenti dell'attività catalitica della membrana, i campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici. In questo modo probabilmente le catene polimeriche avrebbero sviluppato mobilità ed avrebbero liberato i siti attivi del catalizzatore. Come è stato descritto precedentemente i trattamenti termici ai quali è stato sottoposta la membrana catalitica sono stati: essiccazione in aria a 120°C per 2h e calcinazione a 300°C per 3h in muffola.

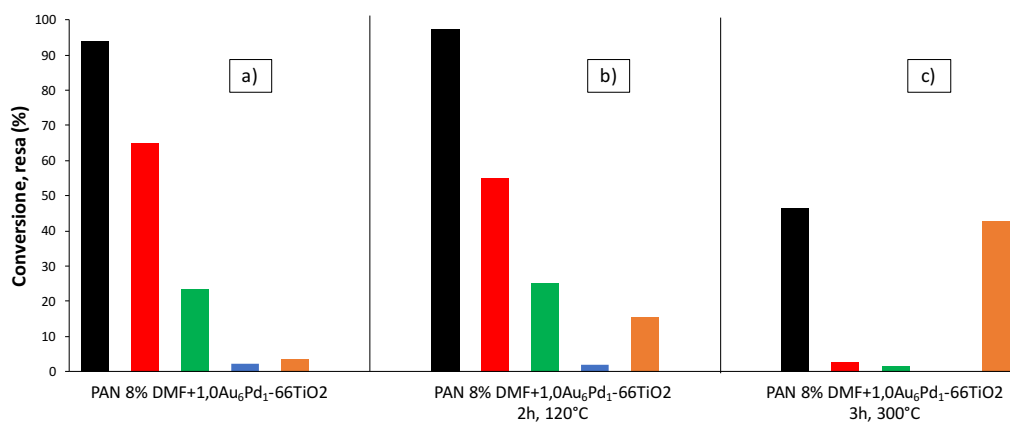


Figura 4.48 Risultati prove di reattività

a) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂,

b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂, 2h, 120°C,

c) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂, 3h, 300°C

■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

In Figura 4.48 vengono mostrati i risultati catalitici delle due membrane sottoposte ai trattamenti termici. In entrambi i casi si è avuto un peggioramento delle rese ed un aumento del *carbon loss*. Si può notare che nel caso del campione calcinato l'attività del catalizzatore è praticamente ridotta a zero. Ciò si può imputare sia al fatto che la ciclizzazione vada a bloccare i siti attivi, sia che le grandi temperature della calcinazione permettano l'ingrossamento o l'allontanamento delle nanoparticelle metalliche.

Un altro approccio utilizzato consiste nella variazione del metodo di impregnazione. Sono state così preparate le due membrane precedentemente descritte, di PAN e PAN+TiO₂, impregnate tramite *wetness impregnation* con una sospensione nanoparticellare Au/Pd. Per determinare la concentrazione di carica metallica è stata utilizzata la tecnica dell'ICP. Nel caso della membrana formata solo di PAN è stato ottenuto un *loading* pari a 4 wt%, mentre per quella PAN+TiO₂ di 2,5 wt%. Questi valori però sono affetti da elevati errori dovuti al metodo di preparazione del campione e perciò non sono completamente attendibili, l'unico modo per determinarne la bontà è quello di svolgere test catalitici mantenendo fisso il rapporto molare HMF/Metallo pari a 100/1.

Come era già stato indicato precedentemente, solo il campione composto esclusivamente da PAN ha subito una calcinazione a 300°C per 3h, in modo da non permettere l'allontanamento della fase attiva durante la reazione in autoclave.

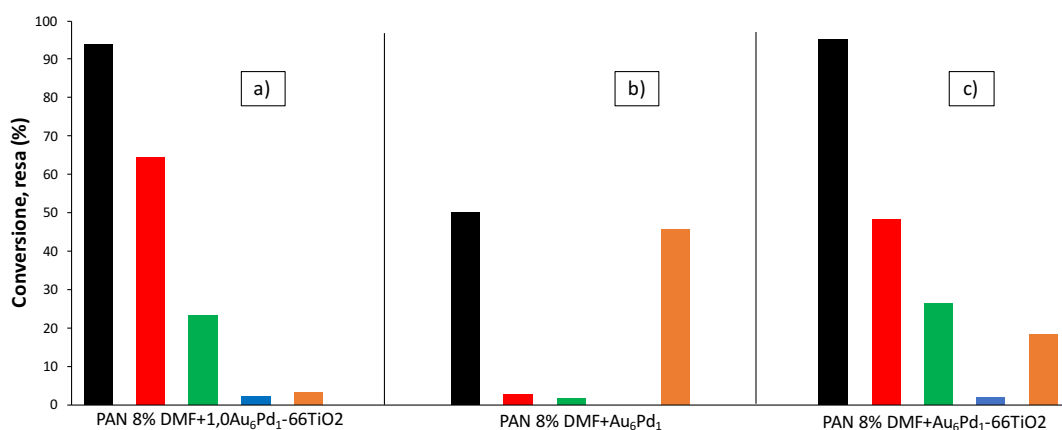


Figura 4.49 Risultati prove di reattività

- a) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂,
 b) PAN 8% DMF+Au₆Pd₁ 300°C, 3h (WI)
 c) PAN 8% DMF+Au₆Pd₁-TiO₂ (WI)

■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

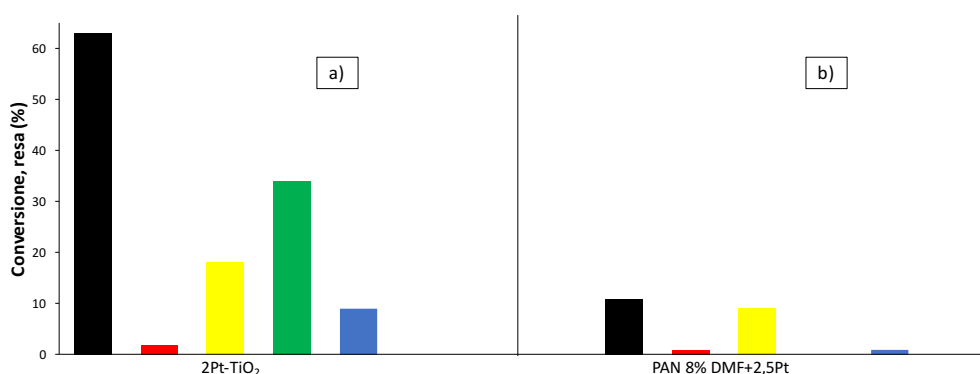
In Figura 4.49 vengono mostrati i risultati delle prove catalitiche dei campioni confrontati con la membrana non trattata di Au/Pd. Il campione formato da PAN che ha subito la calcinazione non ha dato risultati, probabilmente dovuti alla modificazione strutturale già osservata precedentemente nella membrana sottoposta a trattamenti termici. Al contrario i risultati ottenuti con la membrana impregnata, contenente una carica inorganica, presentano rese elevate nei prodotti, molto simili a quelle ottenute con la membrana catalitica preparata direttamente per elettrofilatura. Questo porta a pensare che la *wetness impregnation* risulta essere una tecnica da investigare a fondo, in modo da preparare membrane catalitiche attive, con una maggiore carica metallica sulla superficie.

4.5.6 Prove reattività delle membrane con cluster a base di Pt

È stato tentato un altro approccio che prevede l'utilizzo di cluster carbonilici a base di Pt, i quali risultano essere attivi per la reazione di ossidazione dell'HMF, senza l'utilizzo di un ambiente basico, evitando quindi di favorire la degradazione del substrato.

Sono stati preparati tre campioni a concentrazione di metallo crescente: 2,5 wt%, 5,0 wt%, 10 wt%. Le condizioni di reazione per questo genere di catalizzatori sono state esplorate da precedenti studi, sono molto differenti rispetto a quelle utilizzate fino ad ora, in particolare: 110 °C, 10 bar di O₂, 6 h e 600 rpm di agitazione, inoltre in questi casi non è necessario inserire l'NaOH per far avvenire la reazione.

La prima membrana utilizzata nei test catalitici è quella con la concentrazione di Pt più bassa, ovvero 2,5 wt%.



*Figura 4.50 Risultati prove di reattività
a) 2Pt trattato in H₂, b) PAN 8% DMF+2,5Pt
■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCA, ■ Resa DFF, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss*

In [Figura 4.50](#) si può osservare il confronto fra le attività catalitiche della membrana a base di Pt in questione ed un catalizzatore 2Pt supportato su TiO₂, precedentemente trattato in H₂.

Il catalizzatore a base di Pt è risultato poco attivo nelle condizioni assegnate, probabilmente a causa del fatto che, come era stato mostrato precedentemente dagli spettri IR dei campioni, i cluster non si erano rotti ed il Pt non si era perfettamente ridotto a Platino metallico.

La conversione è molto bassa, e la resa più elevata è quella in DFF, visibile solo perché non si sta lavorando in ambiente basico, inoltre non avendo inserito l'NaOH nella soluzione di reazione, non si osserva la degradazione dell'HMF, infatti utilizzando questo tipo di membrane non si ha mai *carbon loss*.

Considerando i risultati ottenuti, è parso subito chiaro che senza attuare trattamenti sui campioni non sarà possibile ottenere buoni risultati. Per evitare di sprecare campione invano, le membrane con una concentrazione maggiore non sono state utilizzate e l'attenzione è stata completamente rivolta verso la membrana 2,5Pt.

Il trattamento ottimale per queste membrane è quello sotto flusso di idrogeno ad elevate temperature. Non avendo momentaneamente a disposizione tali attrezzature, si è deciso di tentare di rompere i cluster carbonilici. Essi sono molto sensibili all'aria, ma evidentemente la presenza del polimero ha fatto in modo che la loro rottura venisse

ostacolata. Si è pensato quindi di sottoporre la membrana ad essiccazione in stufa a 120 °C per 2h, così da rompere i cluster e liberare la fase attiva.

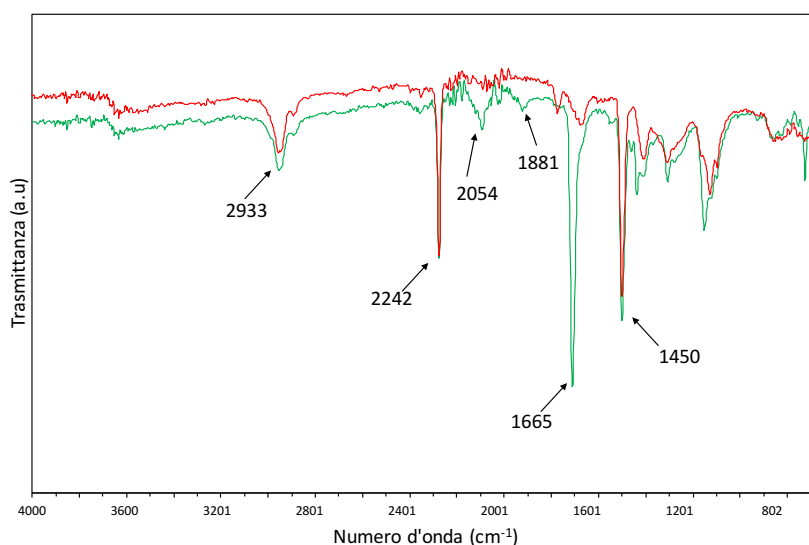


Figura 4.51 Confronto spettri IR PAN: — PAN 8% DMF+2,5Pt, — PAN 8% DMF+2,5Pt dopo trattamento in aria, 120°C

In Figura 4.51 viene mostrato il confronto degli spettri IR della membrana 2,5Pt prima e dopo il trattamento. Come si può osservare sono scomparsi i segnali a 2054 cm^{-1} e 1881 cm^{-1} , che corrispondevano allo *stretching* dei carbonili, rispettivamente di quelli a ponte e di quelli terminali del cluster, ciò indica che questi ultimi sono stati rotti dal trattamento termico.

È stato quindi effettuato un test catalitico per verificare l'attività della membrana a seguito della rottura dei cluster carbonilici.

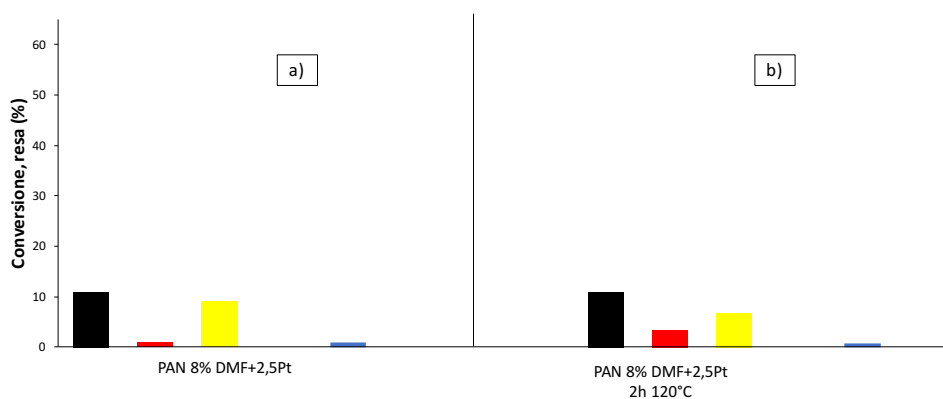


Figura 4.52 Risultati prove di reattività
a) PAN 8% DMF+2,5Pt, **b)** PAN 8% DMF+2,5Pt con trattamento in aria a 120°C per 2h
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCA, ■ Resa DFF, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Come si può osservare in [Figura 4.52](#) i due risultati sono molto simili, mediante un trattamento in aria a 120°C, non si è osservato un aumento delle rese accettabile. Questo indica che il campione necessita di trattamenti più spinti per ottenere migliori risultati.

Per tentare di migliorare l'attività catalitica delle membrane a base di Pt, è stato preparato un campione della stessa membrana, ma con all'interno della TiO₂. In questo modo l'aumento di area superficiale dovuto all'inorganico potrebbe favorire la rottura dei cluster e la riduzione del Pt.

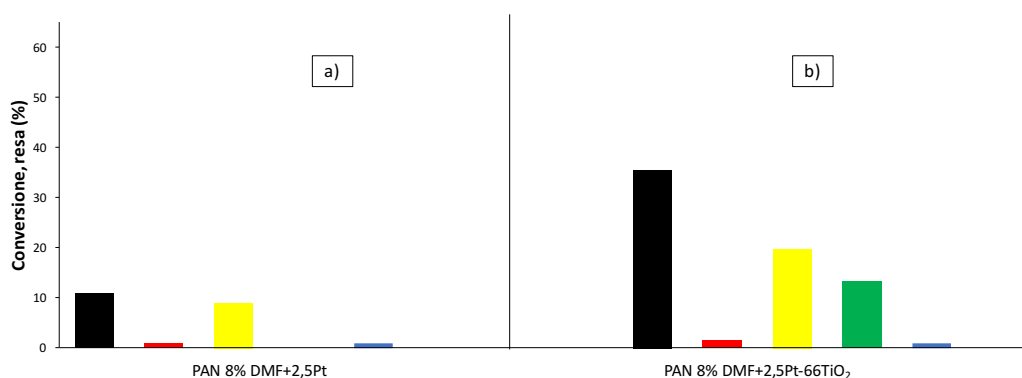


Figura 4.53 Risultati prove di reattività
a) PAN 8% DMF+2,5Pt, b) PAN 8% DMF+2,5Pt+66TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCa, ■ Resa DFF, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Come si può osservare in [Figura 4.53](#) i risultati con la membrana a base di Pt caricata con inorganico permette di ottenere buoni risultati, anche senza essere stata trattata. Quindi effettivamente l'aumento di area superficiale favorisce la rottura dei cluster ed aumenta l'attività catalitica. Ovviamente i risultati non sono ancora soddisfacenti, perché non si hanno elevate rese in FDCA, però probabilmente trattando la membrana in idrogeno oppure anche essiccandola in stufa, si potrebbe aumentare il grado di conversione dell'HMF.

Sono state inoltre effettuate analisi ICP sulla soluzione dopo la reazione, in questo modo è stato possibile determinare se vi fosse stato del *leaching* della fase attiva. L'analisi sul campione ha dato esito negativo, quindi si può affermare che tutte le nanoparticelle metalliche siano rimaste adese sulla superficie della membrana.

Come ultima determinazione sono stati effettuati dei riusi della stessa membrana, nelle stesse condizioni di reazione, in modo tale da verificare che i siti catalitici siano rimasti

attivi e per verificare il grado di disattivazione del catalizzatore. In particolare la membrana ha subito altri due riusi, in [Figura 4.54](#) vengono mostrati i risultati dei test.

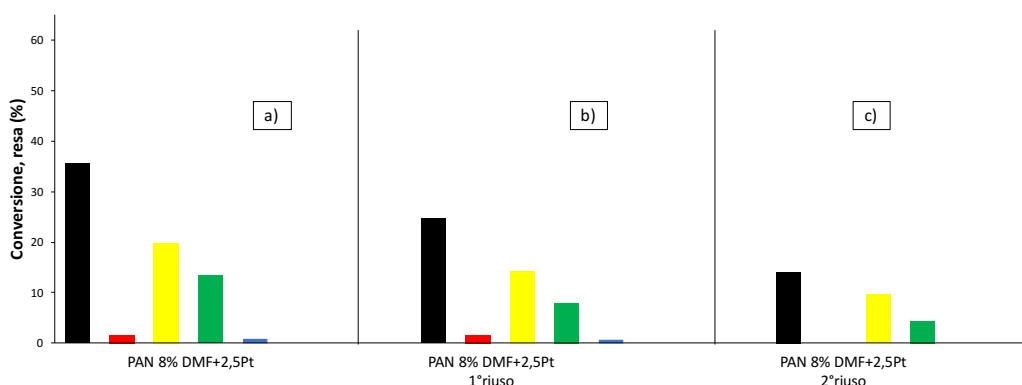


Figura 4.54 Risultati prove di reattività
a) PAN 8% DMF+2,5Pt-TiO₂ primo uso, **b)** PAN 8% DMF+2,5Pt-TiO₂ primo riuso, **c)** PAN 8% DMF+2,5Pt-TiO₂ secondo riuso
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCA, ■ Resa DFF, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Come si può osservare l'attività del catalizzatore diminuisce gradualmente con i riusi, segno che si sta lentamente disattivando. Le rese, anche dopo il secondo riuso ([Figura 4.54c](#)), risultano essere comunque maggiori di quelle osservate dai test effettuati sulla membrana catalitica a base di Pt, sprovvista di carica inorganica.

Di tutte le membrane testate per la reazione di ossidazione del HMF, quest'ultimo campione a base di cluster carbonilici di Pt caricato con TiO₂, risulta essere il più interessante. Questo perché, nonostante le rese nei prodotti risultino più basse rispetto alle membrane a base di A₆Pd₁, permette di ottenere buoni risultati catalitici anche senza essere state precedentemente attivata tramite riduzione in flusso di idrogeno.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata ottimizzata la preparazione di membrane polimeriche catalitiche, ottenute tramite elettrofilatura, a base di nanoparticelle di Au e Au/Pd e cluster carbonilici di Pt ed è stata studiata l'attività catalitica di questi sistemi nella reazione di ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Le prove catalitiche sono state svolte in fase liquida in un reattore *batch* utilizzando acqua come solvente.

La prima parte di questo lavoro è stata incentrata sulla sintesi e caratterizzazione delle sospensioni nanoparticellari di fase attiva di Au ed Au/Pd. I primi risultati ottenuti al DLS per i *sols*, hanno mostrato una distribuzione delle dimensioni molto allargata e con elevato indice di polispersità. È stato quindi necessario ottimizzare i rapporti molari utilizzati per il riducente (glucosio), la base (NaOH) e lo stabilizzante (polivinilpirrolidone ovvero PVP), al fine di ottenere il minor diametro idrodinamico e una curva di distribuzione monomodale. Considerando la maggiore attività dei sistemi Au/Pd rispetto all'Au, tale ottimizzazione è stata effettuata solo sulla lega metallica.

In [Tabella 5.1](#) sono visibili i rapporti molari utilizzati per la sintesi delle sospensioni nanoparticellari; vengono anche indicati il diametro medio idrodinamico delle sospensioni ed il loro indice di polidispersità (PDI). In viene evidenziata la sospensione, nella quale l'ottimizzazione dei parametri ha permesso di ottenere le minori dimensioni.

Tabella 5.1 Confronti tra i rapporti molari utilizzati di riducente, base e stabilizzante per la sintesi dei *sols* a base di Au e Au/Pd, valori di diametro idrodinamico medio e indice di polidispersione (PDI) ottenuti tramite analisi DLS.

Sospensioni	% mol [Au ³⁺]	% mol [Pd ²⁺]	[PVP]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[NaOH]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	[Glucosio]/ [Au ³⁺]+[Pd ²⁺]	Diametro medio (nm)	PDI
Au	100	-	2,75	8,00	2,00	22 (143)	0,13
Au ₆ Pd ₁ ^a	86	14	3,14	8,00	2,00	27 (655)	0,38
Au ₆ Pd ₁ ^b	86	14	3,14	8,00	2,85	21	0,22
Au₆Pd₁^c	86	14	3,14	8,00	3,28	18	0,15
Au ₆ Pd ₁ ^d	86	14	3,14	8,00	3,71	20 (421)	0,30
Au ₆ Pd ₁ ^e	86	14	3,14	11,43	3,71	19	0,24

Una volta trovate le migliori condizioni per la sintesi delle nanoparticelle, sono stati preparati catalizzatori per incipient wetness impregnation utilizzando TiO_2 commerciale come supporto (anatase).

Successivamente sono state preparate membrane polimeriche catalitiche di poliacrilonitrile (PAN) tramite elettrofilatura e sono state inserite all'interno delle fibre di polimero il supporto inorganico a diverse concentrazioni ed i catalizzatori contenenti i metalli. La scelta dell'inserimento di un ossido inorganico come supporto del metallo è risultata necessaria a causa dell'insolubilità del PAN in acqua, ciò non ha infatti permesso di inserire direttamente le sospensioni nanoparticellari acquose senza favorire la precipitazione del polimero. Inoltre, la fase inorganica ha aumentato l'area superficiale del sistema, aspetto da considerare in fase di preparazione di un catalizzatore, ed ha favorito l'inserimento di particelle metalliche disperse nel sistema polimerico.

Come test preliminare è stata studiata l'influenza del *loading* metallico nella membrana sulla reattività di questi catalizzatori polimerici. La concentrazione di fase attiva a base di Au indagata è stata dello 0,6 wt% e dell'1 wt%.

Come si può notare dalla la quantità di fase attiva all'interno della membrana catalitica influenza notevolmente l'attività dei catalizzatori. Non è stato possibile inserire una maggior quantità di metallo, a causa del limite imposto dalla sospensibilità della TiO_2 nella sospensione. Alla luce di tali risultati è stata preparata una membrana contenente come fase attiva la lega Au/Pd, utilizzando la maggiore concentrazione metallica, precedentemente testata per il catalizzatore a base di Au, ovvero l'1 wt%. In [Figura 5.1](#) viene mostrato il confronto fra i test catalitici effettuati sulle membrane contenenti rispettivamente come fase attiva Au ed Au/Pd.

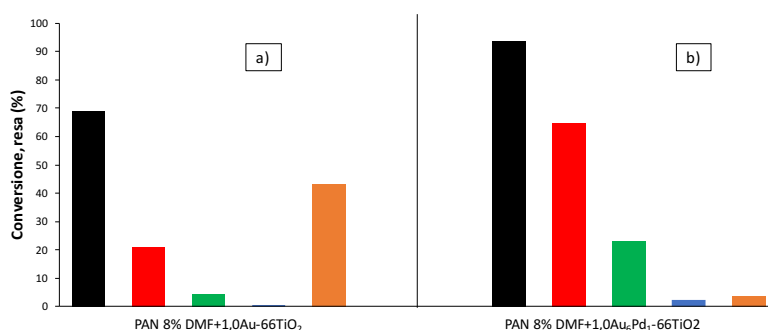


Figura 5.1 Confronto prove di reattività delle membrane catalitiche a base di nanoparticelle di Au con diverso loading metallico ed Au/Pd.

a) PAN 8% DMF+1,0Au-TiO₂, b) PAN 8% DMF+1,0Au₆Pd₁-TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFC, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Dai risultati ottenuti si evince che la membrana contenente la lega risulta più attiva nella reazione di ossidazione, rispetto a quella monometallica. La resa nel prodotto desiderato (FDCA) rimane comunque decisamente bassa, rispetto a quanto ottenuto utilizzando i sistemi classi Au/Pd-TiO₂⁶; per cercare di migliorare questo aspetto sono stati svolti trattamenti termici ed un'ottimizzazione dei parametri di reazione.

I trattamenti termici effettuati sulla membrana sono stati volti ad aumentare la mobilità delle fibre polimeriche in modo da liberare eventualmente siti attivi inaccessibili. Per fare ciò la temperatura è stata innalzata al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del poliacrilonitrile (100°C). Sono stati svolti due trattamenti: il primo consiste in un essiccamento in aria a 120°C per 2h in stufa, mentre il secondo consiste in una calcinazione a 300°C per 3h in muffola. I risultati delle prove catalitiche hanno mostrato che tali trattamenti non permettono di aumentare la resa, anzi la calcinazione comporta una modifica morfologica della struttura fibrosa che rende praticamente inerte la membrana catalitica.

Per aumentare la resa in FDCA è stata effettuata un'ottimizzazione dei parametri utilizzati nei test catalitici, in particolare pressione, tempo e temperatura. I risultati hanno evidenziato come le rese nei prodotti d'interesse non subiscono un aumento, probabilmente ciò è causato dall'instaurazione del regime diffusivo, dovuto alla presenza della membrana polimerica, che rende difficoltosa la diffusione del substrato sui siti attivi.

Le membrane polimeriche catalitiche a base di Au ed Au/Pd hanno permesso di dimostrare che è possibile preparare membrane catalitiche per elettrofilatura di un polimero con un catalizzatore inorganico attivo per la reazione di ossidazione dell'HMF. Tuttavia, per aumentare ulteriormente la resa e la selettività in FDCA si dovrebbe utilizzare un polimero che presenti un maggior carattere idrofilico, in modo tale da favorire un miglior contatto fra substrato in fase acquosa e sito attivo.

Come secondo approccio sono state preparate membrane polimeriche catalitiche a base di cluster carbonilici di Pt-12, aventi la seguente struttura chimica [PPh₄]₂[Pt₁₂(CO)₂₄]. Tali *cluster* sono stati ottenuti tramite la reazione di carbonilazione riduttiva⁴⁸ dei sali di Pt, in particolare Na₂PtCl₆ in atmosfera di CO. Il vantaggio principale legato a questi cluster è la loro solubilità in DMF, ovvero il solvente utilizzato nell'elettrofilatura. Ciò permette di poter preparare una membrana contenente un metallo senza l'ausilio di alcun supporto inorganico.

Tuttavia, test catalitici effettuati sulla membrana polimerica contenente il Pt, hanno mostrato come tale catalizzatore risulti poco attivo nelle condizioni di reazione utilizzate, dimostrando l'importanza di inserimento di una carica inorganica, quale la TiO_2 , che possa aumentare l'area superficiale della membrana ed in questo modo favorire la dispersione dei metalli [Figura 5.2](#).

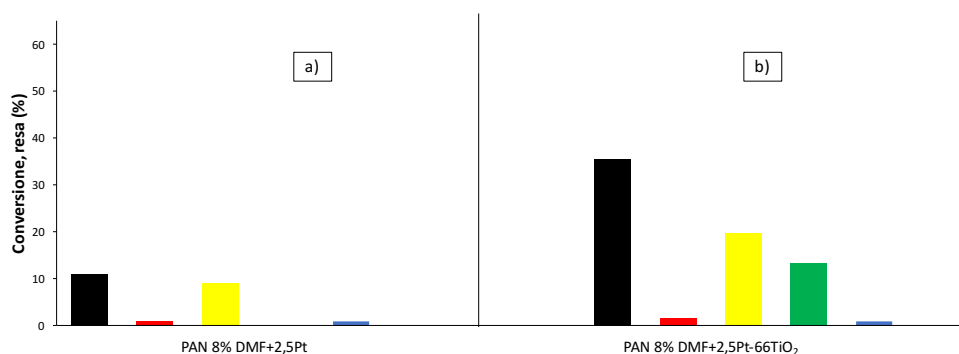


Figura 5.2 Confronto prove di reattività delle membrane catalitiche contenenti cluster carbonilici a base di Pt
a) PAN 8% DMF+2,5Pt, **b)** PAN 8% DMF+2,5Pt+66TiO₂
 ■ Conversione HMF, ■ Resa HMFCA, ■ Resa DFF, ■ Resa FFCA, ■ Resa FDCA, ■ Carbon loss

Le prove di riuso effettuate sui catalizzatori contenenti titania hanno mostrato come vi sia una diminuzione dell'attività già al secondo riuso, anche se la conversione e le rese nei prodotti rimangono comunque maggiori rispetto alla stessa membrana priva di TiO_2 .

L'utilizzo di queste membrane a base di platino ha permesso di ottenere risultati interessanti per la produzione di FDCA in particolare in presenza di una carica inorganica (TiO_2). I valori delle rese osservate con tali catalizzatori risultano essere molto promettenti, soprattutto considerando che essi non hanno subito alcun trattamento riduttivo; sarebbe interessante approfondire lo studio dell'attività catalitica di questi sistemi dopo la completa riduzione del metallo.

BIBLIOGRAFIA

1. Assuncao, M. D. *et al.* Why Your Next Data Warehouse should be in the Cloud. *Going Pro in Data Science* **25186**, 1–7 (2016).
2. Xiaobin Zuo, A. S. C. Kinetics of Homogeneous 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation to 2,5-Furandicarboxylic Acid with Co/Mn/Br Catalyst. *AIChE J.* **63**, 162–171 (2017).
3. Motagamwala, A. H. *et al.* Toward biomass-derived renewable plastics: Production of 2,5-furandicarboxylic acid from fructose. *Sci. Adv.* **4**, 1–9 (2018).
4. Lolli, A. Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale.
5. Davis, S. E., Houk, L. R., Tamargo, E. C., Datye, A. K. & Davis, R. J. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catal. Today* **160**, 55–60 (2011).
6. Lolli, A. *et al.* Insights into the reaction mechanism for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to FDCA on bimetallic Pd-Au nanoparticles. *Appl. Catal. A Gen.* **504**, 408–419 (2015).
7. Storione, A. Studio dell'ossidazione selettiva della 5- idrossimetilfurfurale con catalizzatori Pt-Sn ottenuti da cluster carbonilici. (2017).
8. Ozdemir, S. S., Buonomenna, M. G. & Drioli, E. Catalytic polymeric membranes: Preparation and application. *Appl. Catal. A Gen.* **307**, 167–183 (2006).
9. Vankelecom, I. F. J. Polymeric Membranes in Catalytic Reactors. *Chem. Rev.* **102**, 3779–3810 (2002).
10. M.G. Buonomenna^{1*}, S.H. Choi^{2, 3} and E. Drioli^{1, 2}. Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role. *ASIA-PACIFIC J. Chem. Eng.* (2008).
11. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **51**, 1412–1421 (2010).
12. Zhang, L., Luo, X. & Li, Y. A new approach for the aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid without using transition metal catalysts. *J. Energy Chem.* **27**, 243–249 (2018).
13. Artz, J. & Palkovits, R. Cellulose-based platform chemical: The path to application. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **14**, 14–18 (2018).

14. Stello, I. & Arpa, V. Workshop ISPRA (GdL - Energie Rinnovabili sul Territorio): energetico. (2011).
15. Magdziarz, A., Wilk, M. & Zajemska, M. Modelling of pollutants concentrations from the biomass combustion process. *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.* **32**, 423–433 (2011).
16. Putnina, A. & Kukle, S. Steam Explosion as the Pretreatment Method of Lignocellulosic Biomass. *Mater. Sci. Text. Cloth. Technol.* **1**, 1–2 (2012).
17. Werpy, T. & Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I : Results of Screening for Potential Candidates. *Other Inf. PBD 1 Aug 2004* Medium: ED; Size: 76 pp. pages (2004). doi:10.2172/15008859
18. R.Sheldon. The Road to Biorenewables: Carbohydrates to Commodity Chemicals.
19. Mirko, B., Hochkoepler, A. & Setti, L. PRETRATTAMENTI TERMO-MECCANICI ED ENZIMATICI SU SCARTI DELL'INDUSTRIA ENOLOGICA PER LA PRODUZIONE DI BIOGAS. (2012).
20. MANCINI, A. C. F. IDROLISI DIRETTA DI CELLULOSA E LIGNOCELLULOSA IN CATALISI ETEROGENEA. (2013).
21. Steam, L. Impianto pilota di Steam Explosion. 47–48
22. Bozell, J. J. & Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's 'top 10' revisited. *Green Chem.* **12**, 539–554 (2010).
23. Ventura, M., Dibenedetto, A. & Aresta, M. Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water. *Inorganica Chim. Acta* **470**, 11–21 (2018).
24. Zuo, X., Venkitasubramanian, P., Busch, D. H. & Subramaniam, B. Optimization of Co/Mn/Br-catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to enhance 2,5-furandicarboxylic acid yield and minimize substrate burning. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 3659–3668 (2016).
25. ZUO, Xiaobin, S. SPRAY OXIDATION PROCESS FOR PRODUCING 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID FROM HYDROXY - METHYLFURFURAL. (2016).
26. Wang, J., Liu, C., Yuan, J. & Lei, A. Transition-metal-free aerobic oxidation of primary alcohols to carboxylic acids. *New J. Chem.* **37**, 1700–1703 (2013).

27. Yang, Z., Qi, W., Su, R. & He, Z. Selective synthesis of 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural and fructose catalyzed by magnetically separable catalysts. *Energy and Fuels* **31**, 533–541 (2017).
28. Albonetti, S. *et al.* Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. *Appl. Catal. B Environ.* **163**, 520–530 (2015).
29. Dimitratos, N. *et al.* Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. *J. Catal.* **244**, 113–121 (2006).
30. Pritchard, J. *et al.* Effect of heat treatment on Au-Pd catalysts synthesized by sol immobilisation for the direct synthesis of hydrogen peroxide and benzyl alcohol oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 308–317 (2013).
31. Dimitratos, N., Porta, F. & Prati, L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method: Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. *Appl. Catal. A Gen.* **291**, 210–214 (2005).
32. Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. & Villa, A. Synergetic effect of platinum or palladium on gold catalyst in the selective oxidation of D-sorbitol. *Catal. Letters* **99**, 181–185 (2005).
33. Lopez-Sanchez, J. A. *et al.* Reactivity studies of Au-Pd supported nanoparticles for catalytic applications. *Appl. Catal. A Gen.* **391**, 400–406 (2011).
34. DRIOLI, E. *et al.* Catalytic Membranes and Membrane Reactors: An Integrated Approach to Catalytic Process with a High Efficiency and a Low Environmental Impact. *Chinese J. Catal.* **29**, 1152–1158 (2008).
35. Di, F., Matematiche, S., Naturali, F. E. & Ciamician, C. G. PROGETTAZIONE DI NUOVI BIOMATERIALI A BASE POLIESTEREA. (2006).
36. Di, T., Facolt, A. & Ingegneria, D. I. Progettazione e sviluppo di nuove membrane nanostrutturate per applicazioni ambientali r. (2012).
37. Lee, K. H., Kim, H. Y., Bang, H. J., Jung, Y. H. & Lee, S. G. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer (Guildf)*. **44**, 4029–4034 (2003).
38. Mohammadian, M. & Haghi, A. K. Systematic parameter study for nano-fiber fabrication via electrospinning process. *Bulg. Chem. Commun.* **46**, 545–555 (2014).
39. Terán, N., Estrada, M. & Ogawa, T. Anionic polymerization of acrylonitrile with

- trivalent phosphorus compounds. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* **42 A**, 1679–1689 (2005).
40. Gazzano, M. *et al.* Structure-morphology correlation in electrospun fibers of semicrystalline polymers by simultaneous synchrotron SAXS-WAXD. *Polym. (United Kingdom)* **63**, 154–163 (2015).
 41. Alarifi, I. M., Alharbi, A., Khan, W. S., Swindle, A. & Asmatulu, R. Thermal, electrical and surface hydrophobic properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibers for structural health monitoring. *Materials (Basel)*. **8**, 7017–7031 (2015).
 42. Chen, L. *et al.* Chemical protection fabrics via surface oximation of electrospun polyacrylonitrile fiber mats. *J. Mater. Chem.* **19**, 2432–2438 (2009).
 43. Karki, H. P., Kafle, L., Ojha, D. P., Song, J. H. & Kim, H. J. Cellulose/polyacrylonitrile electrospun composite fiber for effective separation of the surfactant-free oil-in-water mixture under a versatile condition. *Sep. Purif. Technol.* **210**, 913–919 (2019).
 44. Lin, W. C., Liu, T. Y. & Yang, M. C. Hemocompatibility of polyacrylonitrile dialysis membrane immobilized with chitosan and heparin conjugate. *Biomaterials* **25**, 1947–1957 (2004).
 45. Lavaud, S. *et al.* Optimal anticoagulation strategy in haemodialysis with heparin-coated polyacrylonitrile membrane. *Nephrol. Dial. Transplant.* **18**, 2097–2104 (2003).
 46. Zussman, E. *et al.* Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon N. Y.* **43**, 2175–2185 (2005).
 47. Liu, J., Qin, G., Raveendran, P. & Ikushima, Y. Facile ‘green’ synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 2131–2138 (2006).
 48. Chin, G. L. and P. Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[\text{Pt}3(\text{CO})_6]n^{2-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A New Series of Inorganic Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7225–7231 (1976).
 49. JEOL. *Scanning Electron Microscope A to Z*. (2005).
 50. MONAHAN, A. R. Thermal Degradation of Polyacrylonitrile in the Temperature Range 280–450°C. *Polym. Degrad. Stab.* **58**, 193–202 (1997).
 51. R.B. Mathur, O. P. B. and P. S. thermal degradation of polyacrylonitrile fibres.pdf.
 52. Belousova, T. A. Ir spectroscopic characteristics of polyacrylonitrile copolymer

fibres. **34**, 59–62 (2002).

