

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

Studio del metodo di preparazione di elettrocatalizzatori 3D Ag/Cu nella riduzione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Mantovani

RELATORE

Chiar.mo Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Dott. Giancosimo Sanghez De Luna

Dott.ssa Alice Lolli

Sessione II

Anno Accademico 2017-2018

Parole chiave

argento

schiume di Cu

elettrocatalisi

5-idrossimetilfurfurale

2,5-bisidrossimetilfurano

elettroriduzione

Sommario

Scopo della tesi.....	1
1 Introduzione.....	3
1.1 La Biomassa.....	6
1.2 La Biomassa Lignocellulosica.....	9
1.3. Conversione della biomassa lignocellulosica	12
1.3.1. <i>Pretrattamenti meccanici o fisici</i>	12
1.3.2. <i>Pretrattamenti chimico-fisici</i>	12
1.3.3. <i>Pretrattamenti chimici</i>	14
1.3.4. <i>Pretrattamenti biologici</i>	15
1.4. La Bioraffineria.....	16
1.5 I Furani.....	20
1.5.1 <i>Sintesi dell'HMF</i>	21
1.5.2 <i>HMF come molecola piattaforma</i>	27
1.5.3 <i>Sintesi del 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)</i>	30
1.6. Elettrocatalisi.....	32
1.6.1. <i>Idrogenazione elettrocatalitica</i>	34
1.6.2 <i>Elettrocatalizzatori</i>	37
1.6.3 <i>Deposizione di Argento su Rame</i>	38
2 Parte sperimentale.....	41
2.1 Materiali e reagenti utilizzati.....	41
2.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori	42
2.2.1 <i>Spostamento Galvanico</i>	42
2.2.2 <i>Elettrodeposizione</i>	43
2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	43
2.3.1 <i>Microscopio elettronico a scansione accoppiato a Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia (SEM-EDS)</i>	43
2.3.2 <i>Diffrazione ai raggi X (XRD)</i>	45
2.3.3 <i>Spettroscopia Raman</i>	46
2.3.4 <i>Spettrometria di emissione ottica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)</i>	47
2.4 Prove elettrocatalitiche.....	48
2.5 Analisi dei prodotti di reazione.....	50

2.5.1 Cromatografia Liquida ad alta prestazione (HPLC).....	50
2.5.2 Gas cromatografia con Spettrometro di massa (GC-MS).....	52
2.5.3 Elettronebulizzazione (o elettrospray) con Spettrometria di massa (ESI-MS).....	53
3 Risultati e discussione.....	55
3.1 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori.....	55
3.2 Prove catalitiche.....	60
3.2.1 Prove in borato e in HMF 0,02 M	61
3.2.2 Prove catalitiche a concentrazione maggiore di 0,02 M.....	66
3.2.3 Prove di stabilità	72
2.3 Caratterizzazione delle schiume bimetalliche al termine dei cicli catalitici	74
3.3 Caratterizzazione dei sottoprodotti di reazione	79
4 Conclusioni	89
Bibliografia	91

Scopo della tesi

Negli ultimi decenni la produzione di carburanti e sostanze chimiche a partire da biomasse ha assunto un ruolo importante per minimizzare la dipendenza dal petrolio. Una specie derivata dalla conversione delle biomasse che risulta di particolare interesse è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), il quale è una importante molecola piattaforma. Tra i processi impiegati in ambito industriale per la trasformazione di tale composto si ritrova l'idrogenazione.

Una soluzione innovativa per attuare l'idrogenazione di tale composto è per via elettrocatalitica, che a differenza delle alternative classiche non utilizza H_2 gas come fonte di protoni ma bensì H^+ dell'acqua. Tra gli elettrocatalizzatori impiegabili in questa trasformazione si ritrovano le schiume metalliche che risultano efficaci per la loro struttura 3D. Tale struttura possiede una superficie più elevata, più siti attivi e una maggiore penetrazione dell'elettrolita e diffusione dei gas rispetto ad un semplice sistema 2D. Le schiume possono essere impiegate tal quali oppure utilizzate come supporto per una fase elettrocataliticamente più attiva.

Questo lavoro di tesi prosegue lo studio già avviato dal gruppo di ricerca sugli elettrocatalizzatori 3D, basati su schiume di rame a poro aperto sulle quali viene depositato argento. La reazione di interesse è l'idrogenazione selettiva del gruppo formile dell'HMF ad ossidrile, che conduce al 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), il quale è utilizzato come monomero per la produzione di schiume poliuretaniche.

In particolare sono studiate due modalità di deposizione di argento, partendo da una soluzione acquosa di $AgNO_3$: lo spostamento galvanico e l'elettrodeposizione. La tesi prevede valutare l'effetto del metodo di deposizione di argento sull'attività catalitica delle schiume, con l'obiettivo di migliorare la produttività del sistema elettrocatalitico, cioè aumentare la quantità di prodotto ridotto nel tempo e trattare delle soluzioni di HMF più concentrate, con l'obiettivo finale di raggiungere la conversione di soluzioni a concentrazioni industriali.

Tutte le schiume sono state sottoposte a cicli catalitici a diversa concentrazione di HMF, 0,02 M, 0,05 M, 0,10 M, confrontando i dati di conversione, selettività, efficienza faradica e produttività per evidenziare le differenze di attività catalitica tra i diversi catalizzatori. Le schiume sono state caratterizzate prima e al termine della sequenza di cicli catalitici.

Infine sono stati caratterizzati alcuni dei sottoprodotti presenti nella miscela di reazione finale, proponendo un meccanismo di reazione più specifico per soluzioni a concentrazione più elevata.

1 Introduzione

La crescente domanda energetica, combinata all'esaurimento delle fonti fossili e alle crescenti preoccupazioni politiche ed ambientali sul cambiamento climatico, hanno reso indispensabile lo sviluppo di nuovi percorsi sostenibili per la produzione di energia, carburanti e sostanze chimiche.

Come mostrato nella figura 1.1, attualmente la produzione energetica mondiale è legata al massiccio sfruttamento di combustibili fossili, che rappresentano più dell'80% delle fonti utilizzate [1].

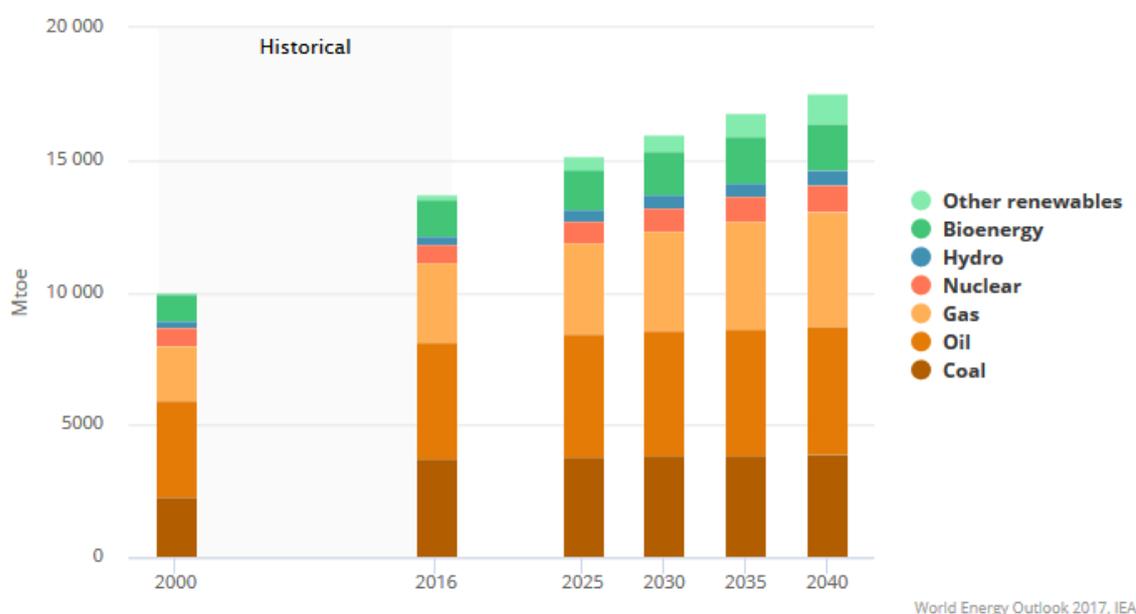


Figura 1.1: Domanda mondiale di energia totale primaria fino al 2016 e previsioni future in virtù delle nuove politiche ambientali [1].

Una conseguenza dello sfruttamento delle fonti fossili è l'emissione di CO₂ nell'atmosfera, la quale è uno dei principali gas serra. È stato dimostrato che esiste una diretta correlazione tra l'aumento della concentrazione di CO₂ e l'innalzamento della temperatura globale [2]. Inoltre tali fonti sono consumate ad una velocità maggiore di quella necessaria a rigenerarsi, perciò saranno ancora disponibili solo per un limitato periodo di tempo. E' necessario, quindi, lo sviluppo di una strategia per far fronte all' aumento della domanda energetica nonché al problema relativo alle emissioni di CO₂ e del riscaldamento globale.

Una possibile soluzione si trova nell'utilizzo di energia proveniente da fonti rinnovabili: si definiscono "rinnovabili" tutte quelle fonti che si rigenerano almeno alla stessa velocità alla quale vengono consumate. Ne fanno parte l'energia solare, eolica, geotermica, idroelettrica e le biomasse.

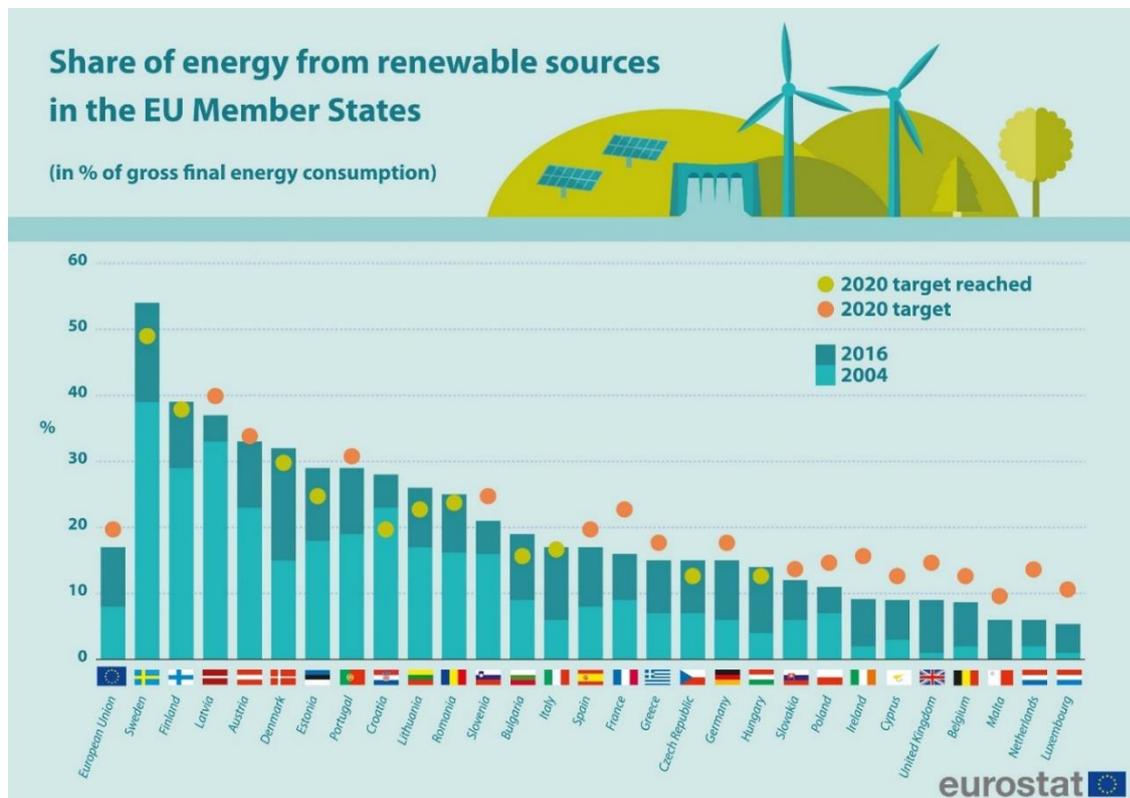


Figura 1.2: frazione di energia da fonti rinnovabili rispetto al consumo energetico lordo nell'UE [3].

Come mostrato in Figura 1.2, nel 2016 circa il 17% dell'energia prodotta all'interno dell'Unione Europea è stata prodotta attraverso fonti rinnovabili. L'obiettivo proposto è arrivare al 20% entro il 2020 [3]. L'Italia assieme a molti altri paesi ha raggiunto questo obiettivo.

Tra le varie fonti rinnovabili sono le biomasse a fornire più del 60% dell'energia rinnovabile prodotta nell'UE (figura 1.3).

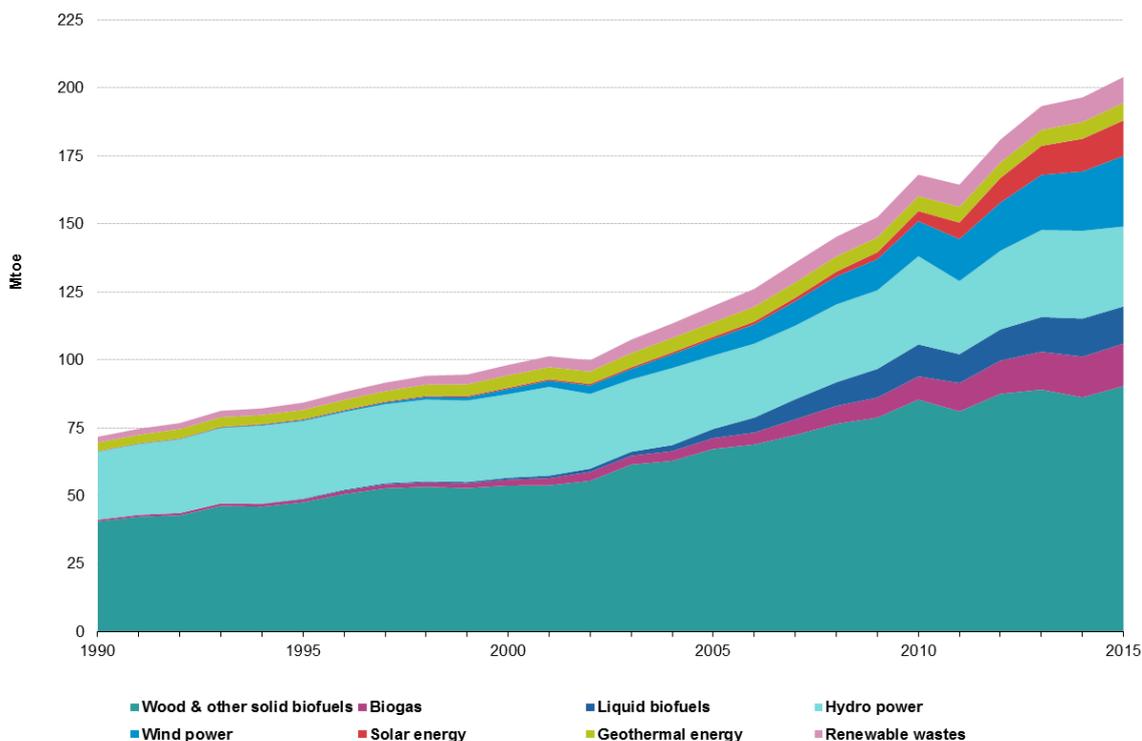


Figura 1.3: produzione di energia primaria da fonti rinnovabili all'interno dell'UE [3].

Attraverso la trasformazione delle biomasse è possibile minimizzare la nostra dipendenza da prodotti ottenuti da petrolio, producendo sia carburanti che sostanze chimiche [4] [5].

Oltre alla diretta produzione di energia appare molto interessante convertire le biomasse in prodotti chimici, alcuni dei quali non sono facilmente ottenibili dalla petrolchimica come i composti organici polifunzionali come il 5-idrossimetilfurfurale, la furfurale, l'acido levulinico [5]. Tra i possibili processi di sintesi troviamo una nuova tecnica innovativa, che è l'elettrocatalisi. È stato recentemente proposto un nuovo modello di futuro energetico sostenibile (illustrato in figura 1.4) che prevede la combinazione di energia rinnovabile, biomasse ed elettrocatalisi, attraverso l'utilizzo dell'energia prodotta da fonti rinnovabili, ad esempio il solare o l'eolico, come fonte energetica per alimentare impianti chimici che sfruttano l'elettrocatalisi, per produrre sia carburanti che prodotti di sintesi [6].

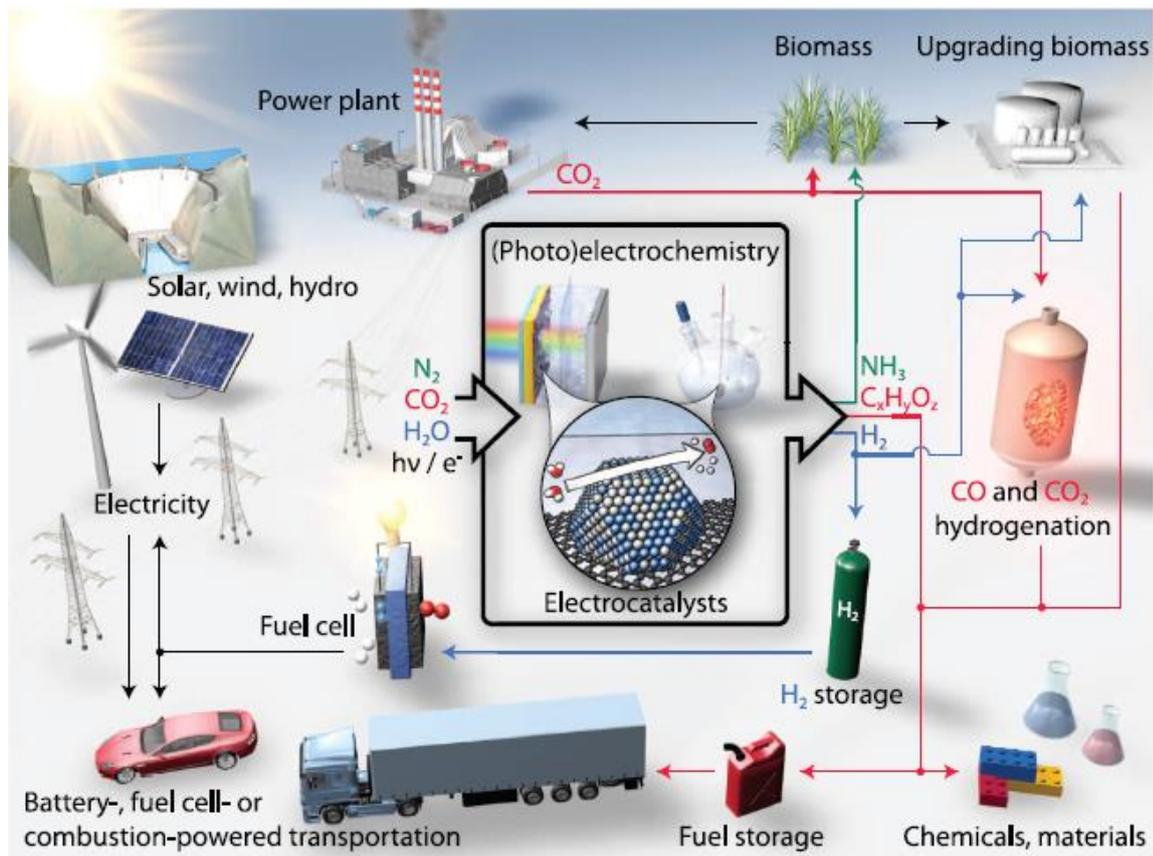


Figura 1.4: schema di un panorama energetico sostenibile basato sull' utilizzo dell'elettrocatalisi per la produzione di prodotti chimici e carburanti [6].

1.1 La Biomassa

Secondo la Direttiva Europea 2009/28/CE per biomassa si intende: “La frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [7].

Non sono considerabili biomasse tutti i composti formati per fossilizzazione di resti organici, come i principali combustibili fossili o i loro derivati.

Le biomasse possono essere suddivise in base al comparto di provenienza e comprendono:

- Prodotti e residui provenienti dal comparto forestale e agroforestale
- Prodotti provenienti da coltivazioni agricole e residui delle lavorazioni agricole e agroindustriali
- Alghe

- Reflui zootecnici
- Frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU), definita anche frazione umida.

Ne consegue che, a seconda della fonte dalla quale derivano, le biomasse presentano composizioni e caratteristiche molto diverse tra loro che ne influenzano il possibile impiego. Nonostante la diversa composizione, ciò che accomuna queste biomasse è l'essere la forma più sofisticata di accumulo dell'energia solare [8]. Le piante infatti attraverso il processo di fotosintesi sono in grado di convertire H₂O e CO₂ in sostanze più complesse, come carboidrati e O₂, convertendo l'energia solare in energia chimica secondo la seguente reazione 1.1:



Al termine della loro vita, l'energia chimica viene recuperata tramite diversi processi, come ad esempio la combustione (reazione 1.2), la quale può essere vista come l'esatto opposto della fotosintesi:



Con la combustione viene quindi consumato l'ossigeno prodotto durante la fotosintesi e viene liberata CO₂. L'intero processo di fotosintesi e combustione può essere visualizzato come un ciclo in cui complessivamente non si ha emissione di CO₂, quindi controllando il rinnovo biologico e la produzione energetica è possibile minimizzare l'emissione di questo gas serra. Questo sistema non è applicabile alle classiche fonti fossili in quanto il loro rinnovo biologico avviene in un arco di tempo di milioni di anni.

In realtà l'energia solare che arriva alla biomassa non è esattamente la stessa che viene rilasciata durante la combustione, la fotosintesi infatti non è un processo molto efficiente nel trasformare l'energia radiante in energia chimica.

Della radiazione solare incidente solo la frazione dello spettro compresa tra 0,4 e 0,7 μm può essere utilizzata per il processo, che equivale a circa il 50% del totale. Un'altra perdita è dovuta alla radiazione che viene riflessa dalla superficie delle foglie o che viene trasmessa come energia termica ed equivale a circa il 10% della radiazione iniziale. Inoltre la fotosintesi non è un processo ideale, quindi la radiazione incidente non viene convertita completamente. L'insieme di tutti questi processi fa sì che solo il 7% della radiazione incidente può essere effettivamente

utilizzato per la fotosintesi. Infine è da considerare che le piante non crescono nell'ambiente ideale in termini di temperatura, umidità e nutrienti. Il risultato finale di tutti queste considerazioni è che solo una frazione compresa tra lo 0,15 e 0,50% dell'energia iniziale viene sfruttata effettivamente per il processo di fotosintesi [9]. Le biomasse, a seconda della loro origine possono essere divise in tre grandi gruppi:

- Biomasse naturali: Sono tutte quelle che vengono generate senza l'intervento dell'uomo. Sono spesso inutilizzabili a causa del costo di gestione e trasporto.
- Biomasse residuali: Ne fanno parte gli scarti generati dalle attività agricole, agroindustriali e forestali nonché i rifiuti solidi urbani. Rappresentano un importante risorsa perché con esse si può conciliare lo sfruttamento di una fonte rinnovabile, e la gestione di materiali che altrimenti sarebbero considerati un rifiuto da smaltire, con tutte le problematiche ambientali annesse.
- Biomasse derivate da colture energetiche dedicate: sono colture dedicate al solo scopo di produrre biocarburanti. Ne fanno parte le piante oleaginose come la soia o il girasole usate per produrre biodiesel, le piante alcaligene come la canna da zucchero per la produzione di bioetanolo e le colture lignocellulosiche.

Questa ultima categoria è da monitorare in particolar modo, perché la destinazione di colture alla produzione di biocarburanti può sottrarre i terreni alla produzione di alimenti [10]. Per questo si evita di utilizzare colture che possono essere usate per la produzione di cibo, ma si tende a sviluppare processi per il trattamento di biomasse da fonti diversificate [11].

Tra le biomasse disponibili è quella di origine vegetale che risulta più interessante, in quanto la materia cellulosica è il composto organico più abbondante sul pianeta [12] [13]. Un'importante fonte di biomasse, utilizzabile per la produzione di carburanti e composti chimici, sono gli scarti lignocellulosici. Essi hanno assunto sempre più importanza perché essendo abbondanti in natura e prodotti in grande quantità dalle industrie agroalimentari possono essere reperiti a prezzi ridotti.

1.2 La Biomassa Lignocellulosica

Come già indicato, le biomasse hanno composizione variabile a seconda del tipo e della provenienza [14]. Per le biomasse lignocellulosiche la composizione è rappresentata principalmente da cellulosa (40-50%), emicellulosa (20-30%) e lignina (10-25%). In parte minoritaria sono anche presenti composti a basso peso molecolare come terpeni, grassi, cere, fenoli e sali inorganici di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe.

La cellulosa è un polimero naturale formato per condensazione del D-glucosio attraverso i legami glicosidici β -1,4. La struttura finale, mostrata in figura 1.5, è una catena lineare composta da un numero di unità di 500-15000 a seconda della pianta di origine.

Nonostante la grande quantità di gruppi ossidrilici la macromolecola presenta un comportamento idrofobico a causa delle interazioni inter e intramolecolari. Il polimero finale si presenta rigido, idrofobico e insolubile anche in solventi organici [15].

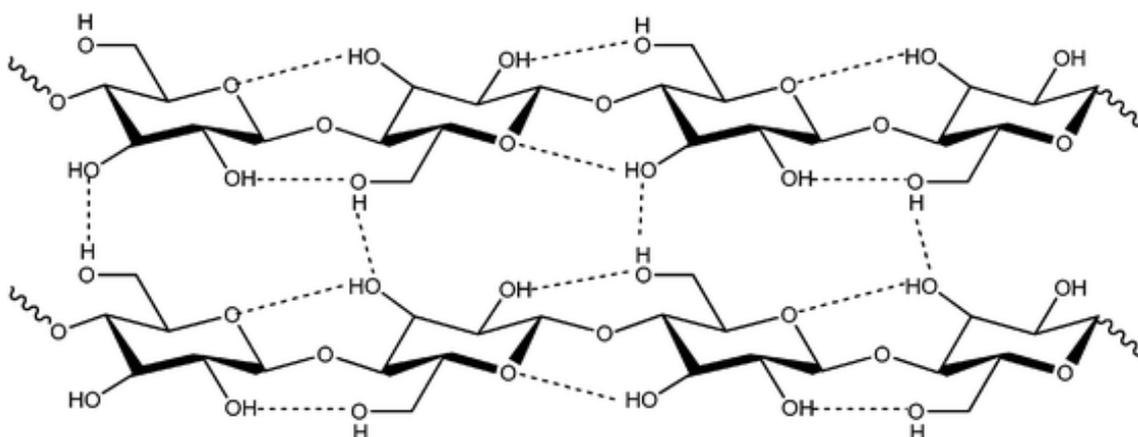


Figura 1.5: Struttura della cellulosa e interazioni tra le varie catene.

L'emicellulosa è il secondo polimero naturale più diffuso dopo la cellulosa. A differenza di quest'ultima, che è un omopolimero, l'emicellulosa è un eteropolimero composto da diversi monomeri. Tali monomeri sono zuccheri esosi (glucosio, galattosio e mannosio) e pentosi (xilosio e arabinosio) oppure loro derivati. La loro presenza e distribuzione dipende dalla pianta d'origine. Non avendo una struttura univoca con il termine emicellulosa si indica un generico polisaccaride della membrana cellulare estraibile con una soluzione di NaOH

diluita ($10\pm 8\%$). Un'altra importante differenza tra cellulosa e emicellulosa è nella struttura: quella della cellulosa è lineare e composta anche da migliaia di unità ripetenti mentre l'emicellulosa presenta delle ramificazioni ed è più leggera (50-200 unità).

La struttura dell'emicellulosa può essere schematizzata attraverso uno scheletro centrale composto da un polimero dal quale si propagano delle ramificazioni. Le emicellulose a seconda della natura dello scheletro centrale possono essere classificate in diverse famiglie, tra questa la più diffusa in natura è quella composta da polimeri xilanici. Essa si presenta come una catena centrale di unità di xilosio legate tramite legami glicosidici β -1,4, in cui una parte delle unità (10-20%) presenta gruppi laterali (figura 1.6) [16].

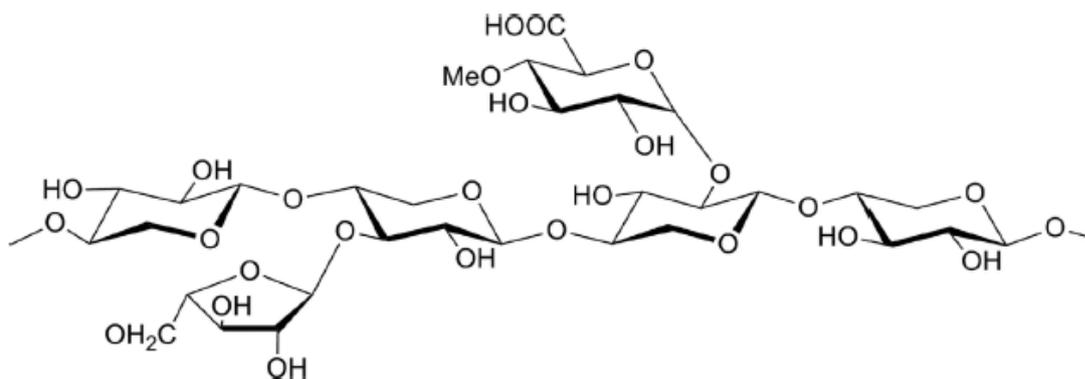


Figura 1.6: Struttura tipo dell'emicellulosa a base di polimeri xilanici.

La lignina è un polimero eterogeneo composto in maniera preponderante da unità fenilpropaniche con gruppi metossi sull'anello, legate tra loro da ponti eterei ($C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$) [16]. I tre principali precursori della lignina sono il para-cumarilalcol, alcol conifilico e alcol sinapilico (mostrati in figura 1.7), i quali si differenziano per la presenza di rispettivamente uno, due e tre gruppi metossi sull'anello aromatico. Lo scopo della lignina è fare da collante tra i vari comparti di cellulosa e emicellulosa, donando resistenza e rigidità alla parete cellulare e protezione contro insetti e agenti patogeni [17].

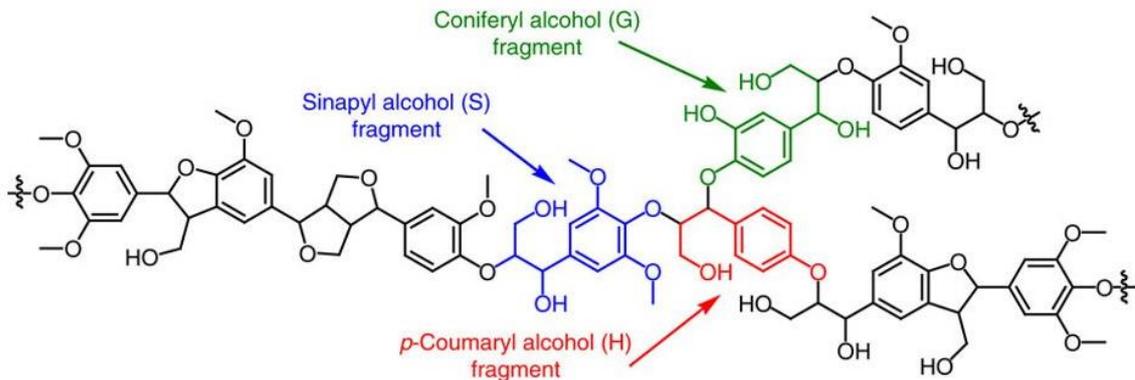


Figura 1.7: Struttura tipo della lignina e dei principali monomeri che la compongono [18].

All'interno della biomassa lignocellulosica, le catene di cellulosa sono impaccate in microfibrille stabilizzate dai legami idrogeno, le fibrille sono legate tra di loro attraverso l'emicellulosa e altri polimeri amorfi derivanti da zuccheri e ricoperte da lignina.

La struttura che si viene a formare è illustrata in figura 1.8. Le pareti cellulari vegetali sono suddivise in pareti primarie (PW) e pareti secondarie (SW) e la distribuzione delle tre componenti (cellulosa, emicellulosa e lignina) varia sensibilmente al loro interno. La parete secondaria è composta a sua volta da altre pareti definite SW1, SW2 e SW3. La zona che contiene più cellulosa è la SW2, la quale si presenta anche più spesso degli altri. Infine la lamella centrale lega più cellule tra loro, ed è composta quasi interamente da lignina [19].

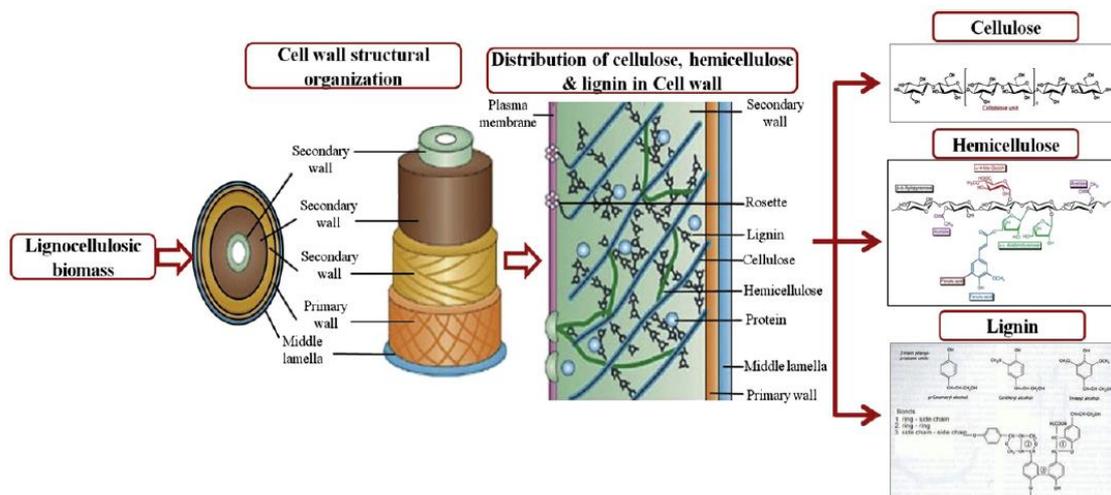


Figura 1.8: Struttura tipo della biomassa lignocellulosica [20].

La complessa struttura tridimensionale risultante rende la biomassa lignocellulosica impossibile da convertire tal quale, pertanto è necessario

effettuare dei pretrattamenti che consentano la separazione delle tre componenti, le quali verranno poi trattate distintamente.

1.3. Conversione della biomassa lignocellulosica

La difficoltà di lavorazione di questa materia prima è principalmente dovuta alla presenza della lignina, la quale fornisce alla biomassa una particolare resistenza meccanica e chimica, quindi i pretrattamenti sono mirati alla rottura di questa barriera allo scopo di recuperare la parte polisaccaridica per poi depolimerizzarla successivamente per idrolisi e ottenere zuccheri semplici, che verranno utilizzati per la produzione di composti di sintesi e carburanti.

La fase di pretrattamento ha costi elevati, ma ha anche un rilevante impatto su tutti i costi relativi alle operazioni a valle, come il trattamento della corrente uscente, del residuo solido e di eventuali sottoprodotti ottenuti [20].

Questi processi preliminari possono essere suddivisi in quattro gruppi: meccanici, chimico-fisici, chimici e biologici.

1.3.1. *Pretrattamenti meccanici o fisici*

Nel primo passaggio si effettuano operazioni di macinazione, taglio ed estrusione, non intervenendo sulla composizione della biomassa ma sulla forma, dimensioni e densità del bulk, con l'obiettivo di massimizzare l'area superficiale e diminuire la cristallinità della cellulosa. Lo scopo è ottenere una frazione più facile da trattare nelle fasi successive della lavorazione, favorendo l'idrolisi e la solubilizzazione dei polisaccaridi.

Sono processi molto costosi e spesso non vengono utilizzati come unico pretrattamento, ma piuttosto come lavorazione preliminare che precede l'utilizzo di un trattamento chimico-fisico [20].

1.3.2. *Pretrattamenti chimico-fisici*

I processi più utilizzati appartenenti a questo gruppo sono lo steam explosion catalizzato e non, l'ammonia fiber explosion, l'ammonia recycle percolation e i pretrattamenti con acqua calda [21] [22].

- Steam explosion: consiste in un trattamento con vapore saturo ad alta pressione e temperatura (160-260 °C) per un breve periodo (da parecchi secondi a qualche minuto), seguito da una rapida depressurizzazione del sistema fino a pressione atmosferica. In questo modo le fibrille della lignina vengono rotte e l'emicellulosa viene idrolizzata e solubilizzata, così da potere essere separata dalla cellulosa. Le temperature, le pressioni e i tempi di esposizione dipendono dal tipo e dalle dimensioni della biomassa considerata. Il processo può essere migliorato aggiungendo delle specie acide come CO₂ o SO₂, le quali catalizzano l'idrolisi acida degli oligomeri dell'emicellulosa. L'utilizzo della catalisi acida si traduce nella riduzione dei tempi e delle temperature di processo e la possibilità di estendere il processo a uno spettro più ampio di biomasse. Tuttavia questa tecnica possiede anche degli svantaggi come la formazione di prodotti di degradazione acida degli zuccheri, come le aldeidi, che devono essere neutralizzate nei passaggi successivi. Inoltre si generano anche composti che possono inibire i microrganismi utilizzati nei processi successivi [23].
- Ammonia fiber explosion (AFEX): il processo è molto simile allo steam explosion con la differenza che la biomassa è trattata con ammoniaca liquida anidra a temperature più moderate (60-100 °C) e per tempi più prolungati (30 minuti). Come nel processo precedente anche per l'AFEX c'è una compressione seguita da una rapida decompressione. Quest'ultima fase porta al rigonfiamento della biomassa con distruzione dei legami tra lignina e carboidrati, perdita della cristallinità della cellulosa, idrolisi dell'emicellulosa, ammonolisi di legami C-O-C e aumento dell'area superficiale rendendo la struttura finale più accessibile [24] [25].
- Ammonia recycle percolation (ARP): si fa scorrere una soluzione acquosa di ammoniaca (10-15% m/m) ad elevate temperature (150-170 °C) attraverso un letto impaccato con la biomassa per un tempo maggiore rispetto all'AFEX, con conseguenti costi di gestione maggiori [26]. Il vantaggio di utilizzare questa tecnica sta nella possibilità di rimuovere la maggior parte della lignina (75-85%) e solubilizzare più della metà dell'emicellulosa (50-60%) mantenendo alto il contenuto di cellulosa. Questo è dovuto alla selettività dell'ammoniaca di ammonolizzare i legami della lignina e solubilizzare l'emicellulosa.

- Trattamento con acqua calda (liquid hot water o LHW): Il trattamento avviene con acqua ad alta temperatura (160-240 °C) e ad elevata pressione per mantenere il fluido allo stato liquido. A differenza dello steam explosion si utilizza un reattore in flusso senza depressurizzazione. Il trattamento LHW permette di migliorare la digeribilità della cellulosa, l'estrazione degli zuccheri e il recupero dei pentosi senza produrre prodotti di degradazione che sono inibitori per la fermentazione degli zuccheri [27].

1.3.3. *Pretrattamenti chimici*

Sono le tecniche di pretrattamento più studiate. La maggior parte dei processi sono basati sulla reazione di idrolisi attraverso la quale è possibile recuperare i singoli monomeri derivanti dalla cellulosa e dall'emicellulosa. L'idrolisi può essere condotta in ambiente acido o alcalino.

Il pretrattamento acido è sfruttato per rompere la struttura rigida del materiale lignocellulosico. Esso può essere effettuato utilizzando soluzioni concentrate o diluite di diverse specie ma il più utilizzato è l'acido solforico diluito (0.2-2.5%). La biomassa viene trattata con la soluzione e mantenuta in agitazione ad alta temperatura (130-210 °C) per tempi variabili tra qualche minuto fino ad alcune ore, in alternativa possono essere utilizzati anche acido cloridrico, fosforico e nitrico. Il principale vantaggio di questa tecnica sta nel poter ottenere l'idrolisi dell'emicellulosa in zuccheri fermentabili e quindi evitare un conseguente processo di idrolisi enzimatica. Gli svantaggi risiedono nel dover utilizzare particolari apparecchiature contro la corrosione ed il trattamento della corrente uscente prima di essere inviata allo stadio successivo. Inoltre, a causa dell'ambiente acido, gli zuccheri semplici derivati dall'emicellulosa possono subire una degradazione a furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (HMF), i quali sono inibitori nel processo biologico [28] [29].

Il trattamento alcalino consiste nell'uso di basi come idrossido di sodio, potassio o calcio, ammonio e calce. Il processo consiste nel mescolare la biomassa e la soluzione alcalina ad una determinata temperatura per un certo periodo. L'ambiente risultante causa la degradazione degli esteri e dei legami glucosidici delle catene laterali con conseguente alterazione della struttura della lignina, rigonfiamento e parziale perdita di cristallinità della cellulosa [30] [31] [32] e

parziale solvatazione dell'emicellulosa. Le condizioni utilizzate per il trattamento alcalino sono solitamente meno rigide se paragonate agli altri pretrattamenti, in quanto può essere effettuato a temperatura e pressione ambiente, ma in questo caso richiede tempi più lunghi. Prima di iniziare l'idrolisi enzimatica è richiesto uno stadio per eliminare lignina ed inibitori.

Un altro pretrattamento di tipo chimico è il wet oxidation che consiste nell'ossidazione tramite ossigeno di composti disciolti in acqua. Questa tecnica sfrutta due reazioni diverse ovvero l'idrolisi a bassa temperatura e l'ossidazione ad alta temperatura. La procedura consiste nella macinazione a secco della biomassa seguita dalla sua introduzione in acqua. Alla sospensione viene aggiunto Na_2CO_3 per limitare la formazione di sottoprodotti e infine viene insufflato ossigeno. Solitamente si lavora a temperatura di 195 °C e 12 bar di pressione [33] [34] [35].

1.3.4. *Pretrattamenti biologici*

Sfruttano i microorganismi capaci di degradare la biomassa legnosa, come funghi e batteri, per modificare la sua composizione chimica e renderla più suscettibile alla successiva digestione enzimatica. A differenza dei precedenti processi quelli biologici avvengono a temperature più basse e con velocità di reazione minori. Essi presentano interessanti vantaggi come l'assenza di utilizzo di reagenti chimici, la ridotta domanda energetica e le condizioni di utilizzo meno severe. I principali svantaggi risiedono nell'utilizzo di apparecchiature più grandi e nella necessità di mantenere controllate le condizioni di reazione, inoltre i microorganismi non degradano solamente la lignina ma anche l'emicellulosa e la cellulosa.

A valle di queste operazioni di pretrattamento si ottiene la separazione delle componenti della biomassa e i relativi monomeri, che a questo punto possono proseguire per le successive trasformazioni. Queste componenti risultano molto versatili perché attraverso esse è possibile allestire una filiera di trasformazione (detta bioraffineria) che consente di ottenere una serie di molecole piattaforma che possono essere convertite in una vasta gamma di differenti prodotti.

1.4. La Bioraffineria

Mentre tutte le fonti energetiche rinnovabili possono essere utilizzate per la produzione di energia elettrica (attraverso celle fotovoltaiche, pale eoliche, ecc...), le biomasse sono l'unica fonte rinnovabile che può essere impiegata per la produzione di biocarburanti o composti chimici, in quanto sono l'unica fonte ricca di carbonio disponibile sulla Terra a parte le fonti fossili [36] [37] [38]. Attualmente la maggior parte dei prodotti chimici sono sintetizzati a partire da petrolio, di quest'ultimo solo una piccola percentuale viene utilizzata nell'industria chimica mentre la quasi totalità è impiegata per la produzione di energia.

I vari materiali grezzi di origine vegetale, possono costituire una valida alternativa alle fonti fossili sia a scopo energetico, utilizzandoli direttamente come combustibile o per la sintesi di biocombustibili, che a scopo non energetico per la produzione di composti chimici [39]. Per operare queste trasformazioni si ricorre ad un insieme di processi di trasformazione noto come bioraffineria. Per bioraffineria si intende la trasformazione sostenibile delle biomasse in uno spettro di prodotti commerciabili ed energia [40].

È un concetto analogo a quello della raffineria petrolchimica che prevede la trasformazione del petrolio in carburanti o composti chimici. Questa analogia deriva dal fatto che il petrolio e le altre fonti fossili sono generate dalla decomposizione naturale delle biomasse.

La differenza sostanziale deriva dal fatto che nella bioraffineria si utilizza una frazione della materia prima maggiore per la sintesi di composti chimici ad alto valore aggiunto anziché di combustibili (figura 1.9).

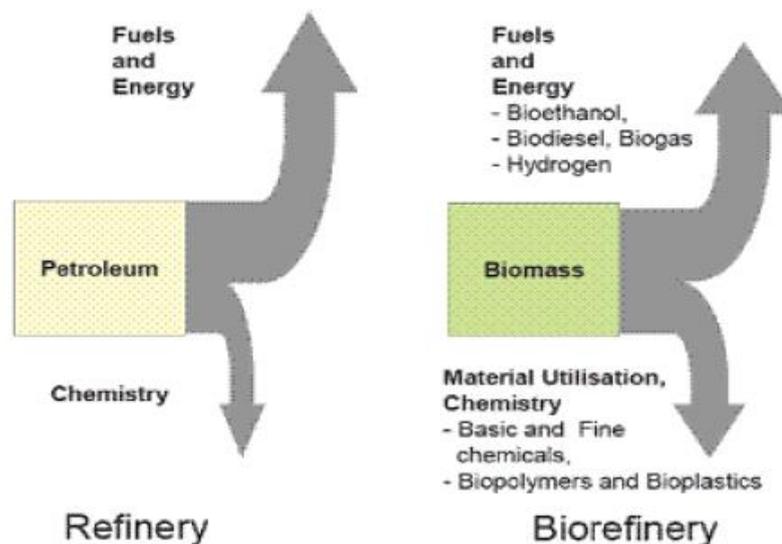


Figura 1.9: confronto tra bioraffineria e raffineria petrolchimica [41].

Quindi la biomassa può essere convertita per ottenere gli stessi identici prodotti ottenibili per via petrolchimica, permettendo un'integrazione con quest'ultima [42]. Ad esempio, la lignina può essere utilizzata per la produzione di BTX e fenoli mentre da cellulosa ed emicellulosa si possono produrre etilene, propilene e butadiene tramite le vie di sintesi illustrate in figura 1.10.

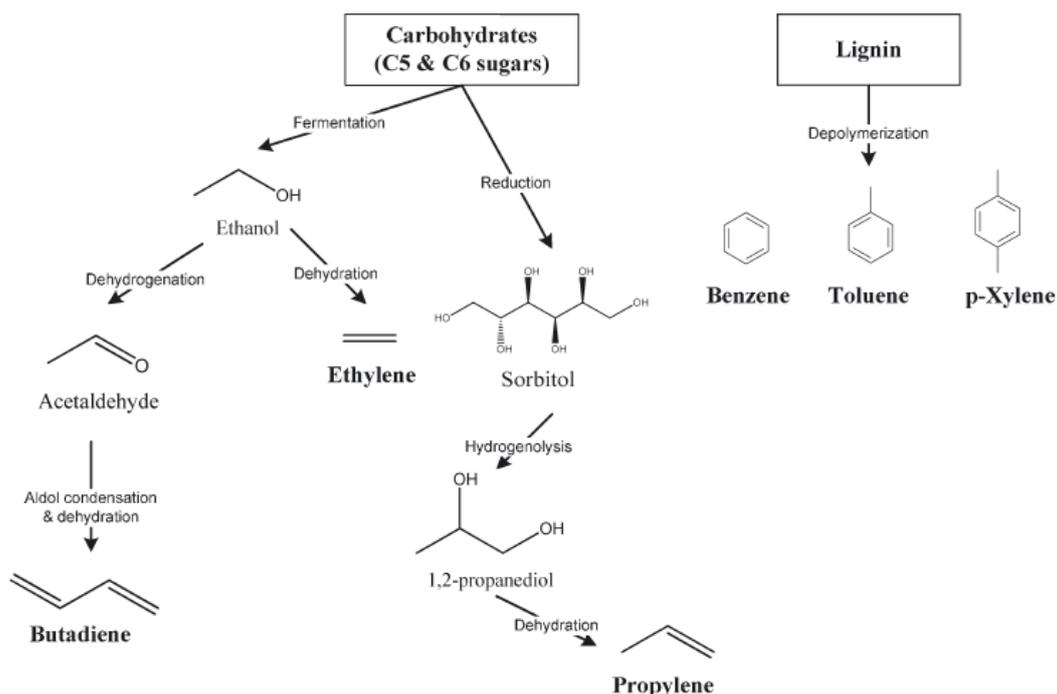


Figura 1.10: Prodotti petrolchimici più importanti che possono essere ottenuti dalla biomassa lignocellulosica [43].

In realtà, ottenere questi prodotti a partire da biomassa presenta una serie di problematiche legate al fatto che i processi di produzione non sono ancora stati ottimizzati, come invece si è verificato per i corrispettivi della petrolchimica. Esistono quindi limitazioni legate alla conversione e resa dei prodotti. Risulta più interessante l'impiego di biomasse per la produzione di molecole piattaforma le quali riflettono meglio la composizione della materia prima e possono essere ottenute più facilmente. Una delle maggiori problematiche nell'utilizzo delle biomasse per la produzione di idrocarburi è l'alta frazione di ossigeno, che quindi dovrà essere rimossa. Risulta quindi più conveniente e interessante sintetizzare molecole piattaforma da utilizzare come materiale di partenza. [43]

La lignina, ad esempio, può essere depolimerizzata per ottenere i prodotti aromatici ossigenati mostrati in figura 1.11, i quali sono molto difficili da produrre a partire da petrolio. Il problema maggiore in questo processo è utilizzare una tecnologia che permetta la scissione selettiva dei legami in modo da conservare le strutture monomeriche [44].

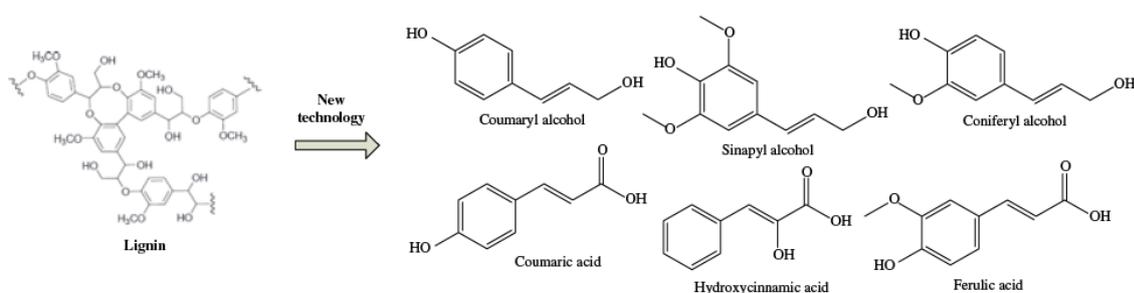


Figura 1.11: prodotti derivati dalla depolimerizzazione della lignina [43].

I carboidrati derivati da cellulosa ed emicellulosa, ai quali spesso ci si riferisce come frazione C₅ e C₆, invece possono essere convertiti in più un ampio spettro di prodotti. I processi possono essere raggruppati in due grandi categorie: quelli chemocatalitici e quelli biocatalitici, attraverso i quali si ottengono diversi composti, alcuni dei più importanti riportati in figura 1.12.

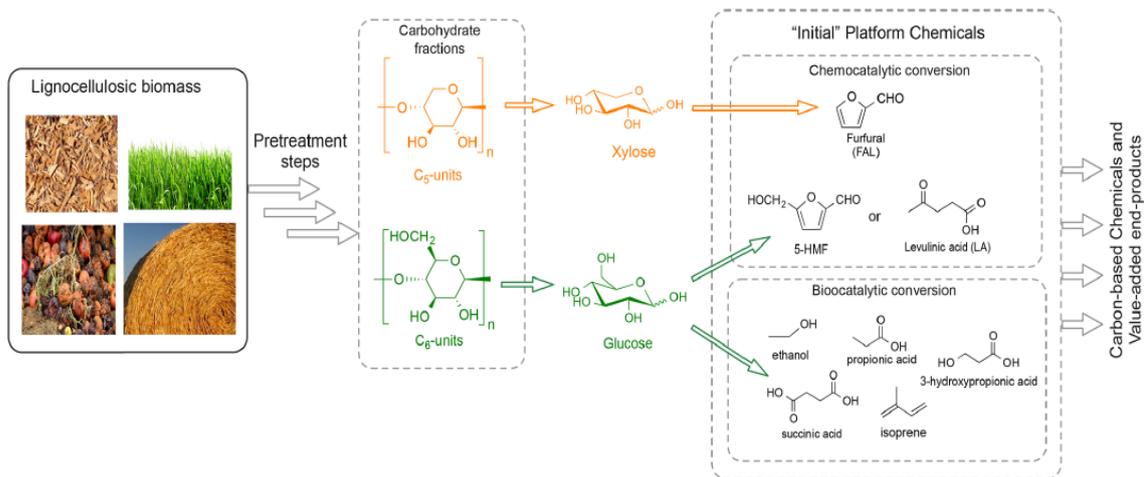


Figura 1.12: Alcuni prodotti derivati dalla conversione chemocatalitica e biocatalitica della biomassa lignocellulosica [45].

Al fine di ridurre la frazione di ossigeno presente, una reazione molto sfruttata è la disidratazione catalizzata, la quale può essere condotta sia in un sistema omogeneo che eterogeneo.

Nel primo caso vengono utilizzati acidi inorganici o di Lewis, il più comune H_2SO_4 sia concentrato che diluito. Il problema dell'impegno di una catalisi omogenea è la difficile separazione di prodotti e reagenti ed il recupero del catalizzatore.

La conversione catalitica eterogenea invece presenta una buona tolleranza alle impurità e un tempo di vita del catalizzatore maggiore rispetto al sistema omogeneo e biocatalitico.

La biocatalisi è un altro metodo molto utilizzato, specialmente nell'industria alimentare, in quanto rende possibile effettuare reazioni molto selettive o enantioselettive. Tuttavia questo sistema presenta delle problematiche come la difficoltà nella purificazione delle correnti uscenti, la sensibilità degli enzimi o microrganismi alla temperatura e al pH e la bassa produttività [45].

Non sempre l'ossigeno in eccesso deve essere rimosso. Esistono infatti dei casi dove i carboidrati vengono cataliticamente ossidati, come nel caso dell'acido gluconico [46].

I prodotti ottenibili sono raggruppati in base al numero di atomi di carbonio, tra i più importanti troviamo:

- C2: L'unico prodotto che compare in questa categoria è l'etanolo e in quanto ottenuto da fonti naturali ci si riferisce ad esso come bioetanolo;

- C3: Acido 3-idrossipropionico, acido propionico, acetone, acido lattico;
- C4: acido fumarico e succinico;
- C5: Furfurale, acido itaconico, xilitolo, acido levulinico;
- C6: sorbitolo, 5-idrossimetilfurfurale, acido gluconico.

Tra le possibili molecole che possono essere ottenute troviamo un'importante famiglia che è quella dei furani.

1.5 I Furani

I furani rappresentano un'importante categoria di composti ottenibili da biomasse, in quanto possono essere utilizzati come materiali di partenza per la sintesi di prodotti per sostituire quelli derivati dal petrolio o [47] [48]. Il capostipite di questi composti è il furfurale (2-furaldeide), ottenuto dalla disidratazione acida ad alta temperatura degli zuccheri pentosi come lo xilosio, il quale a sua volta può essere prodotto dall'idrolisi acida dello xilano (figura 1.13).

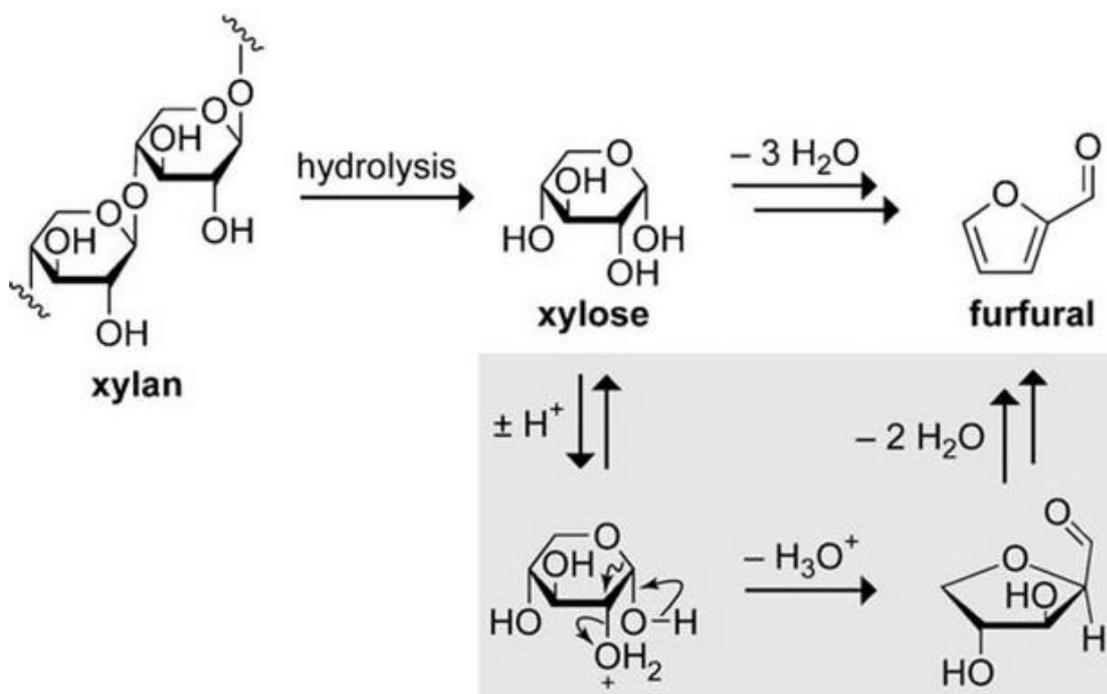


Figura 1.13: Sintesi del furfurale a partire da xilano. In grigio il meccanismo di reazione ipotizzato [49].

Un altro importante prodotto appartenente a questo gruppo è il 5-idrossimetilfurfurale (abbreviato in HMF) che può essere sintetizzato con lo stesso procedimento del furfurale, ma utilizzando come materiale di partenza zuccheri esosi (figura 1.14), come ad esempio il fruttosio e il glucosio [5]. L'HMF è considerata una delle più importanti molecole piattaforma, in quanto dotata sia di un gruppo funzionale alcolico che di uno aldeidico, dalla quale è possibile sintetizzare molecole di interesse industriale.

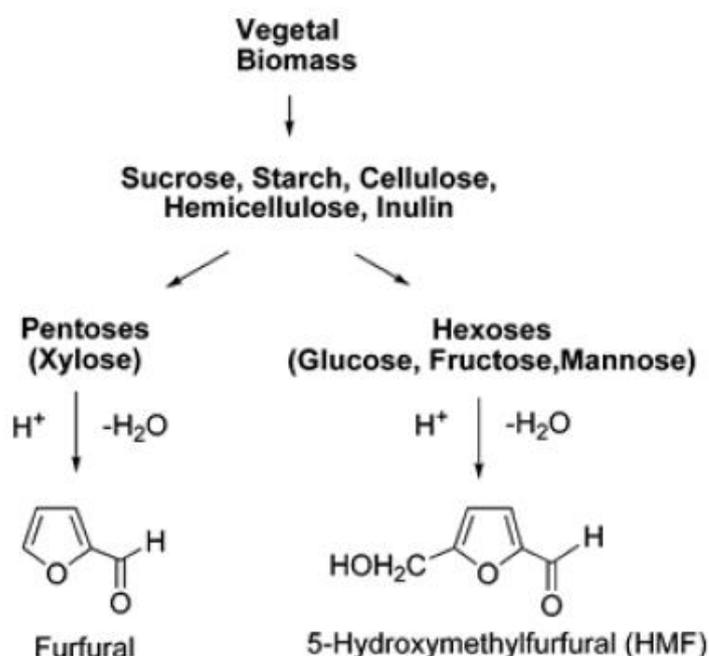


Figura 1.14: Schema di sintesi di furfurale e 5-idrossimetilfurfurale a partire da biomassa [50].

1.5.1 Sintesi dell'HMF

L'HMF può essere sintetizzato attraverso 3 vie [51]:

La prima, come accennato precedentemente, consiste nella disidratazione diretta degli zuccheri esosi catalizzata da acidi, la quale è anche l'unico metodo industrialmente utilizzato.

La reazione consiste genericamente nella perdita consecutiva di 3 molecole d'acqua, anche se il meccanismo di reazione non è ancora completamente chiaro. Sono stati proposti numerosi meccanismi di reazione, i quali possono essere suddivisi in due gruppi: quelli che passano per la formazione di intermedi aciclici e quelli che li ipotizzano ciclici.

Il percorso aciclico (riportato nella figura 1.15) prevede l'isomerizzazione degli esosi a 1,2-enediolo, stimata essere lo stadio cineticamente determinante, con successiva doppia β -disidratazione e con la chiusura finale dell'anello con eliminazione della terza molecola d'acqua. Il meccanismo ciclico (sempre mostrato in figura 1.15) invece prevede la disidratazione dell'emiacetale al C2 seguita due β -disidratazioni consecutive all'interno dell'anello.

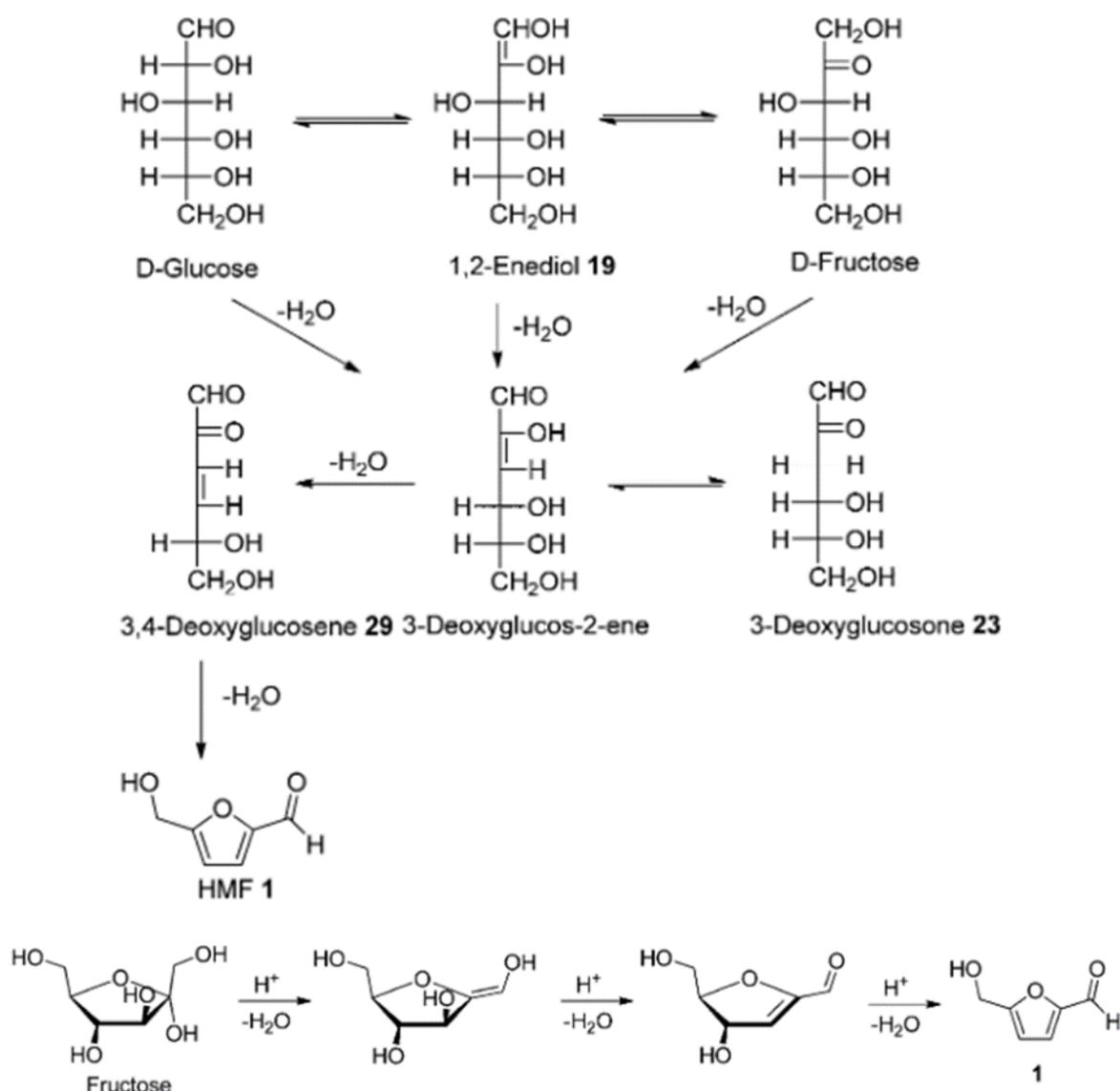


Figura 1.15: Meccanismi aciclico (in alto) e ciclico (in basso) proposti nella disidratazione di esosi a HMF [51].

Attraverso analisi con ^{13}C -NMR si è dimostrato come rispettivamente il C1 e il C6 del fruttosio vadano a formare il carbonio aldeidico e ossidrilico dell'HMF, in accordo ad entrambi i meccanismi proposti. Un altro indizio nel meccanismo di reazione può essere trovato nella diversa reattività degli zuccheri chetosi rispetto

agli aldosi. Il fruttosio risulta più reattivo e selettivo rispetto al glucosio. Questa differenza è imputabile al fatto che quest'ultimo presenta una struttura ad anello più stabile, la quale intralcia la formazione dell'intermedio enediolico nel percorso di reazione aciclico.

Nel meccanismo ciclico invece il glucosio è costretto ad isomerizzare a fruttosio prima di poter reagire. Nonostante questo svantaggio, il glucosio è comunque più studiato del fruttosio in quanto è più economico e più facilmente accessibile partendo da biomasse.

La disidratazione degli zuccheri esosi, estendibile anche a polisaccaridi, può essere effettuata utilizzando diversi solventi e catalizzatori: storicamente i primi studi riguardano gli acidi inorganici in ambiente acquoso, principalmente H_2SO_4 e HCl . Fino al 1980 la maggior parte delle ricerche si è principalmente focalizzate sulla catalisi omogenea in ambiente acquoso perché si tratta di un'ottima condizione per la solubilizzazione dei carboidrati. Tuttavia, all'utilizzo di questo tipo di catalisi sono associate tutte le problematiche associate alla separazione dei prodotti da reagenti e specie catalitiche, nonché le scarse rese (in media 45% [45]) per la formazione di sottoprodotti. Specificamente per l'HMF, una reazione parassita che si verifica in catalisi acida dell'ambiente acquoso è l'idratazione con formazione di l'acido levulinico e acido formico [51], il cui meccanismo sarà chiarito nel paragrafo 1.5.2. Inoltre i valori di conversione e resa calano sensibilmente passando da fruttosio a glucosio, mantenendo le condizioni di reazione invariate. Per ovviare al problema della scarsa resa le ricerche si sono focalizzate sull'impiego di solventi organici polari sia aprotici come DMSO, DMF, DMA, THF che protici come etanolo e isopropanolo [52], ottenendo rese migliori e lavorando a temperature minori (100-150 °C contro 120-200 °C). Tra le innumerevoli prove riportate in letteratura, il solvente organico risultato migliore è il dimetilsolfossido (DMSO) con il quale si sono ottenute anche rese superiori al 90% e la quasi assenza di acido levulinico [51]. È stato riportato come questo solvente abbia un effetto stabilizzante, che avviene attraverso la coordinazione dell'HMF rendendolo inaccessibile alle molecole d'acqua prodotte, che porterebbero alla sua reidratazione. Il problema nell'utilizzo del DMSO come solvente risiede nell'elevato punto d'ebollizione che rende difficile la sua separazione dall'HMF per distillazione, in quanto quest'ultimo risulta altamente reattivo ad alte temperature. Anche

l'estrazione con solvente appare molto difficile per la grande affinità tra DMSO e HMF.

Per questi motivi sono state proposte nuove vie di sintesi in sistemi bifasici in cui la reazione di disidratazione viene effettuata in fase acquosa con un'estrazione in situ dell'HMF effettuata con una fase organica. La rapida rimozione dell'HMF dall'ambiente acquoso infatti limita la sua idratazione. Anche per questi sistemi si sono ottenuti ottimi risultati sia utilizzando il fruttosio che il glucosio come reagente di partenza [45]. Per facilitare la rimozione del solvente sono stati anche proposti sistemi che prevedevano l'uso di liquidi ionici come solvente. Essi presentano bassi punti di fusione, anche più bassi dell'acqua stessa, e trascurabili tensioni di vapore. Tra le varie prove riportate in letteratura, i risultati più interessanti riguardano liquidi ionici con funzionalità acide di Brønsted, in particolar modo quelle imidazoliche. I principali vantaggi ottenibili utilizzando questi sistemi sono le ottime rese, paragonabili a quelle ottenute con solventi polari aprotici, la possibilità di lavorare in un intervallo di temperature più basso (80-120 °C) e la possibilità di utilizzare soluzioni di reagente più concentrate. Attraverso i liquidi ionici è possibile anche solubilizzare la cellulosa (10% m/m), nota proprio per la sua difficile solubilizzazione. I liquidi ionici, come indicato precedentemente, presentano una quasi nulla tensione di vapore, che dunque rende impossibile la loro rimozione per distillazione o evaporazione, lasciando l'estrazione come unica soluzione [45].

Per quanto riguarda la ricerca della fase attiva sono stati studiati diversi sistemi:

- Catalizzatori a base di cromo: Zhang et al. riportano ottimi risultati di selettività sia per il fruttosio che per il glucosio [53]. Dopo aver selezionato come solvente il liquido ionico 1-etil-3-metilimidazolcloruro ([EMIM][Cl]) sono stati effettuati diversi test utilizzando cloruri metallici, acidi minerali e acidi di Lewis. Sono stati ottenuti ottimi risultati per glucosio e fruttosio utilizzando come fase attiva prima CrCl_2 e successivamente CrCl_3 , grazie alla sua maggiore stabilità all'ossidazione nell'ambiente di reazione ed economicità [54]. L'utilizzo di una fase attiva a base di cromo è comunque sconsigliabile per l'elevato impatto ambientale.
- Catalizzatori a base di titanio e zirconio: Watanabe et al. hanno studiato la reattività di glucosio e fruttosio in ambiente acquoso per catalisi omogenee ed eterogenee, utilizzando catalizzatori acidi (H_2SO_4 o TiO_2) e basici

(NaOH o ZrO_2) [55]. I risultati mostravano come un ambiente basico favoriva l'isomerizzazione da glucosio a fruttosio mentre un ambiente acido promuoveva la disidratazione del fruttosio. Nei vari catalizzatori studiati erano presenti siti sia con acidità di Brønsted che di Lewis, ed è emerso come entrambi fossero coinvolti nel processo catalitico, ma come la resa in HMF aumentava incrementando l'acidità di Lewis. Tra le varie prove effettuate appare di particolare interesse quella utilizzando fosfato di zirconio in ambiente acquoso supercritico a 240°C per convertire fruttosio, il quale è risultato tra i pochi catalizzatori stabili, attivi e selettivi in nelle condizioni citate [5].

- Catalizzatori a base di lantanidi: In letteratura è dimostrato come i lantanidi (Ln^{3+}) possano catalizzare la disidratazione del glucosio a HMF [56]. Siccome i lantanidi hanno una grande affinità per l'ossigeno si pensa che il meccanismo di reazione sia simile a quello di un acido di Lewis. I più studiati sono risultati i cloruri, specialmente quello di itterbio, per la loro economicità e bassa tossicità. I risultati sono pessimi in ambiente acquoso e migliori utilizzando liquidi ionici anche se le rese rimangono modeste (20%) [5].

La seconda via di sintesi dell'HMF prevede l'utilizzo delle reazioni di Maillard, queste sono complesse reazioni che avvengono tra zuccheri e proteine, ed è infatti il motivo per cui l'HMF e i suoi derivati sono a volte individuati in alcuni cibi.

Come indicato nel meccanismo in Figura 1.16, il primo passaggio è proprio la reazione tra uno zucchero riducente e un amminoacido, formando il cosiddetto composto di Amadori. La rimozione dell'amminoacido da una forma tautomerica del composto di Amadori porta alla formazione di un intermedio altamente reattivo che degrada formando HMF, ma anche altri composti come la furfuraldeide. La velocità e la distribuzione dei prodotti di reazione sono altamente influenzate da temperatura, tempo e pH, ed in maniera minore anche dalla natura dei reagenti, dalla presenza di ossigeno, di metalli ed eventuali inibitori [51].

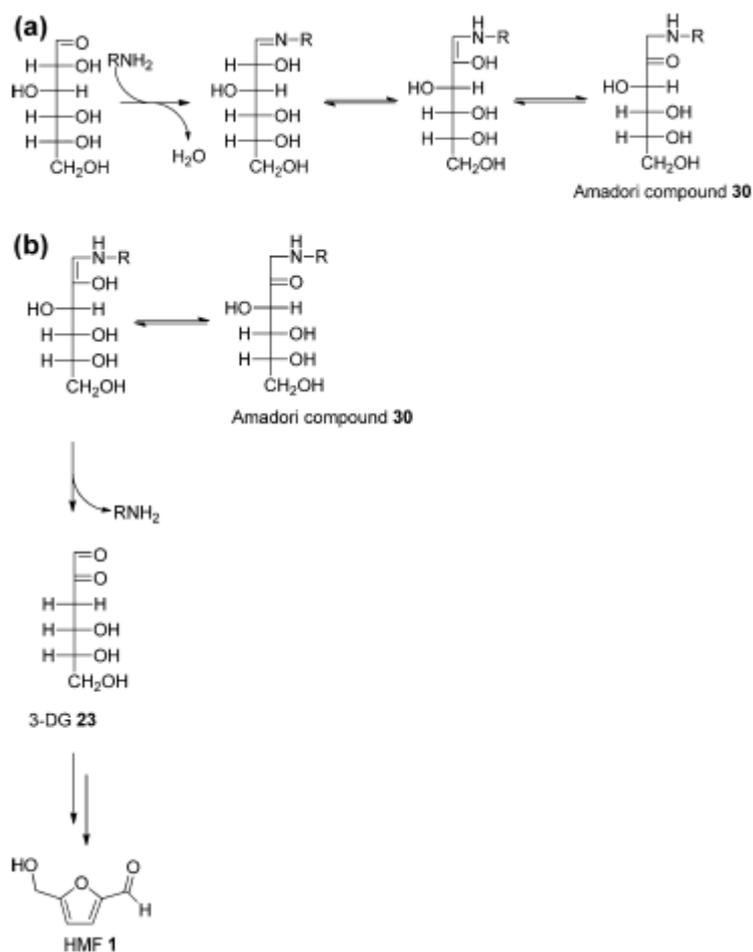


Figura 1.16: Primo stadio delle reazioni di Maillard con riarrangiamento di Amadori (a) e successiva formazione di HMF (b) [51].

La terza via di sintesi riguarda la reazione di condensazione aldolica di piccole molecole a tre atomi di carbonio. Cämmerer et al. hanno studiato i prodotti di degradazione degli zuccheri C₃ durante le reazioni di Maillard e di caramellizzazione e per entrambe hanno rilevato tracce di HMF. Il meccanismo proposto (Figura 1.17) inizia con la β-disidratazione della gliceraldeide con formazione di purovaldeide, che a sua volta reagisce con un'altra molecola di gliceraldeide per formare l'HMF [51].

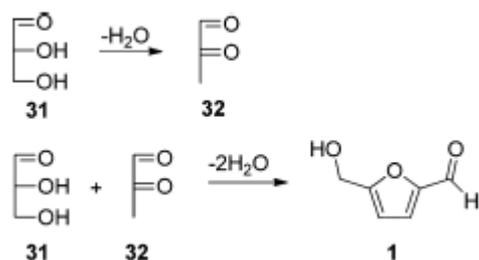


Figura 1.17: Formazione di HMF a partire da degradazione della gliceraldeide [51].

1.5.2 HMF come molecola piattaforma

L'HMF è un'importante molecola piattaforma, quindi si sfruttano i suoi gruppi funzionali per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto come precursori di polimeri, carburanti o prodotti di chimica fine [51].

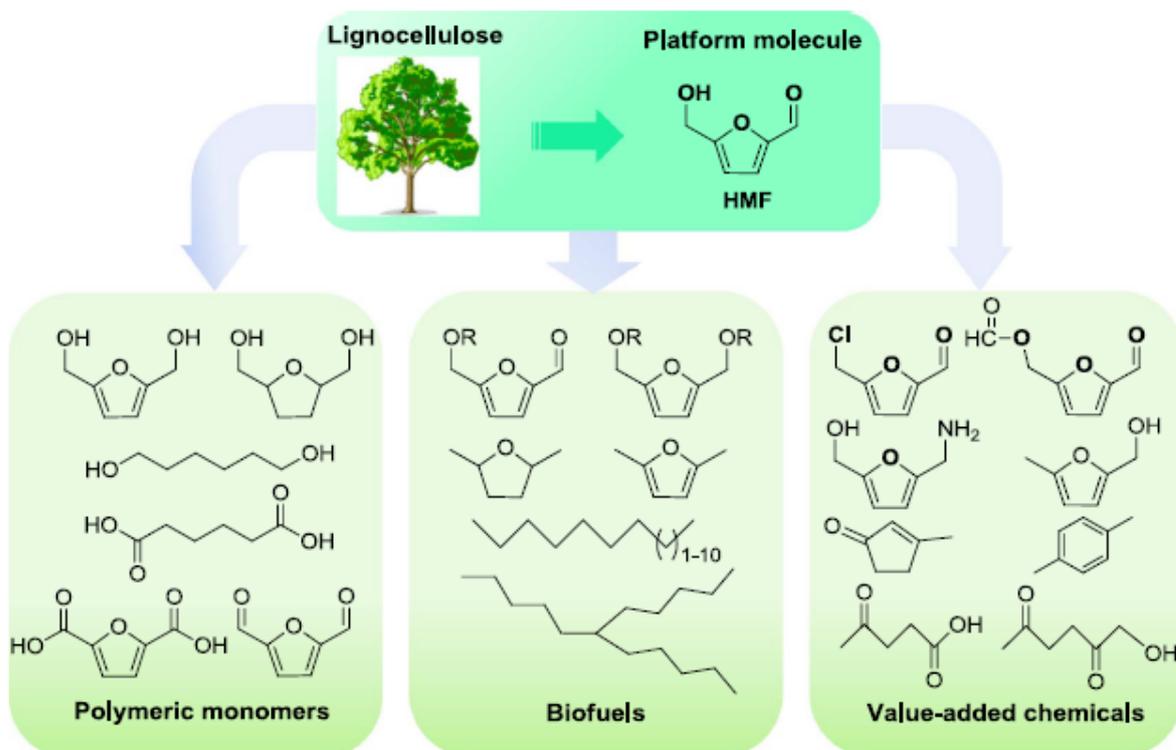


Figura 1.18: Valorizzazione dell'HMF ottenuto da biomasse [57].

Le principali reazioni che coinvolgono questa molecola sono le riduzioni, le ossidazioni, alcune trasformazioni dei gruppi alcolico e aldeidico e l'apertura dell'anello furanico.

Attraverso la riduzione selettiva del gruppo formile dell'HMF ad ossidrilico si produce il 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF) che può essere utilizzato per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche [58]. Le principali vie di sintesi utilizzate per condurre questa reazione saranno affrontate nello specifico nel capitolo successivo dedicato.

Impiegando catalizzatori molto attivi nell'idrogenazione è possibile idrogenare anche l'anello furanico ottenendo il 2,5-bisidrossimetiltetraidrofurano (BHMTHF) [5].

È possibile effettuare la riduzione sia della funzionalità ossidrilica che di quella aldeidica a gruppi metile, attraverso l'idrogenolisi dei legami C-O ottenendo così il

2,5-dimetilfurano (DMF), che grazie al suo contenuto energetico e alla sua volatilità può essere impiegato come biocarburante [59]. Un altro prodotto di interesse industriale producibile da riduzione dell'HMF è l'1,6-esandiolo (1,6-HD), il quale è un importante building block utilizzato nel campo dei poliuretani, poliesteri e adesivi [60].

Le principali reazioni di riduzione descritte sono riassunte in figura 1.19.

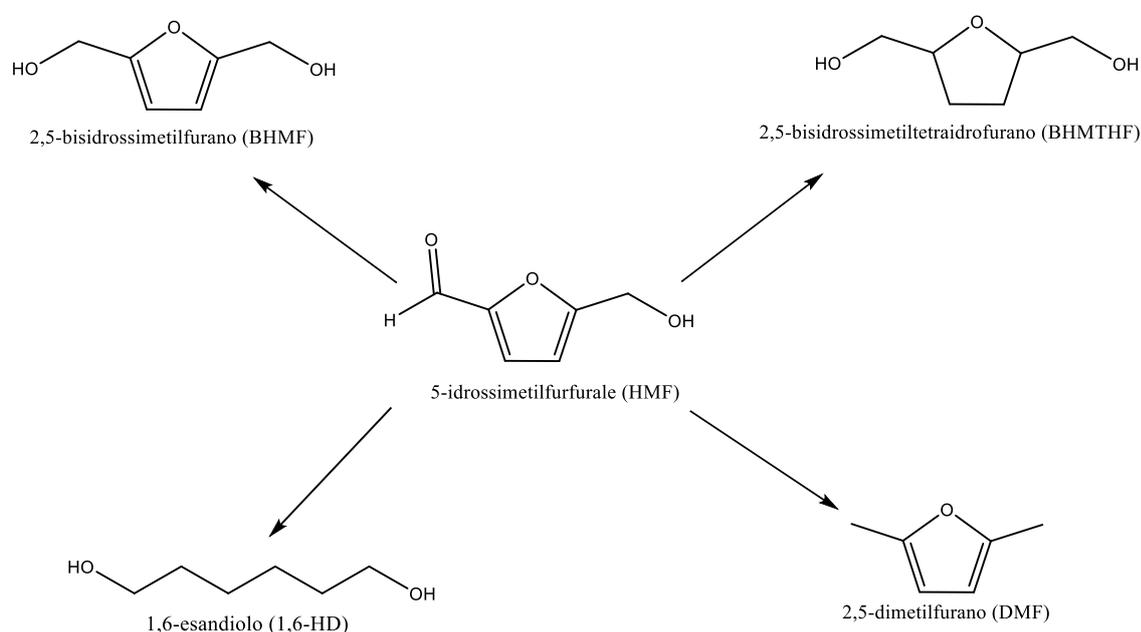


Figura 1.19: Prodotti di riduzione dell'HMF.

Il gruppo aldeidico e l'ossidrile dell'HMF possono subire rispettivamente ossidazione selettiva a carbossile e formile, formando l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) e il 2,5-diformilfurano (DFF). L'ossidazione può essere condotta anche in modo da coinvolgere entrambi i gruppi funzionali per formare l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA). Questi composti (mostrati in figura 1.20) sono di particolare interesse in ambito industriale perché possono essere impiegati come monomeri nella sintesi di biopolimeri [5].

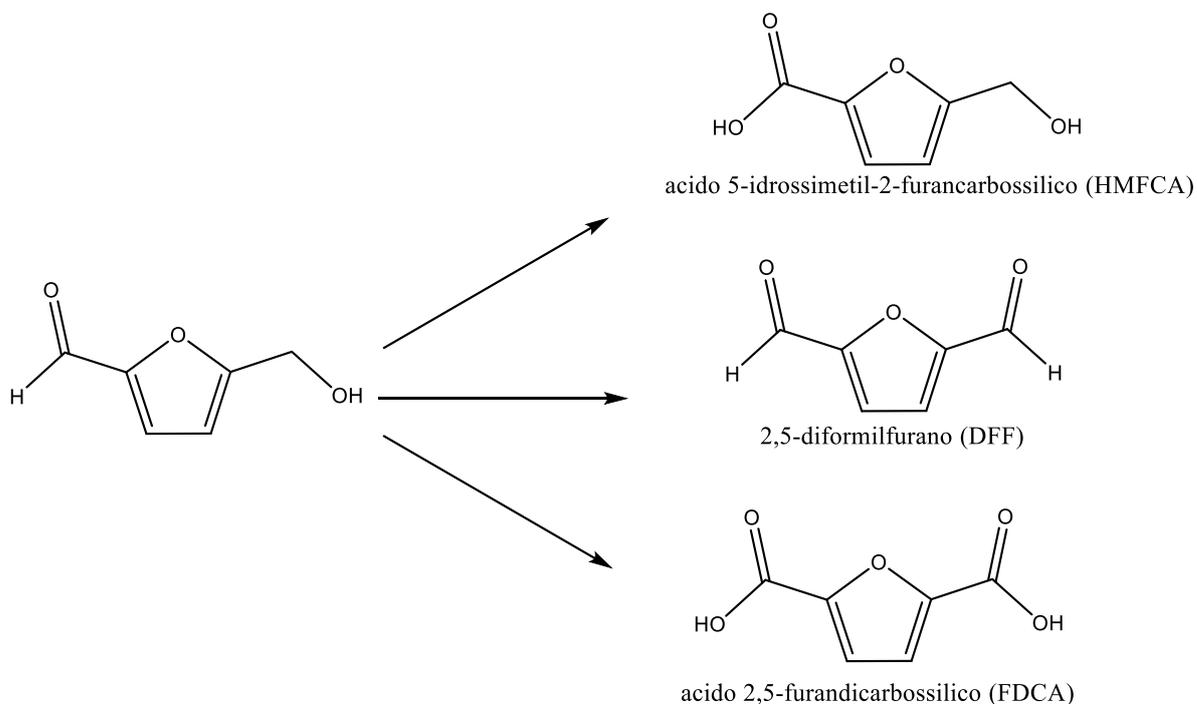


Figura 1.20: Prodotti di ossidazione dell'HMF.

Sulle singole funzionalità ossidrilica, aldeidica e sull'anello possono essere fatte anche tutte le classiche reazioni riguardanti la chimica organica, rendendo estremamente ampio lo spettro dei possibili prodotti ottenibili.

Molto importante è invece la decomposizione acido-catalizzata, in cui l'HMF viene convertito in acido levulinico e acido formico (figura 1.21 percorso B) e umine (figura 1.21 percorso A), che come già spiegato nel paragrafo precedente rappresenta la principale reazione parassita durante la conversione dei carboidrati in HMF, in ambiente acquoso. La reazione passa attraverso l'apertura dell'anello. L'acido levulinico, assieme ai suoi derivati, è un importante building block per la produzione di polimeri, carburanti e additivi [61].

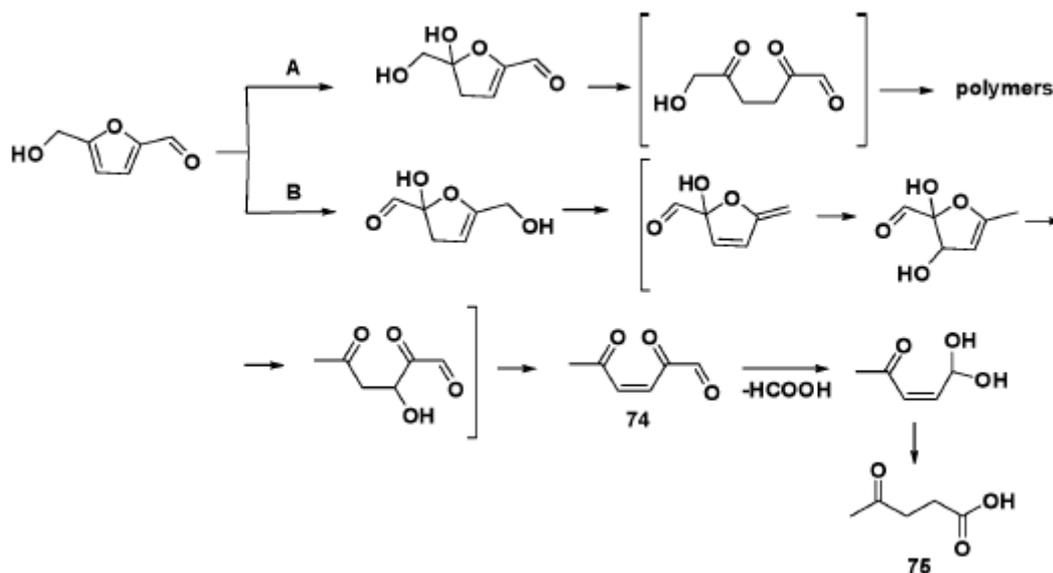


Figura 1.21: decomposizione tramite idrolisi acido-catalizzata dell'HMF [5].

1.5.3 Sintesi del 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF)

Il BHMF è ottenuto attraverso la riduzione della funzionalità aldeidica dell'HMF. Il metodo più utilizzato per ottenerlo è l'idrogenazione catalitica del gruppo formile, la quale però può presentare problemi di selettività perché è possibile anche ridurre il gruppo ossidrilico, avere l'idrogenazione dell'anello furanico oppure può verificarsi la sua apertura. Essendo più prodotti possibili esistono diversi cammini di reazione, e la loro distribuzione finale dipende fortemente dalle condizioni di reazione e dal tipo di catalizzatore utilizzato [57].

Le varie vie di sintesi si distinguono per la natura della fonte degli atomi di idrogeno forniti all'HMF:

Il processo più studiato riguarda l'idrogenazione termocatalitica tramite H_2 gassoso. In letteratura esistono studi focalizzati sia sulla catalisi omogenea che su quella eterogenea, anche se la seconda è più utilizzata. Tra i principali catalizzatori omogenei impiegati per questa idrogenazione selettiva spicca il catalizzatore di Shvo. È stato dimostrato come attraverso questo complesso di Rutenio, in toluene per 1 ora, si ottiene BHMF con una resa del 99% utilizzando una temperatura di $90\text{ }^\circ\text{C}$ e una pressione iniziale di H_2 di 10 bar [62]. Questa via di sintesi presenta però degli svantaggi: il primo riguarda il BHMF che, nelle condizioni di reazione, mostra un effetto di inibizione nella riduzione di HMF, probabilmente a causa dell'interazione tra BHMF e il complesso. In secondo luogo

il catalizzatore di Shvo basato su Ru è molto costoso ed essendo in fase omogenea è difficile da separare.

Per i loro vantaggi legati alla separabilità, i catalizzatori eterogenei risultano più studiati rispetto agli omogenei. Un esempio di questi catalizzatori è Au/Al₂O₃, con il quale in acqua per 2 ore, ad una temperatura di 120 °C e con una pressione iniziale di H₂ di 65 bar, è possibile ottenere BHMF con una resa del 96% [63].

Recentemente catalizzatori supportati di rutenio e platino hanno permesso di ottenere una riduzione sempre in ambiente acquoso in condizioni decisamente meno drastiche (2 ore a 35 °C e con una pressione iniziale di idrogeno 8 bar [64]. È stato inoltre dimostrato come, sia il supporto [65] che il solvente [64] giochino un ruolo fondamentale nella selettività della reazione.

Come fase attiva è possibile utilizzare anche metalli non nobili, i quali hanno il vantaggio di essere più economici di Ru o Au. Per contro però si è costretti a lavorare con condizioni di reazione (esempio la temperatura) più severe.

L'utilizzo di temperature più elevate ha anche un impatto sulla distribuzione dei prodotti di reazione perché in queste condizioni è favorita l'idrogenazione consecutiva. L'uso di Cu-ZnO in questa idrogenazione ha mostrato una selettività differente a seconda della temperatura, ottenendo una resa del 99,1% in BHMF se si opera a 100°C e una resa del 91,8% in DMF operando a 220 °C [66].

In letteratura sono presenti anche studi di catalizzatori bimetallici, contenenti metalli nobili e non, attivi nell'idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF. Anche in questo caso, l'impiego di metalli nobili, permette l'utilizzo di condizioni più blande. Ad esempio con IrReO_x/SiO₂ è possibile arrivare a una resa in BHMF del 99% in 6 ore a 30°C con una pressione iniziale di H₂ di 8 bar [67], mentre con Ni-Fe/CNT si ottiene una resa del 96,1% a 110 °C in 18 ore [68].

In tutti i processi precedentemente elencati, l'idrogenazione dell'HMF viene sempre realizzata utilizzando come fonte di idrogeno l'H₂ gassoso ad alte pressioni e temperature. La molecola H₂ per essere prodotta necessita a sua volta di una fonte di energia primaria, spesso di origine fossile. È quindi auspicabile sviluppare nuovi metodi di sintesi, che utilizzano idrogeno proveniente da fonti alternative.

Una fonte alternativa di idrogeno è stata individuata attraverso il l'idrogenazione a trasferimento catalitico (Catalytic transfer hydrogenation o CTH). Le aldeidi e i chetoni possono essere convertiti nei rispettivi alcol attraverso la riduzione di

Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) [69], utilizzando gli alcoli come donatori di idrogeno. Metanolo, etanolo o 2-propanolo risultano alternative molto più attraenti perché si utilizza come reagente una sostanza più economica e sicura dell'idrogeno durante le operazioni di trasporto e stoccaggio, anche perché a temperatura e pressione ambiente sono liquidi.

Sono stati raggiunti interessanti risultati utilizzando metanolo con catalizzatori a base di MgO a 160 °C per 3 ore, ottenendo quasi il 100% di resa in BHMF [70].

Un esempio di processo alternativo prevede l'idrogenazione dell'HMF con acido formico (HCOOH), che come già accennato è il coprodotto della degradazione acida dell'HMF in ambiente acquoso, dunque il suo impiego nell'idrogenazione selettiva ingloba anche il concetto di economia atomica. Il problema nell'impiegare acido formico è che questo è altamente corrosivo, ciò può richiedere attrezzature resistenti alla corrosione e aumentare i costi di esercizio, che ne limitano le applicazioni pratiche. In letteratura è riportato come a 70 °C in THF, utilizzando un catalizzatore di Pd/C, dopo 3 ore, è stata ottenuta una resa in BHMF superiore al 94.0% [71]

Recentemente è stato dimostrato che è possibile effettuare l'idrogenazione selettiva dell'HMF attraverso un sistema elettrocatalitico, attraverso l'impiego di elettrodi metallici. In questo tipo di catalisi il donatore di idrogeno è l'acqua o oppure lo ione H_3O^+ , rispettivamente lavorando in un sistema neutro/alcalino oppure acido, già a temperatura ambiente. In particolare, Ni e Ag si sono dimostrati essere particolarmente attivi nell'idrogenazione dell'HMF a BHMF [72] [73].

1.6. Elettrocatalisi

L'elettrocatalisi, analogamente alla catalisi classica, si basa sulla modificazione della velocità di una reazione, in questo caso elettrochimica. La reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo, il quale è definito elettrocatalizzatore e la cui attività catalitica determina la variazione delle velocità delle reazioni e la loro selettività. Tale attività è strettamente collegata alle proprietà elettroniche, geometriche e di superficie dell'elettrodo.

Le fasi che caratterizzano una reazione elettrocatalitica sono sostanzialmente le stesse che si individuano nelle reazioni di catalisi classica:

1. Trasporto del reagente verso la superficie dell'elettrocatalizzatore,

2. Reazione elettrocatalitica, che comprende adsorbimento, trasferimento elettronico e desorbimento.
3. Trasporto del prodotto lontano dalla superficie.

La fase di adsorbimento può avvenire in concomitanza con la fase di trasferimento degli elettroni così gli intermedi formati possono ulteriormente subire una serie di complessi meccanismi elettrochimici e chimici prima che si formi il prodotto finale. Il trasferimento elettronico interfacciale può seguire due possibili meccanismi:

- Meccanismo della sfera esterna: Lo scambio di elettroni tra l'elettrodo e le specie reagenti avviene solo tramite un'interazione diretta molto debole o assente. La cinetica e la termodinamica del trasferimento di carica sono insensibili alla struttura elettronica dell'elettrodo.
- Meccanismo della sfera interna: Il trasferimento di carica interfacciale avviene con forte interazione tra l'elettrodo e le specie reagenti, e spesso coinvolge la rottura e formazione di legami. Per queste reazioni, la velocità è estremamente sensibile alle proprietà della superficie dell'elettrodo. Questo secondo tipo di meccanismo appare ovviamente molto più interessante per le applicazioni elettrocatalitiche.

Ad eccezione degli elettrodi in bulk le cui superfici possono essere direttamente impiegate per l'elettrocatalisi, si possono distinguere due tipi di interfacce per il caso di elettrodi modificati con strati catalitici: l'interfaccia supporto-fase attiva e l'interfaccia fase attiva-elettrolita. Se il trasporto di massa è considerato non limitante e le proprietà della regione a doppio strato sono insignificanti per una data reazione elettrochimica, allora la velocità della reazione sarà controllata dalla velocità del trasferimento di elettroni attraverso l'interfaccia supporto/fase attiva. Per massimizzare la velocità di trasferimento elettronico si può impiegare una fase catalitica già elettricamente conduttrice ad esempio particelle metalliche, oppure utilizzare una matrice conduttrice come supporto per la fase attiva nel caso questa non sia conduttrice.

Anche il potenziale applicato influenza la cinetica di tutti i processi faradici che avvengono sulla superficie dell'elettrodo, inclusa la velocità del trasferimento elettronico. Il potenziale che si intende applicare deve tenere conto del contributo termodinamico, il quale è definito dalla legge di Nernst e del contributo cinetico,

determinato dalla dissipazione energetica. Il potenziale necessario per superare questa resistenza è definito sovrapotenziale η . Attraverso lo sviluppo di un elettrocatalizzatore efficiente è possibile ridurre al minimo questo potenziale e massimizzare la velocità della reazione elettrochimica di interesse. La velocità di una reazione elettrochimica, come anche per le altre reazioni, è proporzionale ad una costante cinetica (k). L'equazione della costante cinetica in una reazione elettrocatalizzata è derivata dalla legge di Arrhenius (equazione 1.1):

$$k = A_0 e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1.1)$$

Dove A_0 è il termine pre-esponenziale, ΔG^\ddagger è l'energia libera della reazione, R è la costante universale del gas mentre T è la temperatura assoluta. Per modificare il valore della costante cinetica, e quindi anche della velocità di reazione, si può andare a intervenire su A_0 , su ΔG^\ddagger oppure sulla temperatura. Il termine di Energia di Gibbs è strettamente collegato alle energie di attivazione della singola reazione oppure delle varie fasi elementari coinvolte, quindi anche alla forza dei legami chimici formati e/o rotti nei reagenti, prodotti o intermedi. L'obiettivo dell'impiego di un elettrocatalizzatore, come ogni altro catalizzatore, è quello di trovare un cammino alternativo con un'energia di attivazione minore, concentrandosi sullo stadio cineticamente determinante. Lo studio della cinetica di reazione e la determinazione dello stadio limitante della velocità, risulta facile per reazioni semplici come l'evoluzione dell'idrogeno (HER) o ossigeno (OER), ma piuttosto complicato per reazioni di trasferimento multifase, multi-elettrone, come nel caso dell'ossidazione elettrocatalitica di alcoli come metanolo ed etanolo. Per quest'ultima tipologia di reazioni, lo stadio cineticamente determinante può possedere un'energia di attivazione molto simile ad altre fasi, quindi una seconda fase più lenta può manifestarsi al superamento della prima. La riduzione della barriera di energia di una fase elementare non limitante, in una reazione multi-elettronica a più stadi, è irrilevante sulla cinetica globale di una reazione [74].

1.6.1. *Idrogenazione elettrocatalitica*

L'idrogenazione elettrocatalitica (ECH) è l'analogo elettrochimico di quella termocatalitica convenzionale. La principale differenza risiede nel fatto che la specie riducente è l'idrogeno adsorbito sulla superficie dell'elettrodo (H^\bullet), il quale

è generato attraverso la riduzione dell'acqua o dai protoni forniti dall'elettrolita, e non dalla molecola H₂ [73] [75].

In letteratura sono riportati studi riguardo l'elettroriduzione dell'HMF a BHMF (riportata in figura 1.22) proprio sfruttando questo tipo di trasformazione [72] [76].

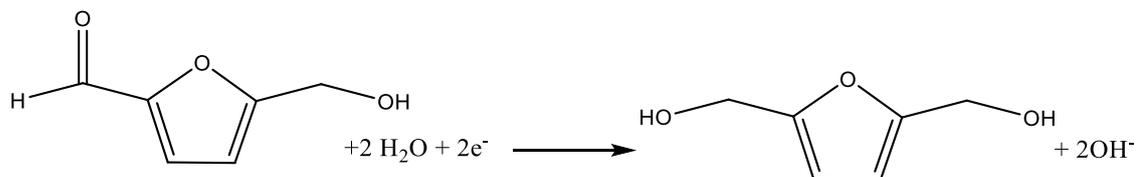


Figura 1.22: Riduzione elettrocatalitica dell'HMF a BHMF in ambiente neutro/alcalino.

L'elettroriduzione però si trova in competizione con altre reazioni, tra cui la riduzione diretta dell'acqua con formazione di idrogeno (HER; reazioni 1.3 e 1.4), ma anche processi di idrogenazione consecutiva o di un altro gruppo funzionale.



Risulta quindi di fondamentale importanza che la carica fornita dall'elettrodo vada selettivamente a formare il prodotto desiderato. Per stimare questo processo si introduce un parametro definito efficienza faradica, che per la reazione in esame rappresenta la frazione di carica effettivamente trasferita all'HMF per formare BHMF.

L'ECH dell'HMF è stata studiata su numerosi elettrodi dei metalli di transizione, in una soluzione acquosa neutra di Na₂SO₄ 0,1 M e una concentrazione iniziale di reagente di 0,05M [47]. A seconda della natura del metallo e del potenziale applicato si ottengono dei diversi prodotti. Sulla base del prodotto principale della reazione è possibile suddividere i metalli in 3 gruppi:

- 1 Metalli che formano prevalentemente BHMF (Fe, Ni, Ag, Zn, Cd e In);
- 2 Metalli che formano sia BHMF che prodotti di idrogenolisi a seconda del potenziale applicato (Pd, Al, Bi, and Pb);
- 3 Metalli che formano prevalentemente prodotti di idrogenolisi (Co, Au, Cu, Sn, and Sb).

Il miglior risultato riportato in letteratura è stato ottenuto utilizzando un elettrodo di Ag a -0,81 V (vs SHE), ottenendo selettività in BHMF superiore all'85% e una concentrazione di BHMF di 13,1 mM/cm² (calcolata in base all'area superficiale

del metallo). Potenziali più negativi, invece, favoriscono l'evoluzione d'idrogeno e l'idrogenolisi di HMF e/o BHMF riducendo così la selettività in BHMF. In particolare i prodotti di idrogenolisi come il DMF diventano addirittura il prodotto principale su un elettrodo di Cu [73].

Oltre che dalla natura del metallo e dal potenziale, la selettività in BHMF e l'efficienza faradica sono fortemente influenzate anche dal pH della soluzione elettrolitica [77]. Ripetendo la prova nelle condizioni precedenti ma utilizzando una soluzione acida (0,5 M H₂SO₄) come elettrolita, si ottiene BHMF come prodotto minoritario (solo una concentrazione di 1,5 mM/cm²). Questo perché a pH acido si verifica l'idrogenazione dell'anello furanico per dare 2,5-dimetil-2,3-diidrofurano (DMDHF) e BHMTF come prodotti principali, che invece non si osservano in ambiente neutro.

Impiegando invece un tampone borato 0.5 M (pH 9,2) e con un potenziale di -1,3 V (vs Ag/AgCl) si registra una selettività di BHMF e un'efficienza faradica prossime al 100%. L'elettrodo di lavoro in questo caso è un elettrodo ad alta area superficiale di argento ottenuto per spostamento galvanico su un foglio di rame. Le prove sono state effettuate variando il potenziale da -1,0 V a -1,7 V (vs Ag/AgCl), ciò ha permesso di ipotizzare un meccanismo di reazione.

L'evoluzione di idrogeno inizia a -1,1 V (vs Ag/AgCl) perciò nell'intervallo di potenziale $-1,0 \text{ V} \geq E \geq -1,1 \text{ V}$ la riduzione dell'HMF non passa attraverso la formazione di idrogeno assorbito (H_{ads}). Al contrario, lavorando con potenziale $E \leq -1,1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), si osserva l'evoluzione di idrogeno con probabile adsorbimento sulla superficie dell'elettrodo. Si possono dunque individuare due differenti percorsi di reazione (Figura 1.23). Il primo, a potenziali relativamente più positivi ($> -1,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl), prevede la formazione di un intermedio anionico seguito dalla reazione con i protoni dell'acqua (percorso blu). Il secondo, a potenziali più negativi ($-1,1 \text{ V} \geq E > -1,6 \text{ V}$), nel quale si verifica un simultaneo trasferimento di elettroni e H⁺ (percorso rosso) [77].

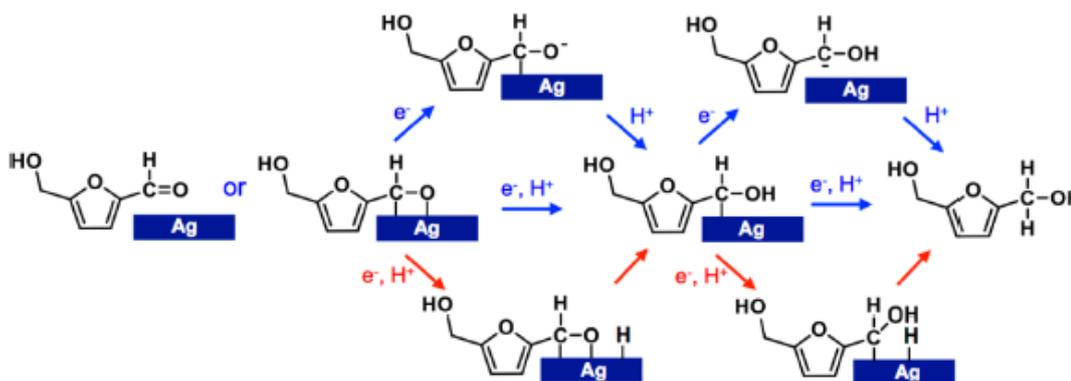


Figura 1.23: Possibili meccanismi di idrogenazione elettrocatalitica dell'HMF [77].

L'idrogenazione elettrocatalitica dell'HMF a BHMf presenta vantaggi rispetto ai processi di catalisi classica. Innanzitutto permette di non dover utilizzare idrogeno molecolare, H_2 , che è principalmente ottenuto da fonti fossili. In secondo luogo è possibile realizzare le reazioni in condizioni più blande, lavorando a temperatura e pressione ambiente, rispetto ai processi non elettrochimici che richiedono elevate pressioni di decine di bar di H_2 e temperature tra 75–180 °C. Inoltre il donatore di idrogeno è rappresentato dall'acqua che, per la sua grande disponibilità e la sua bassa tossicità, viene considerato il solvente *green* per eccellenza. In realtà perché il processo possa essere considerato veramente sostenibile l'energia elettrica utilizzata deve derivare da fonti rinnovabili [78]. Tuttavia questi processi presentano un grande svantaggio che è la bassa produttività. Per questo motivo occorre ottimizzare lo sviluppo di elettrocatalizzatori, che permettano di aumentare la produttività del sistema.

1.6.2 Elettrocatalizzatori

Esistono due modi per incrementare l'attività di un sistema elettrocatalitico [79]:

1. Aumentare il numero di siti attivi presenti sull'elettrodo, incrementando la quantità di fase attiva o modificando la struttura del catalizzatore.
2. Aumentare l'attività intrinseca dei singoli siti attivi.

Per l'elettrocatalisi risulta più incisiva la prima opzione, in quanto è possibile intervenire sulla struttura dell'elettrodo metallico, passando da un sistema 2D ad uno 3D. Tra i principali materiali macroporosi 3D commerciali si ritrovano schiume di Ni, FeNi, Cu, carbonio e grafene. Tra le applicazioni elettrocatalitiche di queste schiume ritroviamo le reazioni di riduzione dell'acqua (HER), di riduzione

dell'ossigeno (ORR), ossidazione dell'acqua(OER) e ossidazione del metanolo (MOR) [80].

Le schiume metalliche paragonate agli altri supporti 2D e 3D, come la carta carbone, le fibre di carbonio, la maglia a rete e le lamine di Ti, presentano alcuni vantaggi collegati alla loro struttura macroporosa [80]: possiedono un'elevata area superficiale specifica, permettono una migliore diffusione del gas o dei liquidi e risultano più leggere. Alla luce di queste caratteristiche è possibile affermare che l'utilizzo di schiume metalliche, al posto di semplici elettrodi monolitici, può effettivamente incrementare le prestazioni catalitiche.

Per i catalizzatori di metalli nobili, i metodi comunemente usati per la deposizione su schiume metalliche sono tecniche elettrochimiche, spontanee e chimiche, che portano alla formazione di particelle sulla superficie del supporto [80].

Come descritto in precedenza i migliori risultati nella elettroriduzione di HMF a BHMF sono stati ottenuti con elettrocatalizzatori di Ag depositato su Cu, perciò nel prossimo paragrafo verranno illustrati alcuni tra i metodi utilizzati per la deposizione.

1.6.3 Deposizione di Argento su Rame

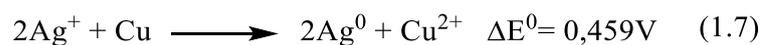
Tra i metodi utilizzati per la deposizione di argento su un substrato si ritrovano:

- Sputtering: consiste nell'erosione di un pezzo del materiale di interesse attraverso una sorgente al plasma e la sua successiva deposizione su un'altra superficie. Tramite questa tecnica è stato possibile depositare anche l'argento su rame [77] anche se questo metodo risulta molto costoso, specialmente in termini energetici [81].
- Galvanic replacement: è una reazione a singolo stadio nella quale si verifica la riduzione degli ioni metallici e la loro deposizione mentre il substrato su cui avviene questo viene ossidato e solubilizzato. Attraverso questa tecnica è possibile ottenere nanoparticelle direttamente su una superficie metallica [82].
- Chemical vapor deposition: è una tecnica utilizzata per la formazione di film ultrasottili metallici attraverso la reazione tra suoi precursori in fase gas direttamente sulla superficie [83].

- Spostamento galvanico (galvanic displacement): consiste in una reazione molto simile al galvanic replacement ma con il differenza che il materiale ossidato non passa in soluzione ma rimane sulla superficie.
- Elettrodeposizione: è un processo che utilizza la corrente per ridurre il metallo presente in soluzione come catione, depositandolo sopra un elettrodo.

Tra i metodi elencati i più interessanti risultano quelli in soluzione acquosa per la loro semplicità ed economicità. In particolare in questo lavoro sono stati utilizzati lo spostamento galvanico e l'elettrodeposizione.

Lo spostamento galvanico è una reazione a singolo stadio nella quale si verifica la riduzione degli ioni metallici in soluzione e l'ossidazione della superficie del substrato (reazione 1.7). La driving force che rende questo processo termodinamicamente favorito è la differenza tra i potenziali di riduzione standard dei due metalli che è positiva [83].



Il rame se immerso in una soluzione di argento, passerà allo stato ossidato (reazione 1.6), mentre l'argento si ridurrà depositandosi sulla superficie (reazione 1.5). Il trasferimento elettronico inizia preferenzialmente su siti attivi ad alta energia dove gli atomi di rame sono più attivi. Questi siti sono i primi dove il rame viene ossidato mentre i cluster di argento iniziano a formarsi. Gli elettroni del rame adiacente all'argento iniziano a fluire verso quest'ultimo, i cluster di argento diventano quindi dei "non-elettrodi" capaci di sostenere la riduzione di altri ioni di argento [84]. La reazione di spostamento galvanico è cineticamente veloce, quindi impoverisce velocemente la soluzione vicinale di ioni Ag^+ e la velocità di crescita è limitata dalla loro diffusione. Il risultato finale è una struttura dendritica [85].

Il metodo è stato introdotto come un percorso alternativo per la produzione di elettrocatalizzatori poco costosi (a causa della presenza di piccole quantità del

metallo nobile sulla superficie del catalizzatore) e più efficienti (dovuti all'interazione metallo-metallo) [86].

Tra i metodi elettrochimici più utilizzati invece troviamo l'elettrodeposizione che consiste nella riduzione di ioni metallici allo scopo di ricoprire una superficie. Il processo, la cui reazione è riportata in reazione 1.8, prevede che gli elettroni trasferiti all'elettrolita siano forniti da una sorgente esterna.



Come precedentemente accennato anche per l'elettrocatalisi il potenziale d'equilibrio è calcolato attraverso per la legge di Nernst, la quale però vale solo in assenza di corrente ($I=0$). Nelle condizioni reali, in cui la corrente ($I \neq 0$) il potenziale reale è diverso e la differenza dal valore ideale è definito sovrapotenziale [87].

Attraverso questa tecnica è possibile ottenere particelle metalliche, anche nanometriche, su un supporto conduttivo. La tecnica prevede l'applicazione di un potenziale negativo su un elettrodo, che fungerà da catodo, direttamente immerso nella soluzione dell'elettrolita che si vuole depositare. Si ottiene così una cella elettrochimica nella quale avviene la riduzione del metallo (in questo caso Ag), direttamente sulla superficie dell'elettrodo. La quantità di argento depositata sarà funzione del potenziale applicato e dalla durata dell'impulso [88]. Questi parametri possono essere facilmente controllati e quindi permettono una buona gestione del processo di sintesi.

Il principale problema di questa tecnica è però il difficile controllo delle dimensioni e della distribuzione delle nanoparticelle perché queste tendono ad agglomerarsi e formare cluster di particelle di grandi dimensioni o un film continuo sul catodo [89].

2 Parte sperimentale

2.1 Materiali e reagenti utilizzati

L'elenco dei materiali e dei reagenti utilizzati, per la sintesi degli elettrocatalizzatori e per il loro impiego nei test catalitici, è riportato nella tabella 2.1.

Tabella 2.1: Elenco dei reagenti e materiali utilizzati.

Composto	Stato fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
NaOH	Pellets	40.00	98	Honeywell
H ₃ BO ₃	Solido bianco	61.83	99.5	Alfa Aesar
Na ₂ SO ₃	Solido bianco	126.0	99	Alfa Aesar
AgNO ₃	Solido bianco	169.9	99.5	Sigma- Aldrich
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126.1	99	AVA Biochem
Schiuma metallica di Cu	Solido macroporoso	-	-	Alantum
Schiuma metallica di Ag	Solido macroporoso	-	-	Alantum
HCl	Soluzione acquosa	36.46	-	Sigma- Aldrich
Etanolo	Liquido	46.07	100	VWN
Isopropanolo	Liquido	60.09	100	VWN
Acetonitrile	Liquido	41.05	100	Sigma- Aldrich

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua ultrapura ottenuta con sistema Milli-Q plus (Millipore Co, resistività 18,2 MΩ·cm).

2.2 Sintesi degli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori utilizzati sono costituiti da schiume metalliche a cella aperta di rame, sulla cui superficie viene depositato argento utilizzando due differenti metodi: lo spostamento galvanico e l'elettrodeposizione. I risultati saranno confrontati anche con una schiuma di rame senza argento e una schiuma monometallica d'argento.

Il supporto utilizzato è ottenuto a partire da un foglio di schiuma di rame di 300 mm x 200 mm x 1.6 mm con dimensioni di cella di 450 μm , dal quale sono state ricavate lastre di 10 mm x 10 mm. Anche la schiuma d'argento presenta le stesse caratteristiche.

La schiuma viene fissata ad una bacchetta di vetro mediante dei contatti di rame, coi quali verrà collegata alla cella elettrochimica.

Prima della deposizione della fase attiva, la schiuma passa per una fase di pretrattamento, la quale prevede un lavaggio con acqua e isopropanolo, per eliminare possibili contaminanti presenti sulla superficie; successivamente avviene un lavaggio in HCl 1M per 5 minuti, allo scopo di eliminare ossidi superficiali che andrebbero a ridurre l'area superficiale disponibile per la deposizione di argento. Infine si risciacqua con abbondante acqua per eliminare le tracce di acido.

A questo punto il supporto è pronto per la deposizione.

2.2.1 *Spostamento Galvanico*

Lo spostamento galvanico è stato condotto sotto agitazione impiegando un rotore automatico IKA RW20.n. La schiuma è stata fissata al rotore tramite la bacchetta di vetro in modo tale che il centro di rotazione sia ben allineato, evitando così movimenti di traslazione.

Per effettuare lo spostamento galvanico, la schiuma è stata immersa all'interno di una soluzione acquosa di AgNO_3 5 mM per 5 minuti a 200 rpm. Successivamente il sistema è lavato con etanolo assoluto e infine con acqua. Il campione così preparato è stato denominato GD.

2.2.2 Elettrodeposizione

Le elettrodeposizioni sono state condotte in una cella a singolo comparto di teflon con tre elettrodi collegata ad un potenziostato Metrohm Autolab PGSTAT12. L'elettrodo di lavoro (working electrode o WE) è la schiuma, l'elettrodo di riferimento (Reference Electrode o RE), un calomelano saturo (SCE) e il contro elettrodo (counter electrode o CE) un filo di Pt posizionato attorno all'elettrodo di lavoro. Successivamente, vengono versati 25 mL di una soluzione acquosa di AgNO_3 5mM e viene applicato un potenziale di -0,9 V vs SCE per 25 secondi. Terminata la sintesi la schiuma è poi lavata con etanolo assoluto e acqua. Il campione così preparato è stato denominato ED.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.3.1 *Microscopio elettronico a scansione accoppiato a Spettroscopia a Raggi X a dispersione di energia (SEM-EDS).*

Allo scopo di studiare la morfologia degli elettrocatalizzatori sono state effettuate analisi SEM (Scanning Electron Microscope), mentre la composizione elementare è stata ottenuta tramite analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

I microscopi elettronici, a differenza di quelli ottici, non sfruttano la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda maggiore degli elettroni per cui usando questi ultimi è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza inferiore.

L'analisi viene condotta inserendo il campione in una camera ad alto vuoto, situata nella parte inferiore della colonna SEM. Nella parte alta della colonna, una sorgente di elettroni solitamente rappresentata da un filamento di tungsteno ad alta temperatura, produce un fascio di elettroni definiti elettroni primari, il quale viene fatto incidere sul campione. Il fascio interagisce con il campione e proprio questa interazione promuove diversi segnali. Le radiazioni che emergono dal materiale a seguito dell'urto degli elettroni primari utilizzate per questo studio sono tre, ognuna delle quali è analizzata da un apposito rivelatore:

- Elettroni secondari: sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) strappati attraverso la cessione di energia degli elettroni primari. Il rivelatore converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un segnale che può essere visualizzato come un'immagine, in cui viene evidenziata la profondità di campo, che appare tridimensionale. Le immagini SEM sono in scala di grigio rispetto al colore perché gli elettroni rilevati possiedono una lunghezza d'onda, che non cade all'interno dello spettro visibile. Il contrasto di tali tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame.
- Elettroni retrodiffusi: sono elettroni a più alta energia 50 (eV) appartenenti raggio incidente che vengono riflessi o diffusi con energia diversa a seconda delle caratteristiche del campione nel punto di incidenza. Infatti, atomi più pesanti riflettono gli elettroni primari in maniera più marcata rispetto a quelli leggeri, quindi il segnale che ne deriva risulta maggiore. La scala di grigi originata da questo detector sarà quindi basata sulla composizione chimica del campione, dove elementi più leggeri come il rame risulteranno più scuri rispetto ad elementi più pesanti come l'argento. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).
- Raggi X: L'interazione del fascio di elettroni con gli atomi del campione è in grado di strappare gli elettroni dai gusci più interni degli atomi, cosicché l'atomo privato di un elettrone tende a ripristinare la sua condizione di equilibrio con un decadimento di elettroni dai gusci più esterni generando una radiazione X caratteristica per ogni elemento. Quest'ultimo tipo di radiazione è sfruttato per eseguire l'analisi EDS, effettuando una descrizione elementare del microvolume in osservazione.

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per le nostre analisi è stato un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiata di un sistema INCASmartMap.

La differenza di potenziale applicata per l'accelerazione degli elettroni è stata di 20 kV ed il tempo di acquisizione degli spettri per le analisi EDS di 60 secondi.

2.3.2 Diffrazione ai raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva per la caratterizzazione di solidi cristallini. Essa permette di caratterizzare tutte le fasi presenti in un solido, a patto che queste siano cristalline e presenti in frazione superiore all'1% in peso. È anche possibile ottenere informazioni sul reticolo cristallino e sul grado di cristallinità di una componente, nonché sulle dimensioni dei cristalliti.

Questa tecnica si basa sul fenomeno della diffrazione, che consiste nella deviazione della propagazione delle onde che si verifica quando la radiazione X incontra un ostacolo, oppure una fenditura, con dimensioni paragonabili alla propria lunghezza d'onda. Vengono quindi utilizzati i raggi X, nell'intervallo 0,1-25 Å perché possiedono dimensioni paragonabili alle distanze interatomiche nei solidi.

Tra i modelli utilizzati per spiegare questo fenomeno viene utilizzato il modello di Bragg: tale modello (non rigoroso) considera i piani reticolari come degli specchi semiriflettenti dotati di fenditure. Quando la radiazione colpisce il piano cristallino, una parte di essa viene diffusa mentre un'altra parte lo attraversa, andando ad incidere sul piano più interno. Le onde diffuse interferiscono tra loro in maniera differente a seconda della distanza interplanare d e dell'angolo di diffrazione θ (indicati in figura 2.1). Se le onde sono in fase si verificherà un'interferenza costruttiva e l'intensità della radiazione aumenterà, se invece le onde sono fuori fase, si avrà un'interferenza distruttiva con una diminuzione di intensità.

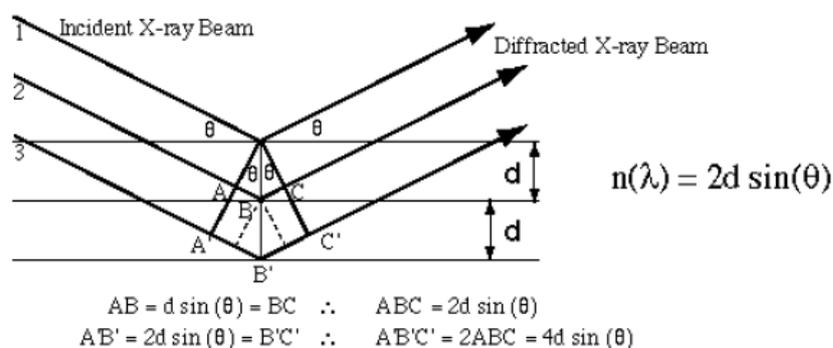


Figura 2.1: rappresentazione del modello di Bragg [91].

La condizione per cui si verifica interferenza costruttiva è data dalla legge di Bragg (equazione 2.1):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \tag{2.1}$$

Dove n è l'ordine di diffrazione che è sempre un numero intero, con λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata, d la distanza fra i piani cristallini e θ angolo di diffrazione.

L'interazione costruttiva si avrà solo quando la differenza di cammino ottico tra i due raggi ($2d\sin\theta$) sarà uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$). Quando questa condizione non si verifica si ha il caso opposto ovvero un'interferenza distruttiva [91].

Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro PANalytical Xpert con detector Xcelerator, che utilizza come sorgente di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm). Le misure per le nostre schiume sono state condotte su un intervallo di 2θ da 5° a 40° con uno step size di $0,07^\circ$ e tempo per step di 10 min.

2.3.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica basata sulla misura della radiazione elettromagnetica diffusa da un campione. Quando viene fatta incidere una radiazione monocromatica su una superficie, una piccola parte di essa viene diffusa. La maggior parte di questa viene diffusa senza variazione di energia (Rayleigh scattering), quindi mantenendo la stessa frequenza. La rimanente frazione, invece viene diffusa con cambiamento nell'energia e quindi nella frequenza della luce diffusa. Esso è dovuto alla diffusione anelastica dei fotoni incidenti, in cui l'energia viene trasferita o ricevuta dal campione a causa di cambiamenti nei modi vibrazionali o rotazionali delle molecole del campione. Non fornisce alcuna informazione perché ha la stessa energia della radiazione incidente.

Se il fotone incidente cede energia al campione, esso sarà diffuso con una frequenza spostata verso il rosso e quindi minore (spostamento di Stokes). Questo tipo di radiazione dà informazioni riguardanti i gruppi funzionali delle molecole dei campioni ed i loro modi di vibrare. Viceversa, se le molecole del campione si trovano in uno stato eccitato sarà quest'ultimo a cedere energia al fotone con uno spostamento di frequenza verso il blu (spostamento anti-Stokes). Siccome a temperatura ambiente il livello vibrazionale più popolato risulta essere quello fondamentale, gli spostamenti di anti-Stokes risultano meno frequenti di quelli di

Stokes dando un segnale poco intenso. Ciò che viene misurato è quindi la differenza tra la frequenza della radiazione incidente e la radiazione diffusa.

La spettroscopia Raman fornisce sostanzialmente la stessa tipologia di informazioni che si ottiene con la spettroscopia infrarossa, ovvero le energie associate ai moti vibrazionali e rotazionali del sistema, anche se le due tecniche si basano su diversi meccanismi e regole di selezione e quindi possono fornire informazioni complementari.

Lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo 50x del campione nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Il laser utilizzato è un laser verde (Ar+ 514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra 2000 e 200 cm^{-1} con 4 accumuli e tempo di acquisizione di 10 secondi.

2.3.4 Spettrometria di emissione ottica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)

La spettrometria di emissione atomica a plasma accoppiato induttivamente è una tecnica analitica, utilizzata per determinare la presenza e la concentrazione di diverse specie metalliche e non metalliche presenti in un campione. Quando un atomo viene portato allo stato eccitato, ritorna allo stato fondamentale emettendo uno spettro a righe caratteristico dell'elemento. Ciò che distingue questa tecnica di emissione dalle altre è la modalità di eccitazione delle specie analizzate. L'atomizzazione infatti avviene tramite una sorgente al plasma accoppiato induttivamente, il quale a differenza di una classica fiamma aria-acetilene possiede una temperatura maggiore e quindi eccita una maggiore frazione di atomi, producendo un segnale maggiore. La soluzione da analizzare viene nebulizzata e trasportata verso il plasma da un gas di trasporto (Argon).

L'analisi avviene sia sulla soluzione madre di AgNO_3 che sulla soluzione dopo la sintesi. La quantità di argento depositata sulle schiume si ottiene per differenza tra le due soluzioni. Partendo da una soluzione standard 1000 ppm di AgNO_3 in HNO_3 (5%) si prepara la retta di taratura dello strumento a 4 punti: 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm.

Le soluzioni di AgNO_3 utilizzate per la sintesi vengono diluite in modo che la loro concentrazione rientri all'interno della retta.

Lo strumento utilizzato è un Agilent Technologies 4210MP-AES.

La rivelazione dell'argento avviene utilizzando due lunghezze d'onda 328 e 338 nm, lo strumento effettua tre misure per ogni soluzione e restituisce la media.

2.4 Prove elettrocatalitiche

Tutte le prove catalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica di vetro a tre compartimenti separati da due setti porosi di vetro (figura 2.2). Nel compartimento centrale, sono inseriti l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento nel nostro caso a calomelano saturo. Nei due compartimenti laterali sono inseriti i contro elettrodi, costituiti da fili di platino di 12,5 cm di lunghezza, avvolti a spirale.

L'elettrodo di riferimento è inserito in un capillare di Luggin posizionato a circa 2 mm dall'elettrodo di lavoro.

L'elettrodo di lavoro è rappresentato dall'elettrocatalizzatore, quindi dalla schiuma di rame con argento depositato sulla quale avviene la reazione di interesse. L'elettrodo di riferimento possiede un potenziale elettrodo stabile e ben noto, quindi è usato come punto di riferimento, nella cella elettrochimica, nella misurazione dei potenziali. Essendo un elettrodo al calomelano con KCl saturo il potenziale redox è +0,2444 V vs. SHE a 25 °C. Il contro elettrodo (noto anche come elettrodo ausiliario) invece, viene utilizzato per chiudere il circuito di corrente nella cella elettrochimica e solitamente non partecipa alla reazione. La cella è stata collegata ad un potenziostato, Metrohm Autolab PGSTAT12.

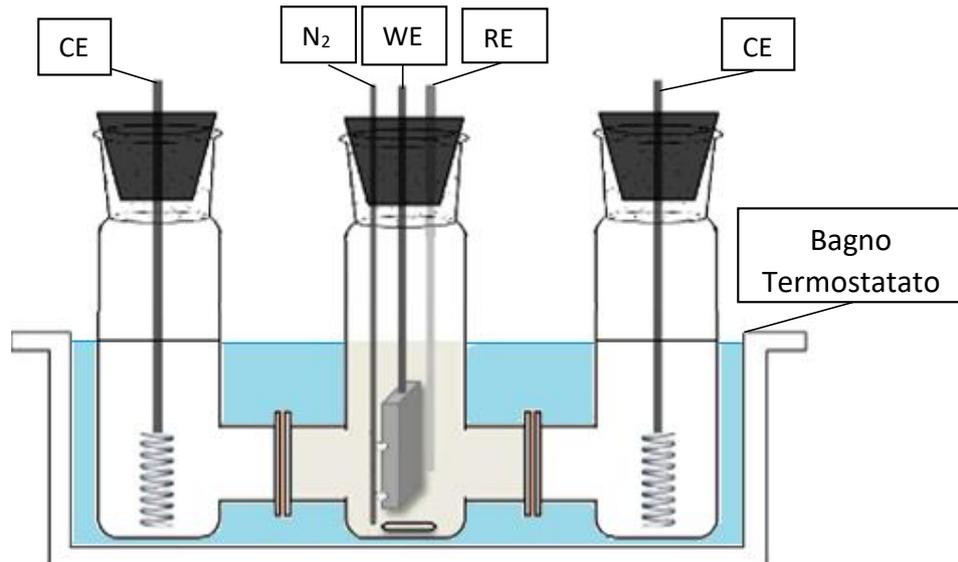


Figura 2.2: Cella elettrochimica a tre comparti impiegata nelle prove elettrocatalitiche.

Per valutare l'attività catalitica delle schiume nella riduzione dell'HMF, sono state effettuate delle prove di voltammetria a scansione lineare (LSV) e di cronoamperometria (CA) a potenziale costante.

Tutte le prove catalitiche sono state effettuate utilizzando delle soluzioni acquose di HMF in tampone borato 0,50 M (pH=9,2) come elettrolita. La riduzione dell'HMF è stata investigata per soluzioni aventi concentrazione di 0,02 M, 0,05 M, 0,10 M e 0,50 M. Al fine di rimuovere l'ossigeno disciolto, in tutte le soluzioni prima di essere utilizzate è stato flussato N₂ gassoso. La soluzione elettrolitica è stata versata nello scomparto centrale, mentre nei due scomparti laterali è immessa una soluzione del tampone borato contenente Na₂SO₃ 0.50 M.

La LSV è una tecnica di voltammetria dove il potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento viene fatto variare in maniera lineare nel tempo, all'interno di un definito intervallo di potenziali. La velocità alla quale viene fatto variare il potenziale (velocità di scansione) risulta quindi costante per tutto l'intervallo di potenziale ed è generalmente compresa tra 2 e 50 mV/s. Ciò che viene registrato è una corrente, associata a processi elettrochimici in funzione del potenziale applicato, ottenendo un voltammogramma.

Il singolo ciclo catalitico è strutturato nella seguente maniera:

- LSV in tampone borato a 1 mV/s
- LSV in soluzione di HMF in tampone borato a 5 mV/s

- CA in soluzione di HMF in tampone borato
- LSV in tampone borato a 1 mV/s
- LSV in soluzione di HMF in tampone borato a 5 mV/s

La CA è una tecnica analitica, nella quale viene misurata una corrente in funzione del tempo. Tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento viene applicato un potenziale che può essere costante oppure seguire una programmata. Nel presente lavoro di tesi, tutte le CA sono state condotte utilizzando un potenziale di -1,3 V, con un'agitazione costante di 1000 rpm e fornendo la carica elettrica teorica necessaria ad ottenere la completa conversione di HMF in BHMF (equazione 2.2) considerando un processo a 2 elettroni.

$$Carica\ teorica\ (C) = V\ (L) * [HMF]\ (mol * L^{-1}) * 2 * F\ (C * mol^{-1})\ (2.2)$$

Dove V è il volume della soluzione, [HMF] è la concentrazione di HMF, F è la costante di Faraday (96485,33 C*mol⁻¹) e il fattore 2 è relativo agli elettroni necessari per la conversione di ciascuna molecola.

Al termine della reazione la miscela di reazione viene raccolta per le successive analisi. La schiuma e la cella vengono lavate con acetonitrile e acqua. Le soluzioni di lavaggio della schiuma vengono recuperate ed analizzate per valutare la quantità di composti rimasti adsorbiti sulla superficie.

2.5 Analisi dei prodotti di reazione

2.5.1 Cromatografia Liquida ad alta prestazione (HPLC)

Le miscele di reazione e le soluzioni ottenute dal lavaggio dei catalizzatori sono state analizzate tramite cromatografia liquida ad alta prestazione. L'HPLC è una tecnica cromatografica utilizzata principalmente per analiti poco volatili o termicamente instabili, a patto che questi siano solubili in un solvente. La soluzione da analizzare viene pompata in un flusso di solvente o di una miscela di solventi ad alta pressione, definita come fase mobile, attraverso una colonna impaccata con materiale cromatografico, indicato come fase stazionaria. Mentre il flusso attraversa la colonna, gli analiti interagiscono tra le due fasi a velocità

diverse, a causa della diversa polarità e dimensione. I composti che presentano una scarsa interazione con la fase stazionaria o una buona interazione con la fase mobile usciranno più velocemente dalla colonna, quindi avranno un tempo di ritenzione minore. Per poter rivelare gli analiti e condurre un'analisi qualitativa viene impiegato un rivelatore che invia l'informazione a un computer che genera il cromatogramma.

Lo strumento utilizzato è un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity Series, con rivelatore DAD (Diode Array Detector) UV-Vis e autocampionatore, dotato di una colonna Cortecs T3 2,4 μm (4.6 x 100 mm), che lavora in fase inversa ed è ideale per la separazione di piccoli analiti a prescindere dal loro carattere acido, neutro o basico. Il flusso della fase mobile è mantenuto costante al valore di 0,7 mL/min. La colonna è mantenuta alla temperatura costante di 30 °C, il volume di iniezione dell'analita è di 1 μL .

L'analisi della miscela di reazione viene condotta mediante eluizione a gradiente in tre step:

- isocratica di 6 minuti con un rapporto $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 10/90;
- eluizione a gradiente di 4 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50;
- eluizione a gradiente di 5 minuti fino ad avere un rapporto di eluizione $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 70/30.

Alla fine dell'analisi lo strumento passa in una fase di postrun, della durata di 5 minuti, nel quale le condizioni dello stesso vengono ripristinate per la successiva eluizione.

I cromatogrammi sono stati acquisiti a due differenti lunghezze d'onda:

- 284 nm in cui assorbe principalmente l'HMF, con tempo di ritenzione 2,6 min;
- 223 nm alla quale assorbe il BHMF, con tempo di ritenzione 2,3 min;

Attraverso l'integrazione dei picchi e la costruzione di una retta di calibrazione con soluzioni acquose a titolo noto preparate da standard commerciali si è risaliti alle concentrazioni e alle moli di BHMF formato e HMF non convertito. Successivamente, sono calcolate conversione, selettività, efficienza faradica (FE) e produttività, secondo le seguenti equazioni (eq. 2.3-2.6):

$$\text{Conversione HMF (\%)} = \frac{\text{moli di HMF consumate}}{\text{moli di HMF iniziali}} * 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{moli di BHMF finale}}{\text{moli di HMF consumate}} * 100 \quad (2.4)$$

$$\text{Efficienza Faradica (\%)} = \frac{\text{moli di BHMF formato}}{\text{carica totale trasferita}} * (2 * F) * 100 \quad (2.5)$$

Con F costante di Faraday (96485.33 C* mol^{-1})

$$\text{Produttività (mmol * h}^{-1} * \text{cm}^{-2}) = \frac{\text{mmol di BHMF}}{\text{tempo di reazione (h)*area superficiale (cm}^2)} \quad (2.6)$$

2.5.2 Gas cromatografia con Spettrometro di massa (GC-MS)

In seguito all'analisi HPLC è emersa la necessità di determinare la natura di alcuni sottoprodotti di reazione ed in particolare del principale sottoprodotto incognito avente tempo di ritenzione 2,1 minuti. Per fare questo è stata utilizzata la gascromatografia-spettrometria di massa.

Questa tecnica analitica nasce dall'accoppiamento di due tecniche. La gascromatografia è un'altra tecnica cromatografica che a differenza dell'HPLC viene sfruttata per composti volatili. In questo caso il campione viene pompato in un flusso gassoso costituito da un gas di trasporto, che sarà la fase mobile, all'interno della colonna contenente la fase stazionaria. La colonna si trova all'interno di un forno che mantiene la temperatura al valore impostato, generalmente seguendo una rampa. Il principio di interazione tra l'analita e le due fasi è lo stesso dell'HPLC, con la differenza che la fase mobile si trova allo stato gassoso.

Lo strumento utilizzato è un Gascromatografo Agilent serie 6890N accoppiato ad uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973 Inert con sistema di ionizzazione a filamento EI (impatto elettrico) e analizzatore di massa a quadrupolo. L'iniettore è mantenuto alla temperatura di 250 °C, e l'iniezione viene eseguita manualmente iniettando, tramite una siringa graduata, 0.5 μL di soluzione. La colonna è di tipo capillare, modello Agilent HP5, composta da 5% fenil - 95% dimetil- polisilossano, lunghezza 30 m e diametro 1,025 mm. La separazione avviene per gradiente di temperatura: 2 minuti a 50°C seguiti da una

rampa di temperatura pari a 10°C/min fino a 250°C. Il gas carrier, che trasporta il campione vaporizzato all'interno della colonna è elio alimentato con un flusso pari a 1,0 mL/min. Lo strumento lavora sotto pressione a 52 kPa ed alla fine della colonna è presente uno split che indirizza una quantità nota del flusso allo spettrometro di massa. All'interno del rivelatore le molecole vengono ionizzate e frammentate, ottenendo degli ioni con diversa carica e massa. Gli ioni passano attraverso un campo magnetico che li devia in base al loro rapporto m/z (massa/carica) fino al rivelatore che produce un segnale direttamente proporzionale alla loro abbondanza e che ne identifica la massa a seconda della deviazione subita. In questo modo, dopo la separazione dei vari componenti della miscela tramite gas-cromatografia, si ottiene l'analisi in massa di ogni picco. L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma viene effettuata dal software dello strumento, che confronta gli spettri di massa di ogni picco con quelli presenti nella libreria NIST.

2.5.3 Elettronebulizzazione (o elettrospray) con Spettrometria di massa (ESI-MS)

La tecnica di ionizzazione elettrospray viene utilizzata nel campo della spettrometria di massa come analisi qualitativa per identificare prodotti incogniti e per determinazioni quantitative di composti noti. Nella spettrometria di massa le molecole per essere rivelate devono subire prima una ionizzazione. Esistono diversi sistemi per ionizzare una molecola. Uno dei più comuni riguarda il bombardamento di molecole gassose con un fascio di elettroni ad alta energia. In questo modo si forma una miscela di ioni positivi, ioni negativi e specie neutre. Quando gli elettroni ad alta energia interagiscono con una molecola, si ha sia la sua ionizzazione ma anche la frammentazione dando origine anche ad ioni diversi da quello dello molecolare. Al contrario, l'ESI ionizza le particelle mediante desorbimento e/o desolvatazione.

La tecnica consiste nel nebulizzare il campione di interesse attraverso l'applicazione di un campo elettrico, ottenendo così un aerosol di goccioline cariche elettricamente. L'aerosol viene convogliato all'interno del primo cono di vuoto dello spettrometro attraverso un capillare nel quale è applicato un elevato voltaggio elettrico. Il solvente progressivamente evapora riducendo la dimensione

delle gocce, nelle quali aumenta la densità elettrica fino a che le repulsioni elettrostatiche non superano la tensione superficiale che tiene la goccia unita. A questo punto la goccia collassa generando ioni. Le molecole o gli addotti ionizzati, vengono separati sulla base del loro rapporto massa/carica (o m/z) e analizzate da un rivelatore.

Gli ioni generati possono avere la forma $[MH]^+$ e quindi massa $m+1$ oppure, nel caso si utilizzi un campo elettrico di segno opposto $m-1$. Oltre a questi possono essere osservati anche addotti $m+23$ e $m+39$ relativi alla presenza rispettivamente di Na e K.

Lo strumento utilizzato per le analisi è stato Waters micromass ZQ 4000. Le condizioni di lavoro utilizzate sono state 3,57 KV per il probe, 20 V per il cone ed un flusso di $20 \mu\text{L min}^{-1}$ per gli ioni positivi, mentre per quelli negativi 2,5 KV per il probe, 30 V per il cone ed un flusso di $20 \mu\text{L min}^{-1}$.

3 Risultati e discussione

Nel presente capitolo sono stati studiati gli elettrocatalizzatori 3D bimetallici, preparati per deposizione di argento su schiume a cella aperta di rame mediante spostamento galvanico ed elettrodeposizione, al fine di esaminare l'influenza del metodo di deposizione sull'attività catalitica nei confronti della reazione di riduzione del 5-idrossimetilfurfurale a 5-bis-idrossimetilfurano e valutando l'andamento di conversione e selettività in BHMF, all'aumentare della concentrazione del reagente. E' stata valutata anche l'attività, rispetto alla reazione, di due catalizzatori formati da schiume monometalliche di argento e rame. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati dei catalizzatori bimetallici, al fine di capire se la deposizione dell'argento sul supporto di rame porti effettivamente un aumento delle prestazioni.

3.1 Caratterizzazione degli elettrocatalizzatori

Le immagini SEM in figura 3.1 mostrano la struttura e la superficie delle schiume metalliche di Cu e Ag. In particolare nelle figure 3.1a e 3.1b si osserva la struttura delle schiume a cella aperta, e la presenza della macroporosità che conferisce l'elevata area superficiale. Ad ingrandimenti più elevati è visibile la struttura bulk compatta tipica dei metalli, inoltre si notano delle importanti differenze sulla superficie. La schiuma di rame (Fig. 3.1-a1) mostra una superficie sulla quale sono chiaramente visibili i bordi dei grani e delle strutture cubiche o poliedriche, questa caratteristica non si osserva sulla schiuma di argento che presenta invece una struttura frastagliata e irregolare (Fig. 3.1-b1).

Dopo la deposizione dell'argento tramite galvanic displacement ed elettrodeposizione sulla superficie della schiuma di rame, gli elettrocatalizzatori si presentano come mostrato nelle figure 3.2 e 3.3.

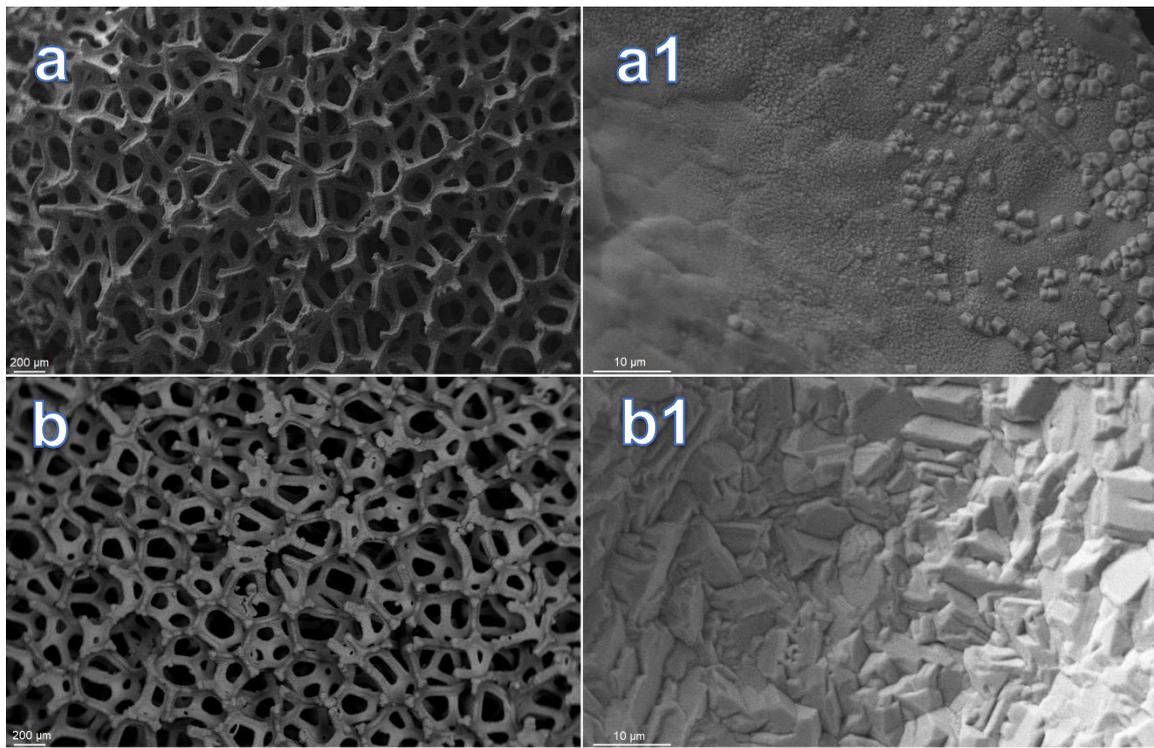


Figura 3.1: immagini SEM delle schiume monometalliche di Cu (a, a1) e di Ag (b, b1).

Come si può osservare, il metodo di deposizione influisce notevolmente sulla quantità di argento depositato e sulla morfologia delle particelle formate. La schiuma ottenuta per spostamento galvanico mostra un'elevata quantità di argento depositato sulla superficie (figura 3.2a e 3.2-a1), che in alcuni casi può portare all'occlusione dei pori (figura 3.2c), a differenza della schiuma preparata per elettrodeposizione dove questo fenomeno non si verifica (figura 3.3a e 3.3-a1). L'analisi ICP delle soluzioni prima e dopo la deposizione ha restituito un valore di 4,74 mg di Ag depositato per GD contro 0,71 mg di Ag per ED.

Negli ingrandimenti in fig. 3.2 si può anche notare che lo spostamento galvanico porta alla formazione di particelle d'argento nella forma di dendriti, di dimensioni fino a 8-9 μm , le quali crescono preferenzialmente lungo i bordi dei pori.

La veloce cinetica dello spostamento galvanico impoverisce rapidamente la soluzione intorno alla particella d'argento in accrescimento. La reazione è quindi limitata da fenomeni diffusionali, portando ad una crescita orientata della particella. Questo meccanismo favorisce la formazione di dendriti⁸⁶.

Nelle zone lontane dai bordi (figura 3.2 b) la presenza di dendriti risulta più rara, si vengono invece a formare aggregati di particelle con dimensioni fino a circa 350 nm.

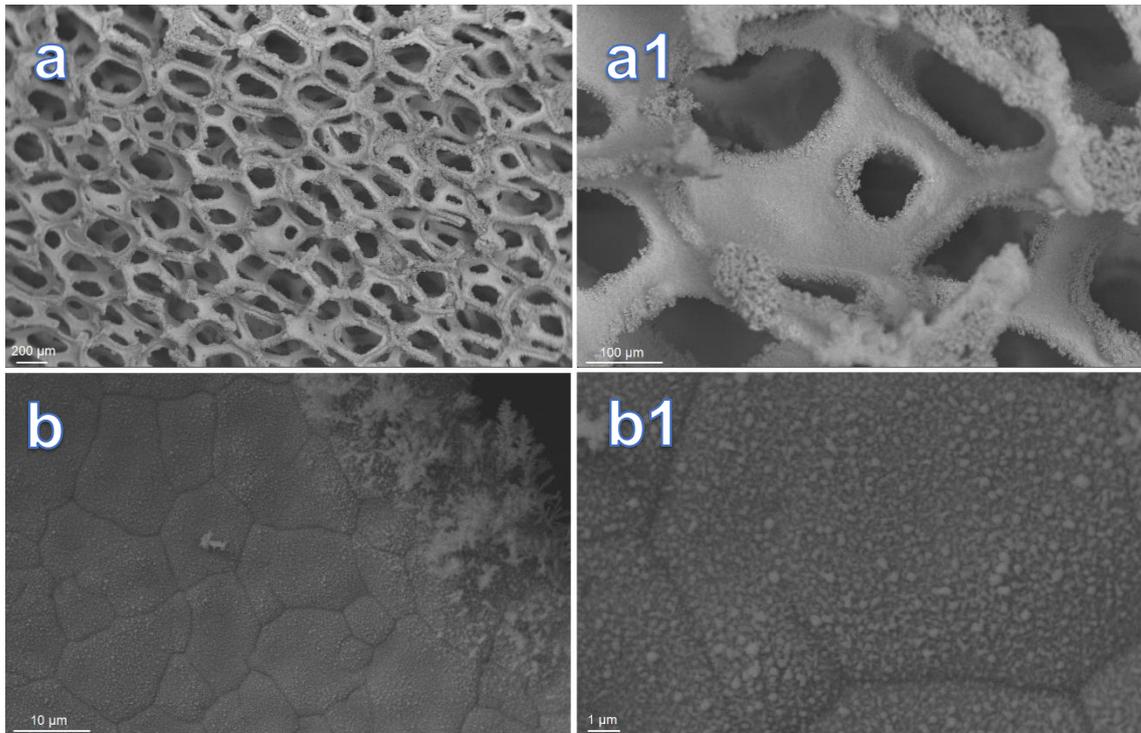


Figura 3.2: immagini SEM a vari ingrandimenti della schiuma preparata per spostamento galvanico.

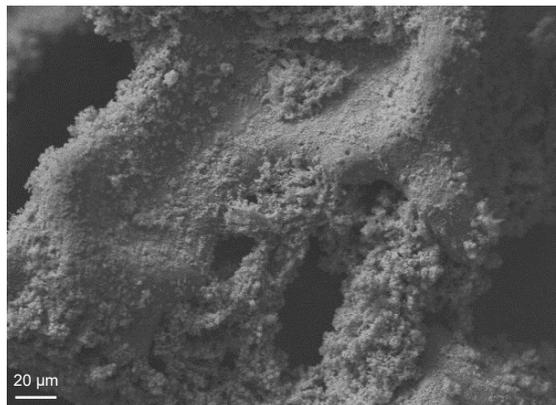


Figura 3.2c: Schiuma preparata per spostamento galvanico: esempio di occlusione dei pori.

Le immagini della schiuma elettrodepositata (fig. 3.3 b e 3.3 b1) mostrano invece una copertura della superficie più omogenea, con prevalente formazione di particelle di dimensioni mediamente più piccole e lo sviluppo di aggregati di particelle aventi diametro fino a circa 300nm. Sono sempre presenti delle dendriti, ma in quantità e dimensioni visibilmente minori rispetto alla schiuma ottenuta per spostamento galvanico (fino a 4-5 μm).

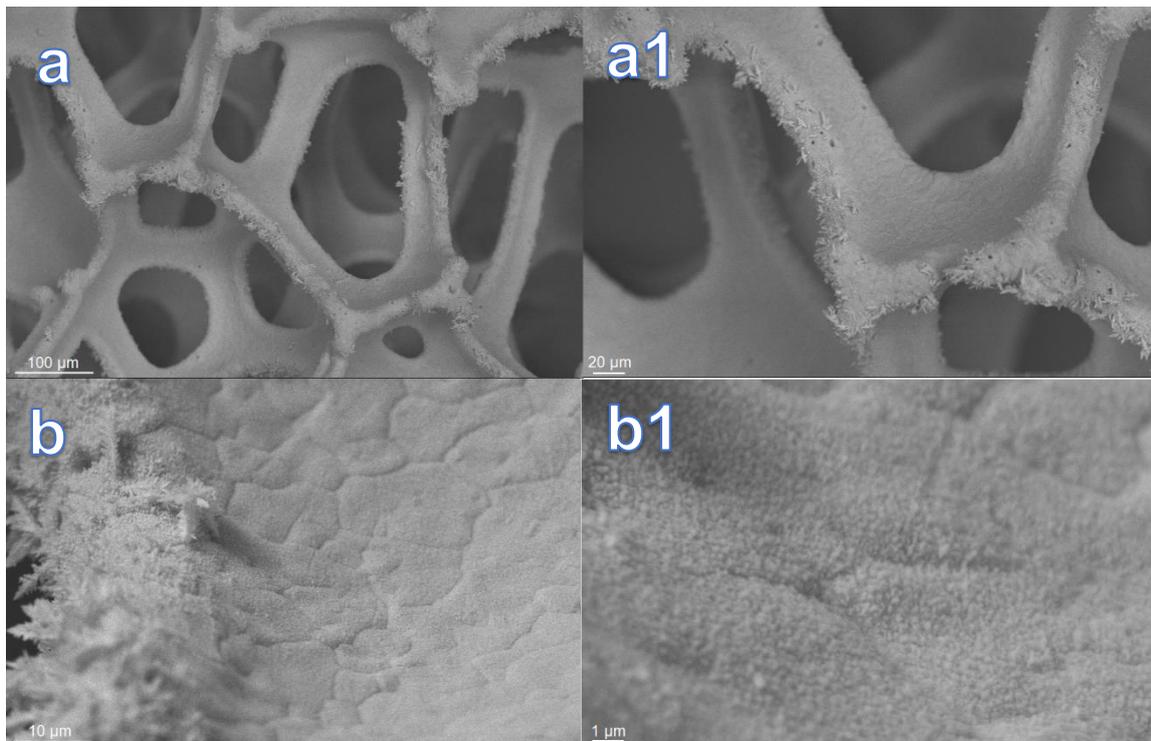


Figura 3.3: immagini SEM a vari ingrandimenti della schiuma preparata per elettrodeposizione.

Nella figura 3.4 sono visibili i diffrattogrammi delle schiume preparate per elettrodeposizione e galvanic displacement, i quali mostrano la presenza dei riflessi attribuiti a Ag^0 , Cu^0 e Cu_2O di bassa intensità. La maggiore intensità dei riflessi del Ag^0 si potrebbe relazionare con la maggiore presenza di argento sulla superficie.

La formazione degli ossidi di rame avviene durante la deposizione dell'argento nel galvanic displacement. Questo fenomeno non dovrebbe verificarsi durante l'elettrodeposizione, ma a causa della sua instabilità il rame tende ad ossidarsi facilmente anche se esposto all'aria per un breve periodo.

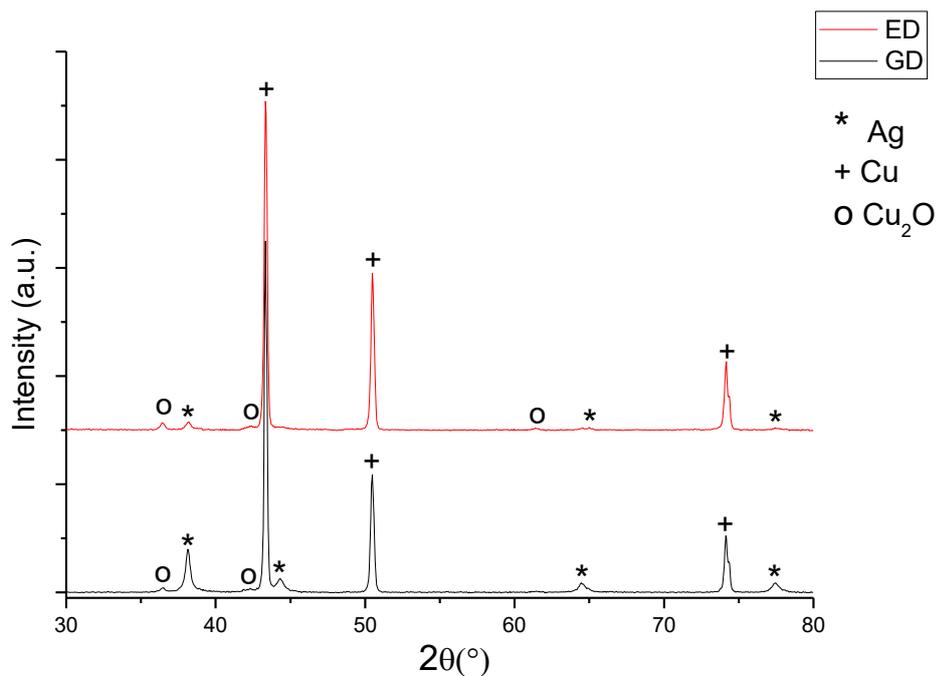


Figura 3.4: Diffratogrammi delle schiume preparate per spostamento galvanico (nero) e per elettrodeposizione (rosso) prima di reazione.

La presenza di questi ossidi è confermata anche dagli spettri Raman in figura 3.5 e 3.6 nei quali sono visibili le bande caratteristiche del Cu_2O a 150, 218, 415, 523 e 623 cm^{-1}

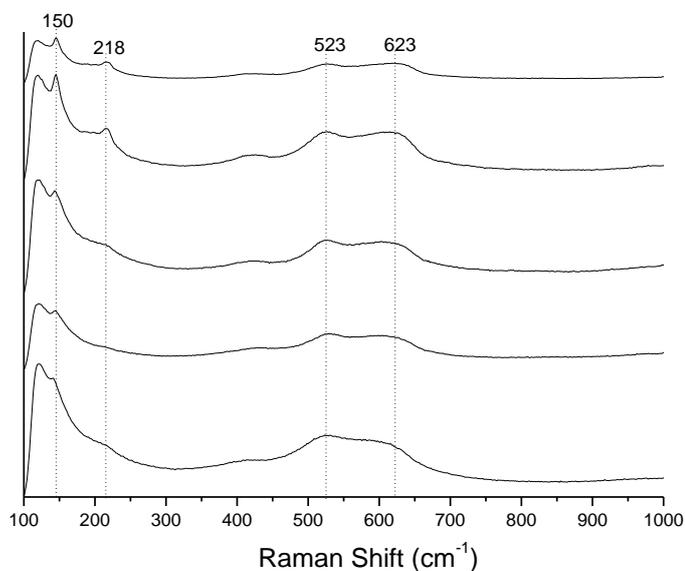


Figura 3.5: Spettri Raman della schiuma preparata per spostamento galvanico prima di reazione

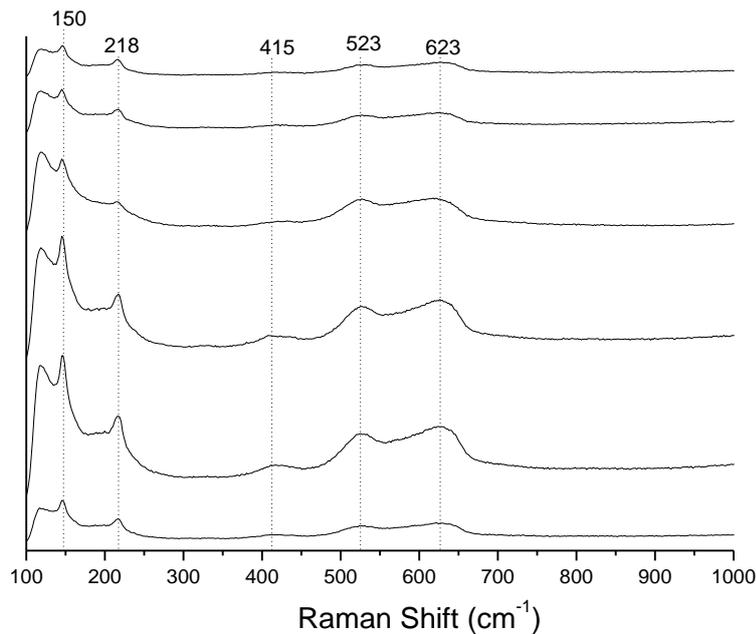


Figura 3.6: Spettri Raman della schiuma preparata per elettrodeposizione prima di reazione

Non sono presenti in nessun caso segnali relativi alla presenza di argento in forma ossidata, a dimostrazione della sua maggiore stabilità all'ossidazione rispetto al rame.

3.2 Prove catalitiche

Lo scopo delle prove catalitiche è quello di investigare il comportamento dei catalizzatori rispetto alla reazione di riduzione di HMF in BHMF, valutando il contributo dell'argento depositato sulle prestazioni e come il metodo di deposizione influisca sull'attività del catalizzatore a diverse concentrazioni di HMF.

Per ogni schiuma sono stati effettuati diversi cicli catalitici, dove ogni ciclo è composto in sequenza da: LSV in borato, LSV in HMF, cronoamperometria, LSV in borato, LSV in HMF.

Le LSV in borato permettono di valutare la reattività del catalizzatore rispetto alla reazione di riduzione dell'acqua, e ridurre eventuali ossidi rimasti sulla superficie, mentre attraverso la successiva LSV in HMF si va ad esaminare l'attività della schiuma verso la riduzione del reagente.

Terminata la CA vengono ripetute le due voltammetrie in modo da avere una prima indicazione sui cambiamenti avvenuti sul catalizzatore in termini di attività catalitica.

Le prove prevedono 3 cicli di reazione sia a concentrazione di HMF 0,02 M che 0,05 M, un test a 0,1 M e un'ultima prova a 0,02 M (test di stabilità) al fine di valutare una eventuale disattivazione del catalizzatore.

3.2.1 Prove in borato e in HMF 0,02 M

Attraverso la voltammetria a scansione lineare si è indagato prima sull'attività catalitica delle diverse schiume nella riduzione dell'acqua, all'interno dell'intervallo di potenziale esplorato (da 0,0 a -1,4 V vs SCE).

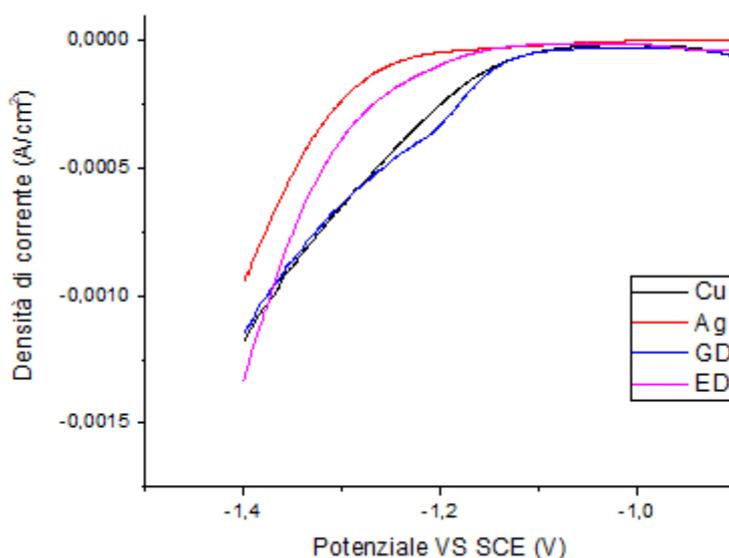
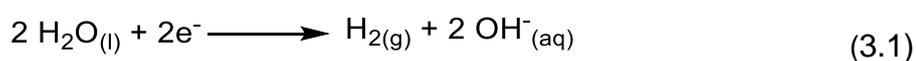


Figura 3.7 Voltammetrie a scansione lineare in tampone borato (pH=9,2), registrate tra 0 e -1,4V vs SCE con velocità di scansione di 1mV/s delle schiume Cu (Nero), Ag (Rosso), GD (blu), ED (viola).

Come si può osservare in figura 3.7, nelle LSV in borato, ad un potenziale di -1,05 e -1,15 V vs SCE, rispettivamente per Cu e Ag, inizia una scarica di corrente attribuita alla riduzione dell'acqua secondo la reazione 3.1, infatti si è osservato lo sviluppo di piccole bolle di H₂ sulla superficie dell'elettrodo.



L'inizio della scarica di corrente, onset, risulta spostato a potenziali meno catodici per le schiume di rame rispetto a quelle di argento. La combinazione tra onset e la maggiore densità di corrente, a parità di potenziale, suggerisce che Cu presenti una maggiore attività catalitica nella riduzione dell'acqua di Ag.

Per il catalizzatore GD la riduzione dell'acqua ha inizio a un potenziale di circa -1,1 V vs SCE, lo stesso valore che si registra per la schiuma Cu, quindi le due schiume mostrano attività simili per questa reazione, invece per il catalizzatore ED la riduzione dell'acqua avviene a potenziali più catodici rispetto a GD, questo indica che la schiuma è meno attiva per questo processo.

A potenziali minori di -0,9 V vs SCE, non visibili in figura, è stata osservata la presenza di alcuni picchi dovuti probabilmente alla riduzione di ossidi presenti sulla superficie dei catalizzatori. Tuttavia, sono necessari altri studi più approfonditi e dedicati per poter definire con certezza a quali fenomeni siano effettivamente associabili.

Effettuando le voltammetrie in una soluzione contenente HMF (figura 3.8), si osserva per tutti i catalizzatori che la scarica di corrente inizia a potenziali meno catodici rispetto alla figura precedente. Quindi questo effetto è prodotto dalla presenza di HMF in soluzione. In realtà il picco osservato non è mai ascrivibile alla sola riduzione dell'HMF, ma parallelamente continua ad avvenire anche la HER. Perciò non è possibile sapere con certezza quale delle due reazioni fornisca il contributo maggiore a potenziali più negativi dell'onset, ma il catalizzatore che mostra tale valore a potenziali meno catodici si prevede che sia più attivo per la riduzione dell'HMF rispetto agli altri. Osservando la forma dei picchi però, si può notare che i catalizzatori ED e GD mostrano lo stesso onset ma la forma del picco di riduzione è completamente diversa. Questo suggerisce che il metodo di deposizione dell'argento influisce e modifica l'andamento delle voltammetrie e l'attività della schiuma, come del resto già osservato per le LSV in borato nella figura precedente.

La forma dei picchi potrebbe suggerire che ED presenta un maggiore contributo della reazione di riduzione dell'HMF, mentre per GD il picco è più sovrapposto a quello della riduzione dell'acqua

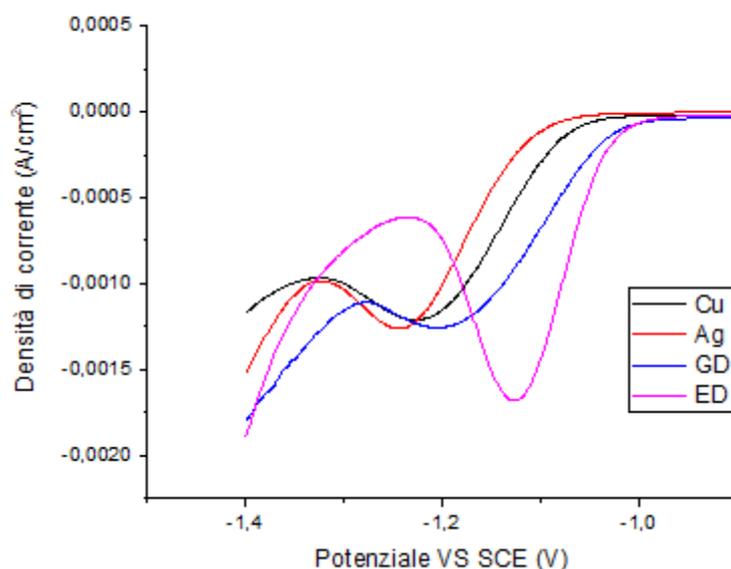


Figura 3.8 Voltammetrie a scansione lineare in soluzione di borato (pH=9.2) e HMF 0,02 M registrate tra 0 e -1,4V vs SCE velocità di scansione 5 mV/s delle schiume Cu (Nero), Ag (Rosso), GD (blu), ED (viola).

Non possiamo però sapere se la riduzione porta ad una effettiva (e selettiva) produzione di BHMF o se andranno a formarsi altri composti.

Quindi, verificata l'attività catalitica delle schiume si è eseguita una cronoamperometria su 25 ml di soluzione di HMF. La prova è stata condotta impostando una carica applicata pari a quella necessaria per convertire totalmente l'HMF a BHMF considerando un processo a 2 elettroni.

Il potenziale applicato è di -1,3 V vs SCE e l'agitazione di 1000 rpm. Tali parametri sono stati scelti sulla base di un precedente lavoro del gruppo di ricerca volto ad ottimizzare i parametri di reazione. Le correnti registrate sono mostrate in figura 3.9.

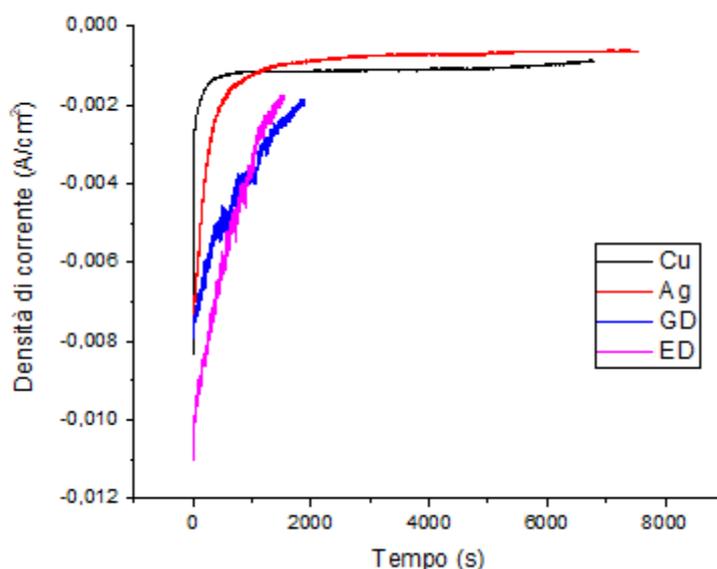


Figura 3.9: Cronoamperometrie di una soluzione di HMF 0,02 M in borato (pH=9,2), registrate ad un potenziale di -1,3 V vs SCE applicando una carica di 96,5 C per i catalizzatori Cu (Nero), Ag (Rosso), GD (blu), ED (viola).

L'andamento delle curve ottenute per Cu e Ag appare simile, la corrente misurata parte da un valore molto negativo per raggiungere velocemente un plateau. La corrente di plateau della schiuma di rame è più negativa rispetto a quello dell'argento e quindi, come già osservato nelle voltammetrie, Cu presenta nel complesso un'attività maggiore per le reazioni di riduzione, infatti è stata osservata anche l'evoluzione d'idrogeno durante la CA.

Diverso è l'andamento per gli elettrocatalizzatori ED e GD: la schiuma preparata per spostamento galvanico parte da un valore di corrente simile a Cu e Ag, tuttavia non tende ad un valore di plateau ma diminuisce in maniera quasi lineare, così come ED che però partendo da una corrente molto più bassa accumula la carica più velocemente, terminando la reazione prima di GD.

Anche il tempo complessivo per accumulare la carica necessaria è indice delle attività delle schiume, infatti le schiume bimetalliche presentano tempi di reazione quasi tre volte minori se paragonate alle monometalliche. Quindi sicuramente, la presenza dell'argento sulla superficie incrementa la velocità delle reazioni.

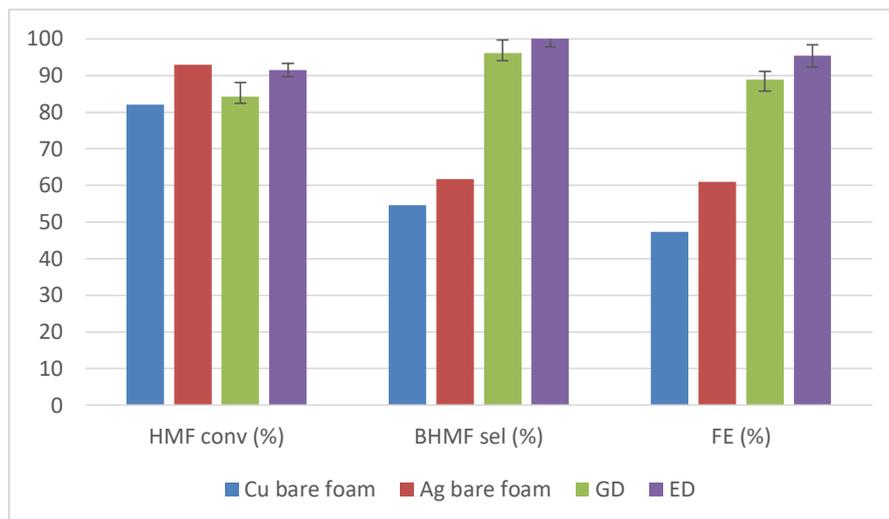


Figura 3.10: Conversione, selettività ed efficienza faradica ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1,3 V vs SCE, applicando una carica di 96,5 C, in una soluzione di HMF 0,02 M in borato, per i catalizzatori Cu (blu), Ag (rosso), GD (verde), ED (viola).

Da analisi HPLC delle miscele di reazione (figura 3.10) emerge che Ag presenta una conversione e una selettività maggiore rispetto a Cu (rispettivamente 93% contro 82% e 62% contro 55%), Questo valore di conversione indica che la maggiore intensità di corrente mostrata dal rame nella cronoamperometria è dovuta a un maggiore contributo della riduzione dell'acqua.

Comparando i dati di conversione e selettività per i quattro catalizzatori, appare evidente l'aumento delle prestazioni dovuto alla deposizione di argento sulla schiuma di rame. Infatti se le schiume bimetalliche presentano conversioni non troppo diverse da Ag e Cu, i valori di selettività invece appaiono quasi raddoppiati, passando da un 55-60% al 100% del catalizzatore ED. Lo stesso andamento si ottiene anche per l'efficienza faradica che appare molto più elevata, raggiungendo il 93% per la schiuma ED.

Il metodo di deposizione non sembra portare a grosse differenze con queste concentrazioni di HMF. La schiuma ED ottiene risultati di poco superiori a GD per tutti e tre i parametri, sulla media delle tre prove, tuttavia se consideriamo le barre d'errore questi valori non possono essere considerati diversi con assoluta certezza.

3.2.2 Prove catalitiche a concentrazione maggiore di 0,02 M

Utilizzando una soluzione di HMF più concentrata (figura 3.11b e c) la corrente scambiata aumenta, come ci si aspettava e le varie schiume non mostrano un comportamento differente rispetto a quanto mostrato per le soluzioni a 0,02M (figura 3.11a) eccetto le schiume GD e Cu.

Per la schiuma Cu non viene osservato il picco presente a concentrazione minore, probabilmente a causa di limitazioni legate alla diffusione.

La schiuma GD l'inizio della scarica di corrente è spostato verso potenziali meno catodici di circa -0,1 V vs SCE, ciò sta ad indicare che GD tende a favorire maggiormente la reazione di riduzione dell'HMF rispetto alla riduzione dell'acqua.

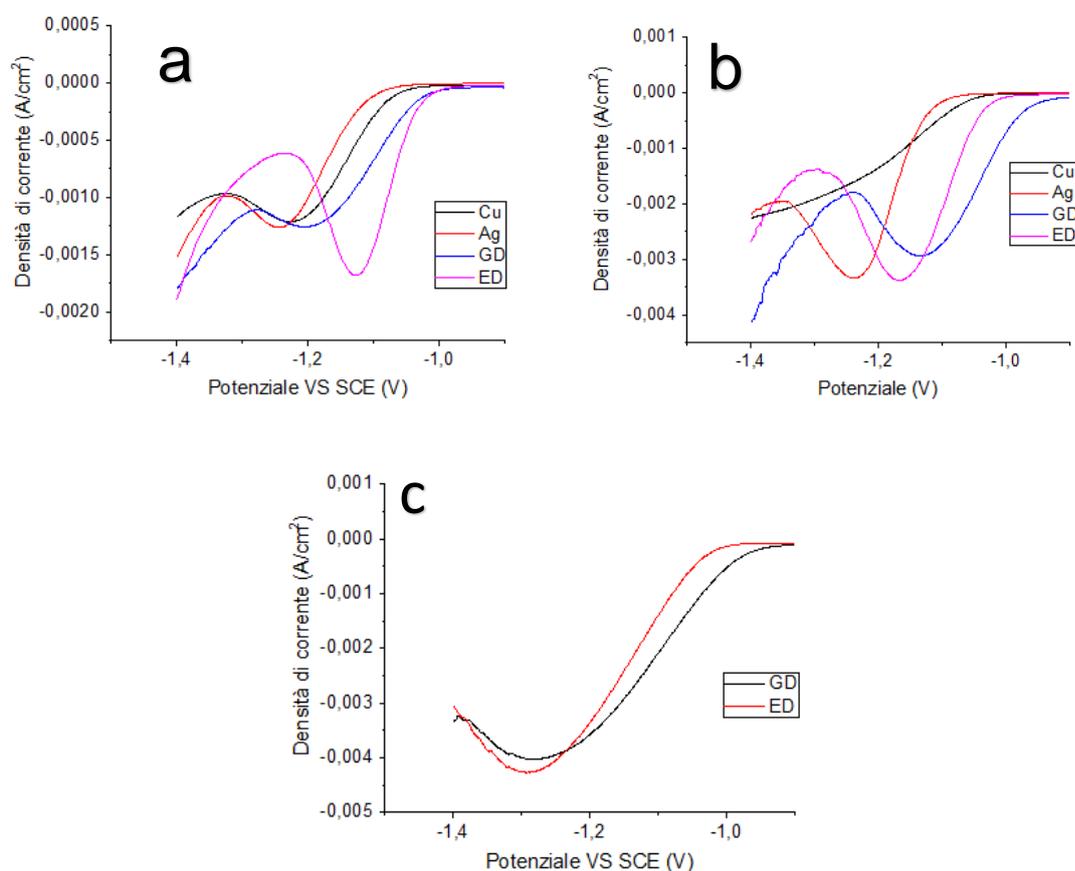


Figura 3.11 Voltammetrie a scansione lineare per i catalizzatori Cu, Ag, GD, ED, al variare della concentrazione di HMF: 0,02 M (a), 0,05 M (b), 0,10 M (c).

Anche nelle cronoamperometrie non sono state osservate particolari differenze con gli andamenti della corrente per le soluzioni a 0,02 M e 0,05 M (figura 3.12a e 3.12b).

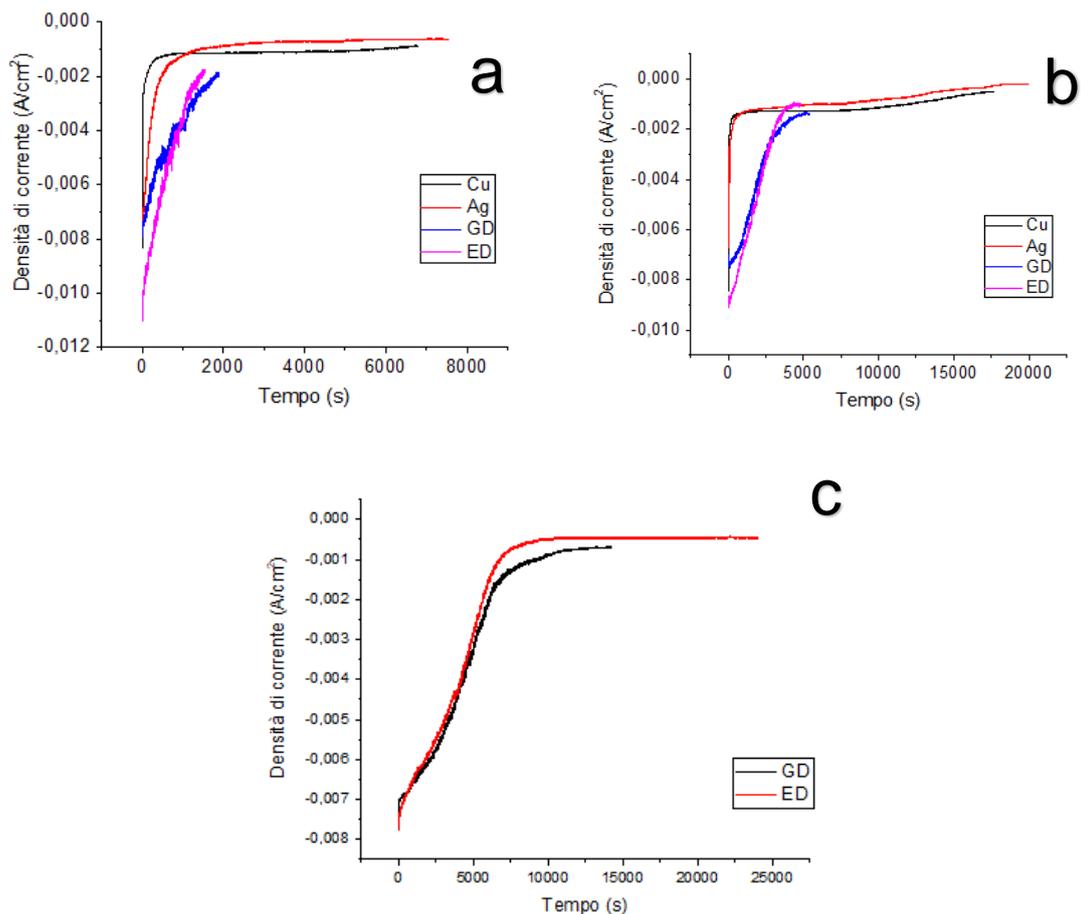


Figura 3.12 Cronoamperometrie dei catalizzatori Cu, Ag, GD, ED, al variare della concentrazione di HMF: 0,02 M (a), 0,05M (b), 0,10 M (c).

A concentrazione di HMF 0,10 M (figura 1.12c) la situazione si modifica, infatti le due CA partono da simili valori di densità di corrente e tendono ad un plateau con quasi la stessa pendenza, ma la schiuma GD raggiunge il plateau a valori di corrente più negativi, dunque la carica accumulata per unità di tempo risulta maggiore e il test catalitico termina circa 3 ore prima. A prescindere dai dati di conversione e selettività questo peserà molto sulla produttività calcolata.

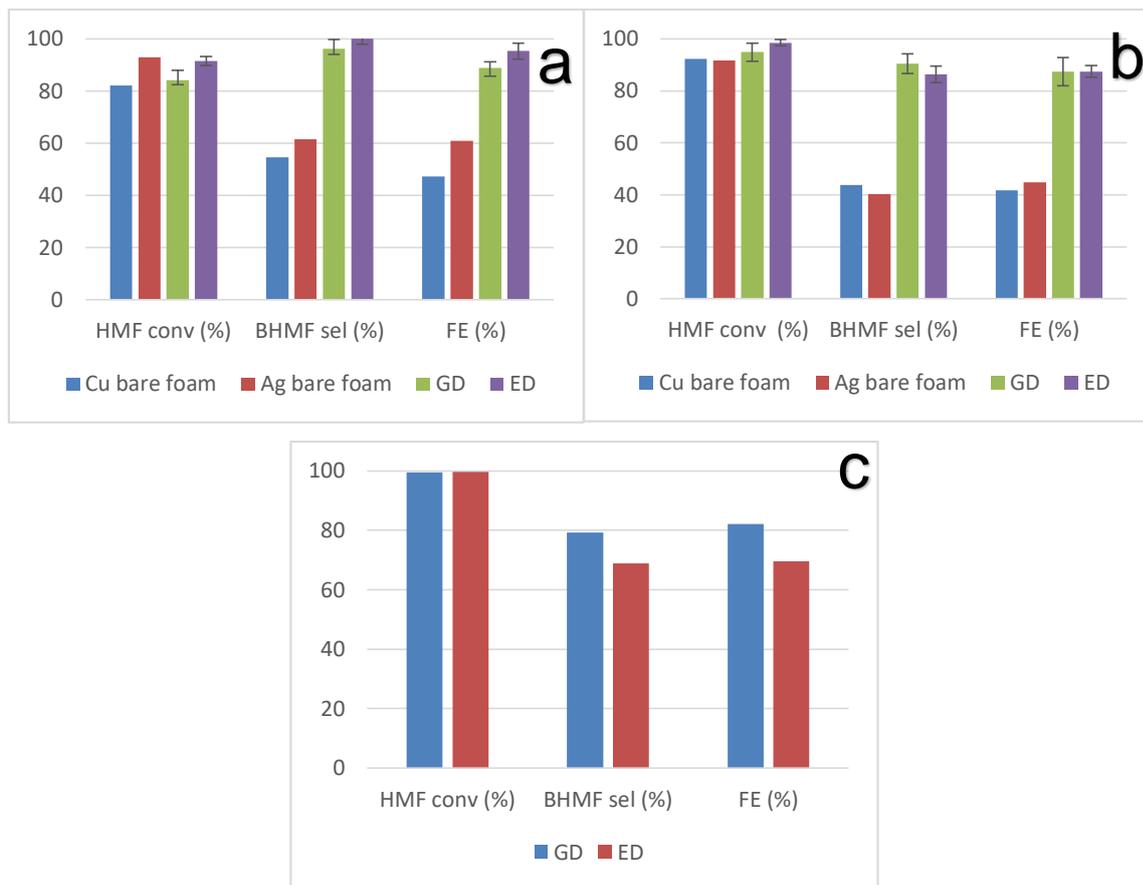


Figura 3.13 Conversione, selettività ed efficienza faradica ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1,3 V vs SCE, a diverse concentrazioni di HMF 0,02 M (a), 0,05M (b), 0,10M per i catalizzatori Cu, Ag, GD, ED.

I grafici in figura 3.13 mostrano che all'aumentare della concentrazione la conversione tende a crescere, arrivando a valori prossimi al 100% per le schiume bimetalliche, mentre selettività ed efficienza faradica decrescono progressivamente, a prescindere dalla schiuma considerata.

La deposizione di argento e il metodo di deposizione non hanno effetto molto significativo sulla conversione, che risulta incrementata rispetto a quella ottenuta a 0.02M, ma comunque in linea con quanto osservato per le schiume Cu e Ag. La selettività diminuisce in tutte le schiume, ma per Cu e Ag si osserva un netto calo. Anche in questo caso se si confrontano i valori di selettività ed efficienza faradica tra le schiume ED e GD non si osservano differenze importanti considerando le barre d'errore.

Il catalizzatore GD mantiene buona selettività ed efficienza faradica anche a 0,10M dove fa registrare valori attorno all'80%, mentre ED mostra un crollo della selettività in BHMf scendendo al 70%. Se a 0.02 M e 0.05 M il metodo di

deposizione dell'argento assumeva un'importanza relativa, in questo caso diventa rilevante.

Questo calo di selettività è dovuto alla presenza di altri processi di riduzione, i quali possono riguardare qualsiasi gruppo funzionale dell'HMF o persino l'anello furanico, portando quindi alla formazione di un ampio spettro di sottoprodotti.

Produttività (mmol*h⁻¹*cm⁻²)			
	0,02M	0,05M	0,10M
Cu	0,010	0,008	-
Ag	0,012	0,007	-
GD	0,057	0,061	0,042
ED	0,082	0,053	0,021

Tabella 3.1 Confronto della produttività dei catalizzatori Cu, Ag, ED, GD a diversa concentrazione

La produttività (tabella 3.1) segue lo stesso andamento dei dati di selettività e FE visti in precedenza. Cu e Ag hanno produttività molto basse e comparabili per entrambe le concentrazioni. Rispetto a questi però ED e GD mostrano incrementi estremamente elevati rispettivamente di 6 e 8 volte circa a 0,02 M.

Quindi a basse concentrazioni la schiuma ED è più performante di GD sotto tutti i punti di vista: conversione, selettività, FE, produttività, tutto questo avendo una quantità di argento depositato di circa 7 volte inferiore.

All'aumentare della concentrazione a 0,05 M però la produttività di GD incrementa leggermente per poi calare a 0,10 M, per via dei lunghi tempi necessari per accumulare la carica teorica necessaria alla conversione totale. Questo vale anche per ED che però mostra un crollo della produttività che va quasi a dimezzarsi passando da 0,02 M a 0,05 M a 0,10 M. Questo è causato in parte dal calo della selettività, ma un peso importante è dato dai tempi di reazione, che nel test a 0,10 M differiscono in maniera importante.

Per la schiuma ED si è deciso di incrementare ulteriormente la concentrazione arrivando a 0,50 M. Come nei casi precedenti si è registrato un aumento dell'intensità di corrente ma con la differenza che a questa concentrazione non si è registrato alcun picco.

Incrementando la concentrazione ma lasciando invariata l'area superficiale, ad un certo punto il reagente va a saturare i siti attivi disponibili. Questo potrebbe portare al risultato osservato in figura 3.14.

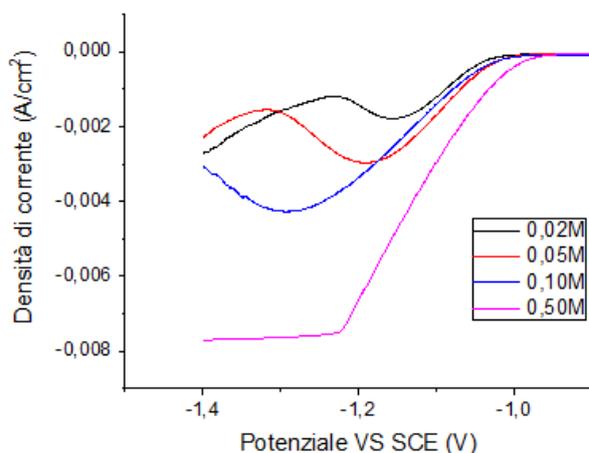


Figura 3.14: Voltammetrie a scansione lineare per il catalizzatore ED a diverse concentrazioni di HMF: 0,02 M (nero), 0,05 M (rosso), 0,10 M (blu), 0,50 M (viola).

È stata condotta una cronoamperometria a questa concentrazione (figura 3.15), anche se non è stato possibile raggiungere la carica di conversione totale per motivi di tempo. Si è quindi accumulato solo il 48% della carica teorica richiesta. La corrente inizialmente diminuisce velocemente di intensità fino ad un plateau di circa -45 mA/cm^2 e poi continua a decrescere lentamente fino ad arrivare quasi ad un secondo plateau.

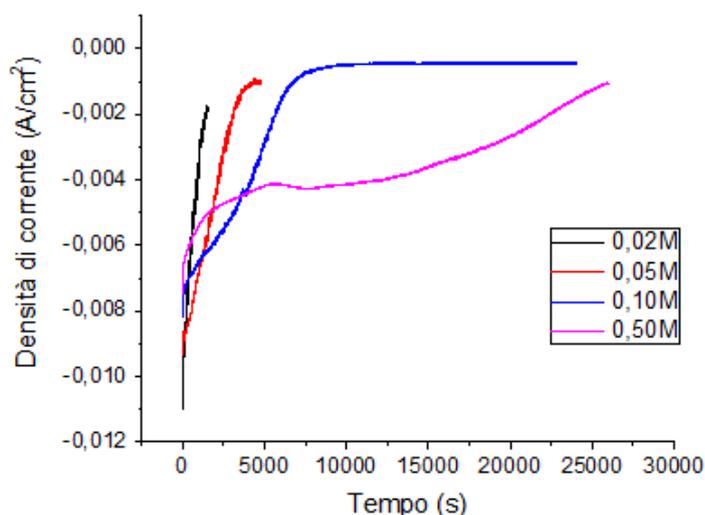


Figura 3.15: Cronoamperometrie del catalizzatore ED al variare della concentrazione di HMF: 0,02M (nero), 0,05M (rosso), 0,10M (blu), 0,50M (viola).

La soluzione finale appare di un colore rosso rubino, a differenza delle altre che mostravano un colore giallo paglierino tenue anche a concentrazioni di HMF 0,10 M.

In figura 3.16 sono comparati i risultati del test a 0,50 M con le prove a concentrazioni più basse.

La prova a 0,50 M mostra un valore di conversione del 96% anche se la carica fornita avrebbe permesso una conversione massima del 48%, quindi solo della metà delle molecole di HMF.

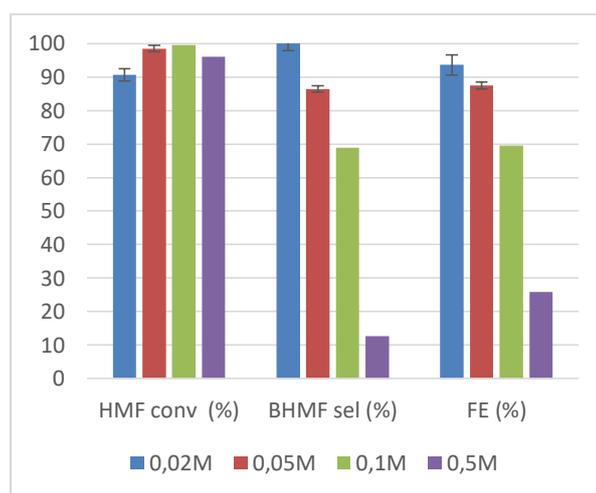


Figura 3.16: Conversione, selettività ed efficienza faradica ottenute nelle prove catalitiche condotte a -1,3 V vs SCE per la schiuma ED al variare della concentrazione di HMF: 0,02 M (blu), 0,05 M (rosso), 0,10 M (verde), 0,50 M (viola).

Una spiegazione potrebbe essere la presenza di un processo di natura non elettrochimica che consumerebbe l'HMF. Per verificare questa ipotesi è stato condotto un test ad hoc, lasciando un catalizzatore immerso in una soluzione di HMF, senza applicazione di corrente, registrando valori di conversione e selettività praticamente nulli.

Probabilmente siamo comunque di fronte ad un processo elettrochimico, che però coinvolge una reazione "ad un solo elettrone", riportato per la riduzione elettrochimica del furfurale [92]. Quando la concentrazione diventa elevata il reagente tende a saturare i siti attivi della schiuma, questo impedisce anche l'adsorbimento d'idrogeno sulla superficie, imprescindibile perché avvenga la formazione di BHMF. Quello che accade quindi è che gli elettroni forniti attraverso

l'impulso elettrico del potenziostato vadano ad "attivare" l'HMF, portando alla nascita di radicali, i quali possono generare dimeri e oligomeri superiori di varia natura.

3.2.3 Prove di stabilità

Per verificare la stabilità delle schiume bimetalliche al termine della sequenza di cicli catalitici è stato eseguito una prova utilizzando una soluzione di HMF 0,02M. Le LSV dei catalizzatori ED e GD, riportate in figura 3.17, mostrano comportamenti opposti. La schiuma GD al termine dell'ultimo ciclo catalitico presenta sia un *onset* che un picco spostati a potenziali meno catodici mentre il valore di densità di corrente rimane circa lo stesso.

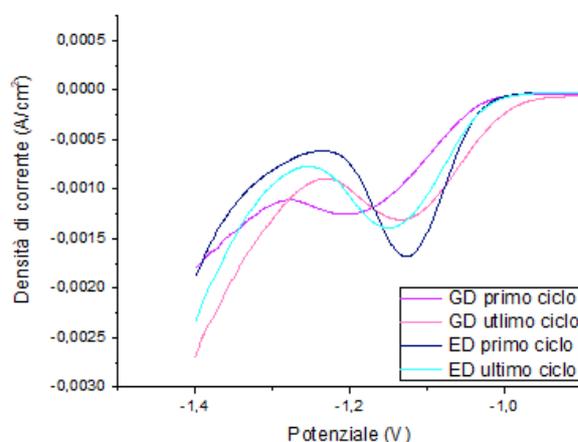


Figura 3.17: Voltammetrie a scansione lineare in soluzione di HMF 0,02M per la schiuma GD e ED del primo ciclo catalitico e dell'ultimo.

La schiuma ED invece, al termine del l'ultimo ciclo catalitico mantiene lo stesso valore di onset, ma il picco risulta spostato a potenziali più catodici e a correnti meno negative. Questo potrebbe essere un possibile indice di disattivazione del catalizzatore, il picco spostato a potenziali più bassi suggerisce una perdita di attività rispetto alla reazione di riduzione dell'HMF. Le cronoamperometrie relative al nono ciclo per la schiuma GD e al decimo ciclo per la schiuma ED (figura 3.18) mostrano la stessa situazione.

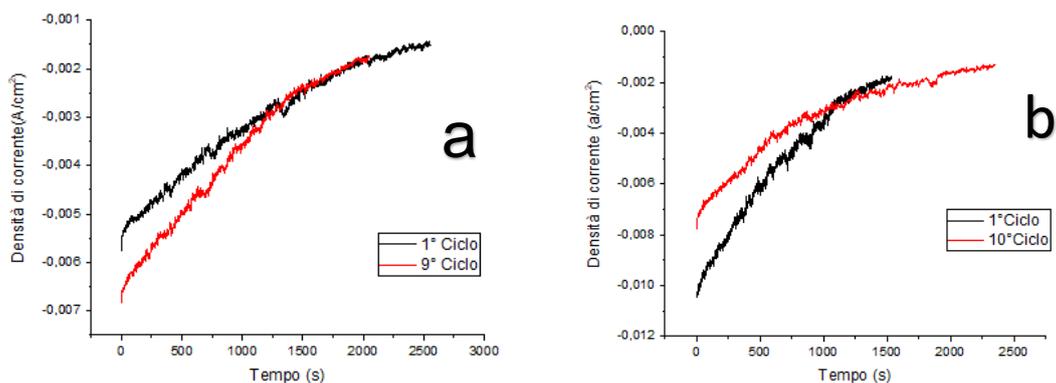


Figura 3.18: Confronto cronoamperometrie delle schiume GD (a) e ED (b) al primo ciclo catalitico (nero) e all'ultimo (rosso).

All'ultimo ciclo catalitico entrambe le schiume sono ancora attive mostrando però un comportamento opposto. La nona CA della schiuma GD parte da un valore di corrente più negativo rispetto alla prima e quindi accumula la carica per conversione teorica completa in un tempo minore, mostrandosi complessivamente più attiva. Il catalizzatore ED si presenta invece meno attivo, partendo da un valore di corrente più positivo e impiegando più tempo per il completamento del test catalitico.

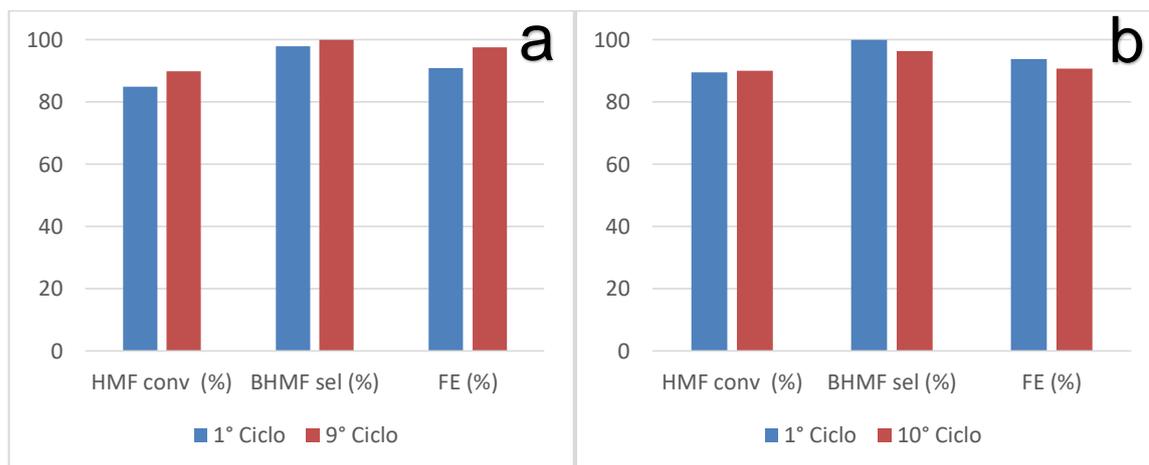


Figura 3.19: Conversione, selettività ed efficienza faradica ottenute nelle prove catalitiche condotte a $-1,3V$ vs SCE e concentrazione di HMF $0,02$ M per i catalizzatori GD (a) e ED (b). Confronto tra primo ciclo catalitico (blu) e test di stabilità (rosso).

E' possibile quindi che ED abbia subito una disattivazione a seguito del ciclo di prove. Effettivamente l'analisi dei prodotti di reazione (figura 3.19) conferma gli

andamenti delle CA. La schiuma GD mostra un leggero incremento di tutti e tre i parametri esaminati. Al contrario, l'altra schiuma presenta valori di conversione invariati e valori di selettività ed efficienza faradica minori.

2.3 Caratterizzazione delle schiume bimetalliche al termine dei cicli catalitici

I catalizzatori dopo reazione sono stati caratterizzati per valutare l'evoluzione strutturale del supporto e morfologica delle particelle d'argento durante la reazione.

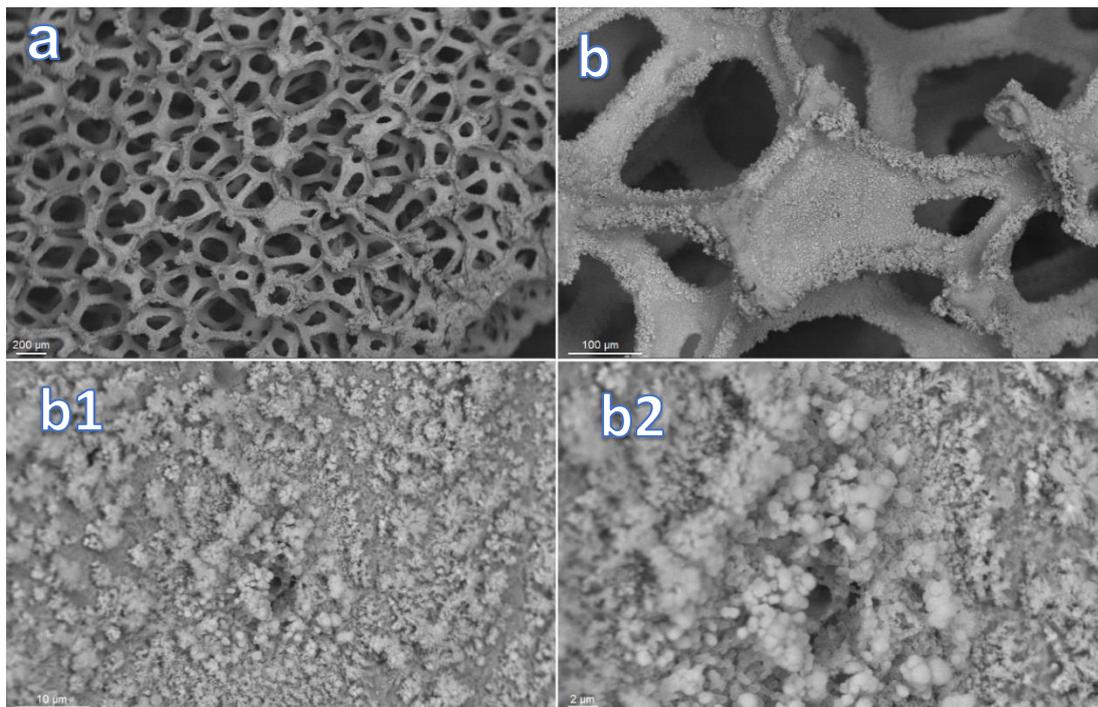


Figura 3.20: immagini SEM della schiuma GD dopo 9 cicli catalitici.

Osservando le immagini acquisite al SEM del catalizzatore GD (figura 3.20) appare che sulla superficie è presente una elevata quantità di argento, depositato prevalentemente sui bordi sotto forma di dendriti. Nella zone lontane dai bordi (figura 3.20 b, b1 e b2) l'argento appare come agglomerati di particelle sferiche aventi dimensioni decisamente superiori a quelle osservate in precedenza, infatti arrivano a superare i 500nm.

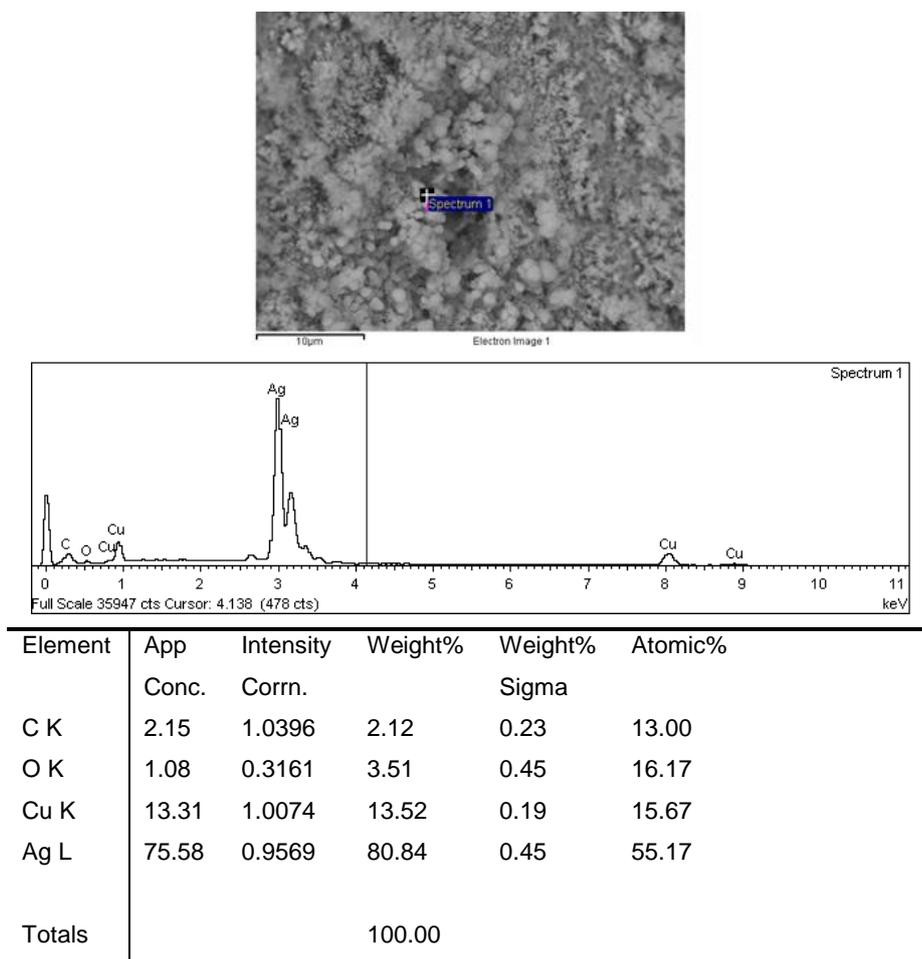


Figura 3.21: Spettro EDS della schiuma GD dopo 9 cicli catalitici e calcolo delle frazioni degli elementi.

Dallo spettro EDS in figura 3.21 risulta come sia presente anche carbonio e ossigeno derivati da prodotti organici rimasti adsorbiti durante i cicli catalitici oppure, ossigeno presente come ossido metallico.

Dai diffrattogrammi sono visibili i riflessi di Ag^0 e Cu^0 , mentre non si osserva la presenza di ossidi di rame a differenza di quanto visto per i catalizzatori freschi, probabilmente a causa della loro scarsa presenza o dispersione (figura 3.22).

Effettivamente gli spettri Raman in figura 3.23 ci confermano la presenza di ossidi, ma le bande non hanno elevate intensità, a conferma del fatto che la loro presenza sulla superficie è bassa. Sono visibili, come nel catalizzatore fresco le bande caratteristiche di Cu_2O e inoltre in uno spettro c'è una piccola banda poco intensa del CuO a 298 cm^{-1} .

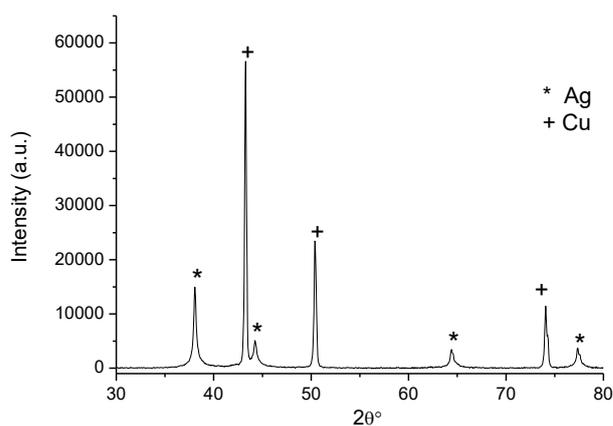


Figura 3.22 Difrattogramma del catalizzatore GD dopo 9 cicli catalitici.

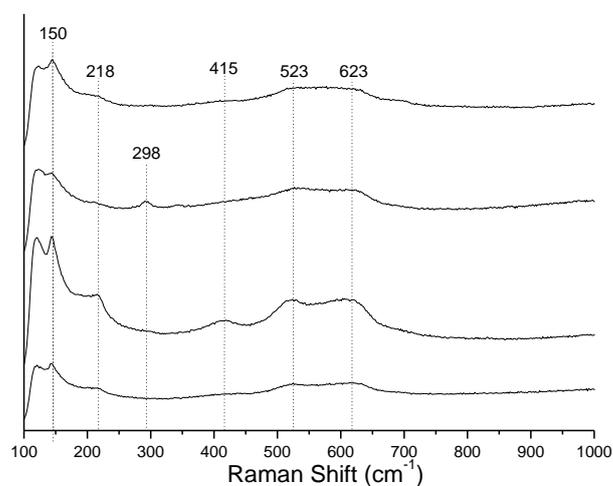


Figura 3.23: Spettri Raman del catalizzatore GD dopo 9 cicli catalitici.

Per la schiuma ED le immagini SEM sono mostrate in figura 3.24. La fase attiva ha subito una modifica, in particolare osservando l'immagine 3.24-a1 si vedono anche qui aggregati di particelle di forma irregolare. Le dimensioni sono mediamente aumentate pur non superando come dimensione massima i 400nm circa. Inoltre alcune zone hanno perso completamente l'argento presente, questo è confermato dagli spettri EDS in figura 3.25 dove si può notare che, nella quantificazione, l'argento è scarsamente presente. Questo giustifica la perdita di attività del catalizzatore osservata nelle prove di stabilità.

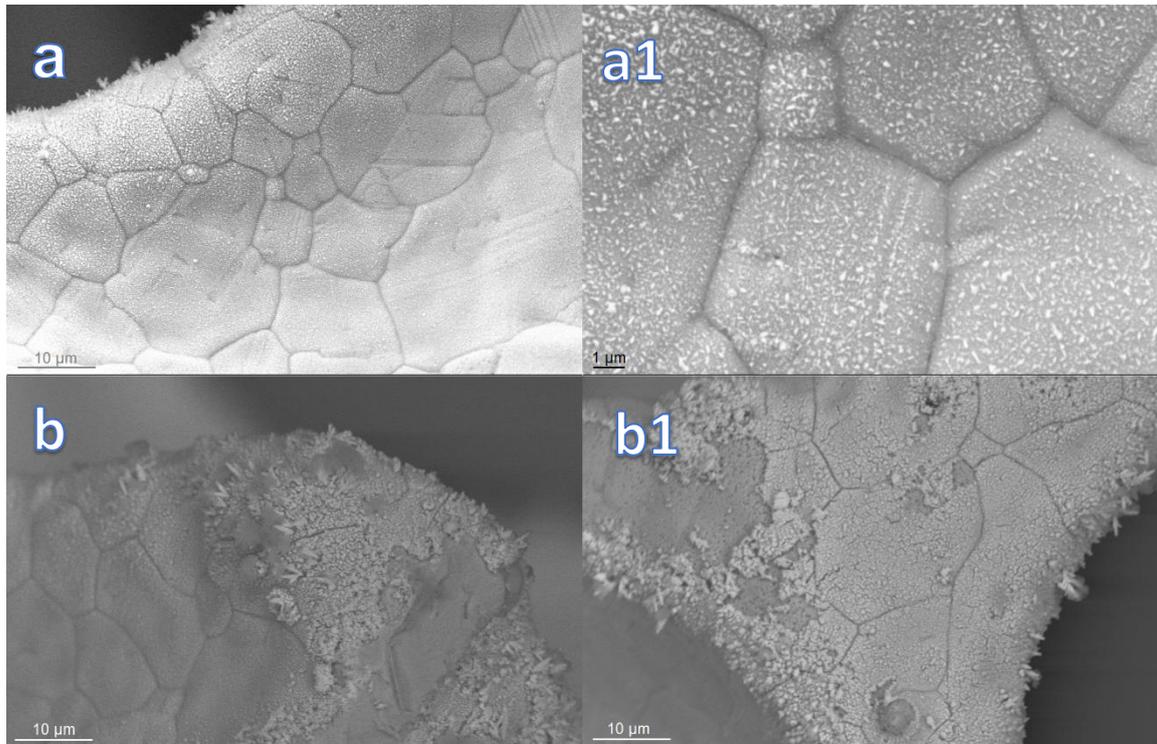


Figura 3.24: immagini SEM della schiuma ED dopo 10 cicli catalitici.

Anche in questo caso appaiono i segnali di carbonio e ossigeno che indicano la presenza di un residuo organico, sempre visibili dagli spettri EDS (figura 3.25a, 3.25b).

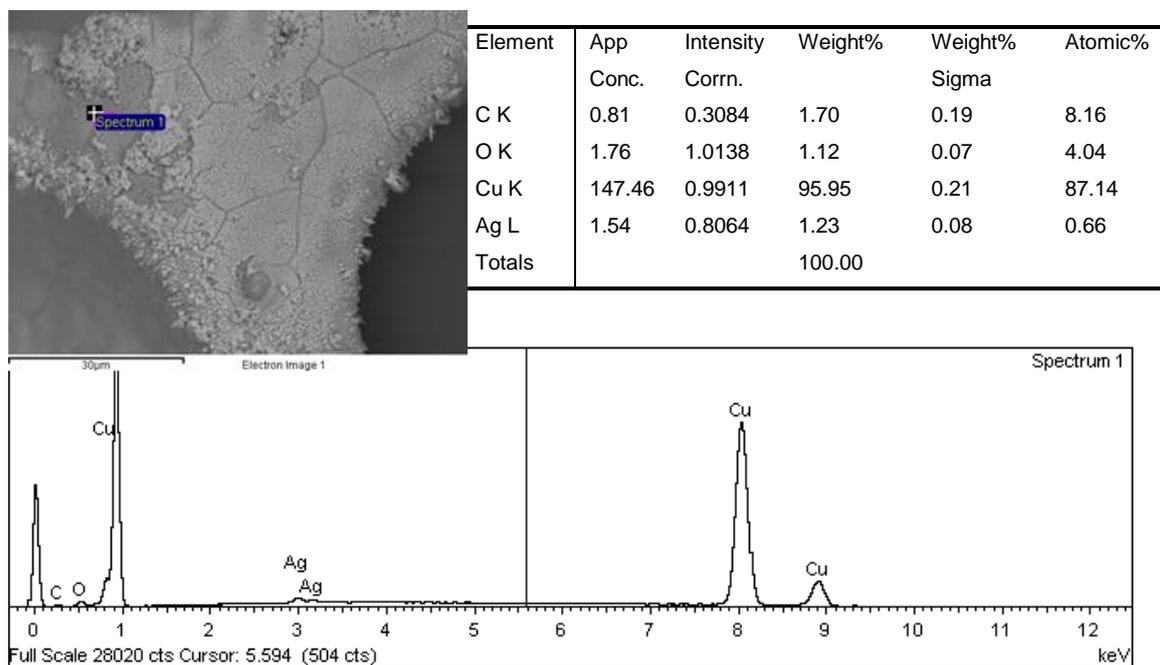


Figura 3.25a Spettro EDS della schiuma ED dopo 10 cicli catalitici e calcolo delle frazioni degli elementi.

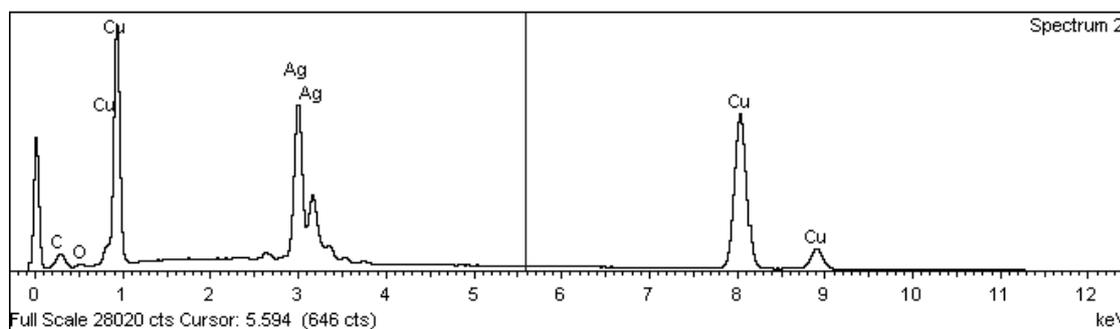
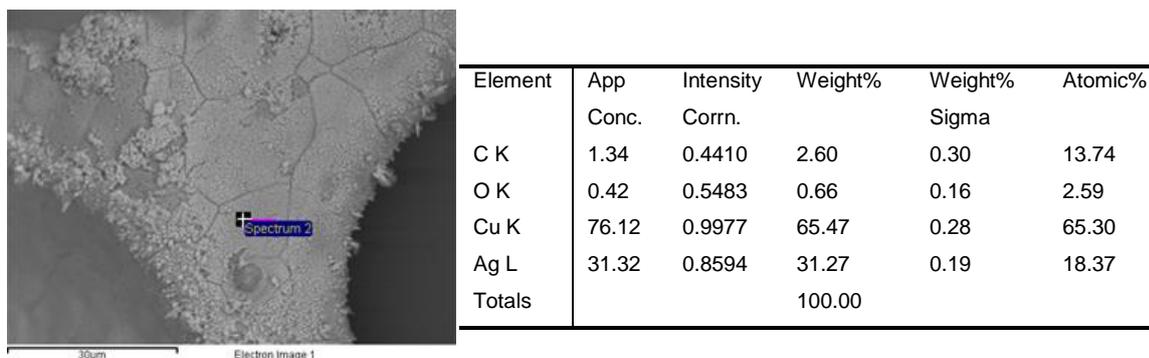


Figura 3.25b Spettro EDS della schiuma ED dopo 10 cicli catalitici e calcolo delle frazioni degli elementi.

Sul diffrattogramma della schiuma ED (figura 3.26) sono visibili esclusivamente i picchi relativi a Ag^0 e Cu^0 , mentre sono del tutto assenti, come per la precedente, segnali relativi all'ossido di rame.

Tuttavia gli spettri Raman in figura 3.27 mostrano la presenza delle bande relative al Cu_2O a 623 , 523 e 218 cm^{-1} , la loro intensità è comunque bassa a conferma del fatto che la presenza dell'ossido sul catalizzatore è modesta.

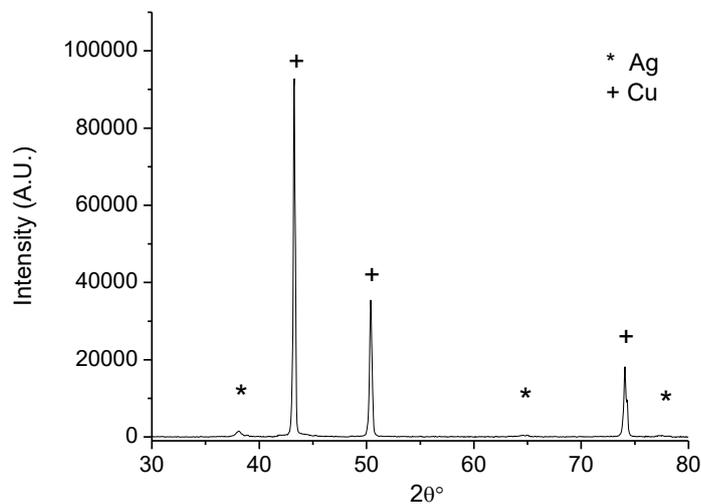


Figura 3.26: Diffrattogramma della schiuma ED dopo 10 cicli catalitici.

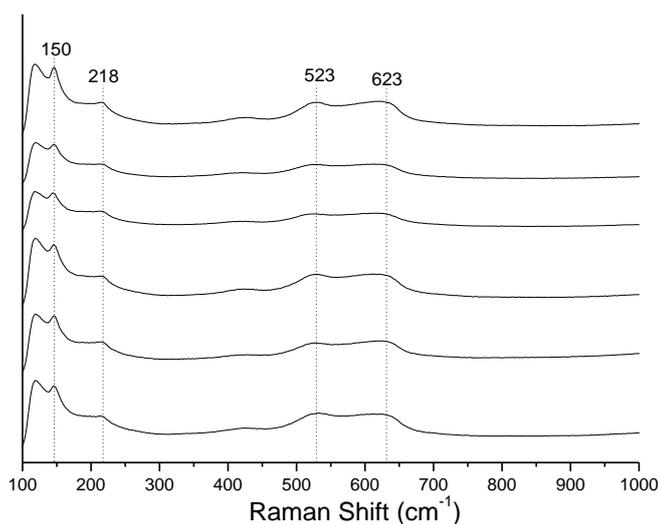


Figura 3.27: Spettri Raman del catalizzatore ED dopo 10 cicli catalitici.

3.3 Caratterizzazione dei sottoprodotti di reazione

I cromatogrammi ottenuti da HPLC relativi alle miscele di reazione (figura 3.28) rivelano la presenza di numerosi picchi, visualizzabili attraverso le diverse lunghezze d'onda utilizzate dal detector DAD.

I picchi a 2.321 e 2.744 minuti appartengono rispettivamente HMF e BHMF, gli altri invece sono sottoprodotti di varia natura, anche considerando l'ampio intervallo di tempi di ritenzione in cui ricadono.

Di particolare interesse è il picco a 2.181 minuti il quale rappresenta il principale sottoprodotto, la cui intensità aumenta all'aumentare della concentrazione di HMF utilizzato.

Allo scopo di identificare la struttura di tali composti si è deciso di effettuare delle analisi sulle miscele di reazione attraverso GC-MS ed ESI-MS.

Le soluzioni da analizzare sono state scelte in base ai cromatogrammi HPLC, cercando di massimizzare la quantità di picchi visibili e la loro intensità. Si è quindi deciso di esaminare le soluzioni ottenute dopo la prova in HMF 0,05 M e 0,50 M del catalizzatore ED.

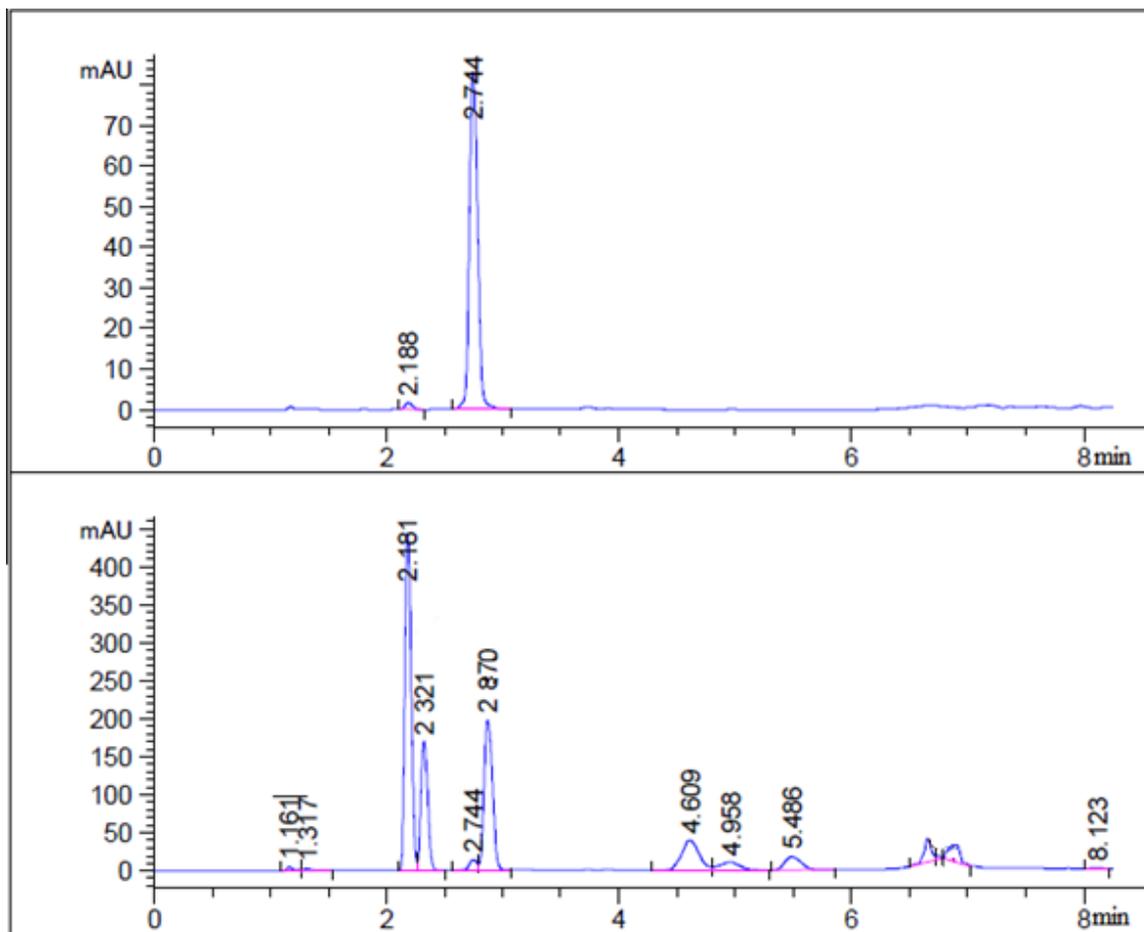


Figura 3.28: cromatogramma HPLC della miscela di reazione ottenuto con rivelatore DAD a 284 nm e 223 nm.

In figura 3.29 è riportato il cromatogramma GC-MS ottenuto dalla soluzione 0,05 M. Oltre ai picchi relativi a reagente e prodotto (omessi per ragioni di intensità del segnale), è possibile identificare la presenza di due picchi, con tempo di ritenzione a 7.916 e 8.118 minuti.

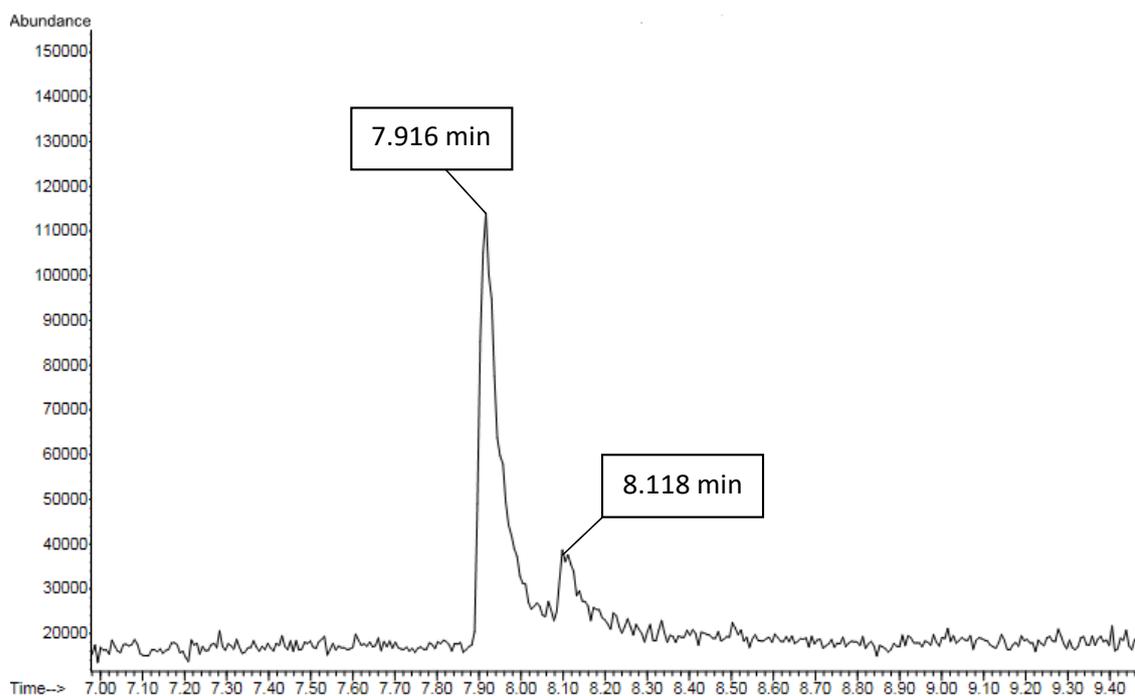


Figura 3.29: cromatogramma GC-MS di una miscela di reazione a 0,05M

Lo spettro di massa del picco con tempo di ritenzione 7.916 minuti è mostrato in figura 3.30. Attraverso il confronto con una banca dati è risultato che la possibile identità del composto sia il 5-metilfurfurilalcol (accoppiamento del 91%) con massa 112 uma. Dallo spettro si può osservare sia il picco dello ione molecolare a 112 m/z, che le probabili frammentazioni a 95, 83 e 69 m/z rispettivamente per perdita dell'ossidrile, del metilossidrile, del metilossidrile+metile. Il gruppo aldeidico dell'HMF è stato quindi convertito in metilico, probabilmente per l'idrogenazione elettrocatalitica consecutiva oppure per idrogenazione di entrambe le funzionalità come illustrato nel seguente schema (figura 3.31).

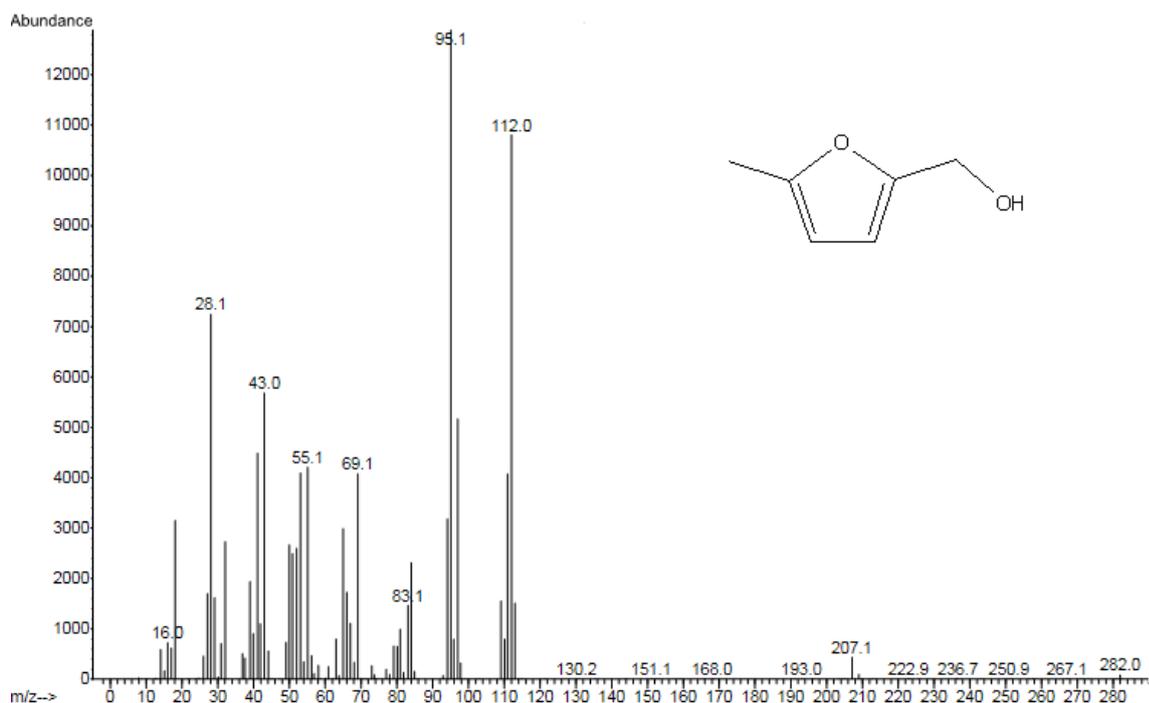


Figura 3.30: Spettro di massa del picco avente tempo di ritenzione 7.916 minuti con possibile struttura del composto.

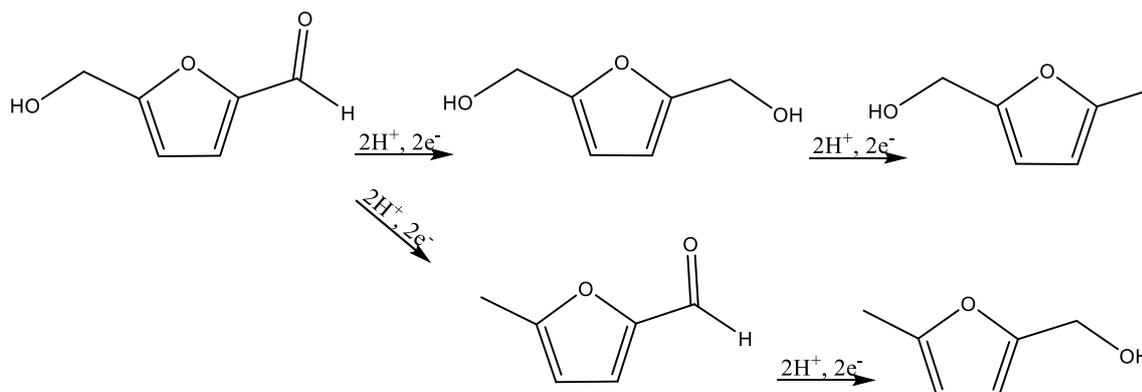


Figura 3.31: schema della reazione secondaria che forma 5-metil-furfurilalcol

Dallo spettro di massa del composto avente tempo di ritenzione 8.118 minuti (figura 3.32) si osserva un picco molto intenso a 110 una, probabilmente la massa del prodotto. In questo caso il possibile prodotto è risultato essere il 5metil-furfurale con una probabilità dell'81%. Dallo spettro è possibile visualizzare lo ione molecolare a 110 m/z e le frammentazioni a 95 m/z, 81 m/z rispettivamente per perdita del gruppo metile e formile. Questo prodotto invece potrebbe essere originato dall'idrogenazione del gruppo ossidrilico anziché del gruppo formile dell'HMF (figura 3.33).

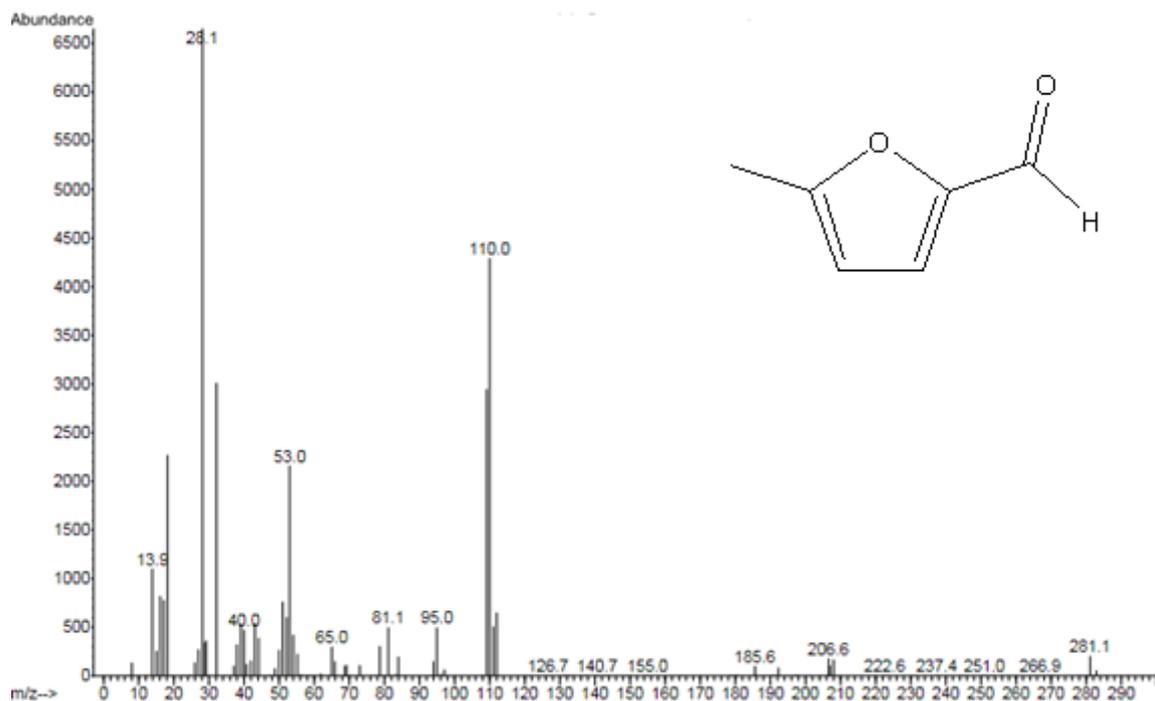


Figura 3.32: Spettro di massa del picco avente tempo di ritenzione 8.118 minuti con possibile struttura del composto.

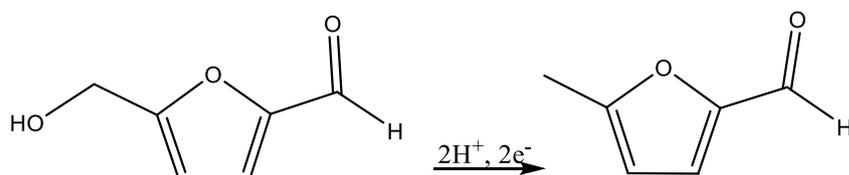


Figura 3.33: schema della reazione secondaria che forma 5-metil-furfurale

Non è stato possibile identificare con certezza altri sottoprodotti tramite GC-MS. La stessa miscela studiata è stata caratterizzata anche attraverso ESI-MS. Prima di iniettare il campione è stato aggiunto alla soluzione dell'ammonio acetato. Il borato, come molti altri tamponi, crea problemi durante l'analisi perché spesso forma addotti che alterano i segnali [93], l'ammonio acetato serve quindi per sopprimere questi segnali.

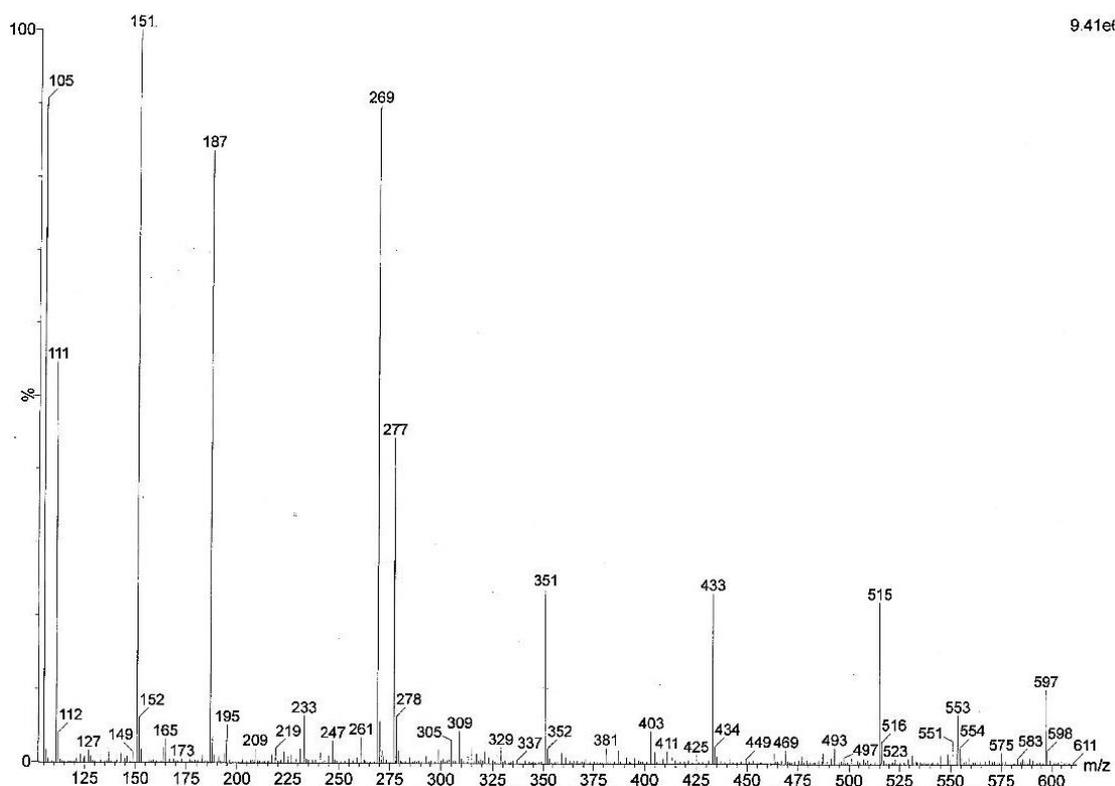


Figura 3.34: Spettro ESI-MS in positivo di una miscela di reazione 0,05M.

Dallo spettro di massa ESI in positivo (figura 3.34), si individua un segnale a 111 m/z, il quale può essere attribuito al 5metil-furfurale ($110+1$) già individuato nell'analisi GC-MS. Un altro segnale è quello a 151 m/z che è riconducibile all'addotto BHMf+sodio ($128+23$). Essendo presenti segnali a 149 m/z e 127 m/z si può ipotizzare anche la presenza di HMF rispettivamente come addotti di sodio e idrogeno.

Tra i segnali a massa maggiore è stato individuato come il segnale a 277 m/z possa essere riconducibile a un prodotto più complesso, ottenuto dal *coupling* di due intermedi radicalici generati dalla riduzione parziale del carbonile.

È stato dimostrato come con la furfuraldeide si manifesti questo fenomeno, specialmente utilizzando soluzioni più concentrate [92]. Vista la simile struttura tra furfurale e HMF è plausibile che anche quest'ultimo possa presentare lo stesso schema di reazione (proposto in figura 3.35), formando un dimero di massa 254 uma (277 m/z nell'addotto con il sodio).

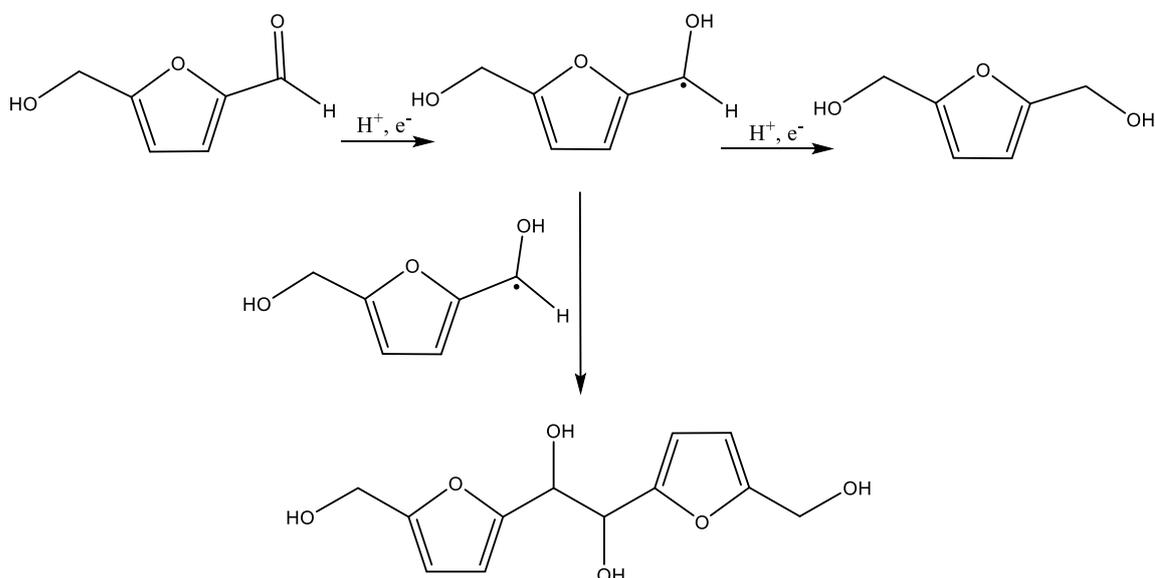


Figura 3.35: Schema per la reazione di coupling, con formazione del dimero di HMF.

Tra analisi GC-MS e ESI-MS non è stato possibile caratterizzare altri prodotti, tuttavia la presenza di segnali valori con m/z più elevati di 277 non escludono la presenza anche di oligomeri, sempre formati per *coupling*.

Si è quindi focalizzata l'attenzione sulla miscela di reazione ottenuta dalla soluzione 0,50 M di HMF che come già accennato presenta un colore rosso intenso e per la quale si formano un maggiore numero di sottoprodotti (selettività in BHMF del 13%). Prima di eseguire la cromatografia si è isolato il composto colorato tramite aggiunta di acetonitrile. L'aggiunta del solvente ha provocato la separazione del composto rosso in una fase acquosa sottostante e la chiarificazione della fase organica sovrastante. Entrambe le fasi sono state analizzate mediante GC-MS, nella fase estratta con CH_3CN si è osservata solo la presenza di HMF e BHMF mentre per la fase acquosa è stato ottenuto il cromatogramma mostrato in figura 3.36, il quale mostra la presenza di più picchi: a 3 e 4,5 minuti attribuibili al solvente.

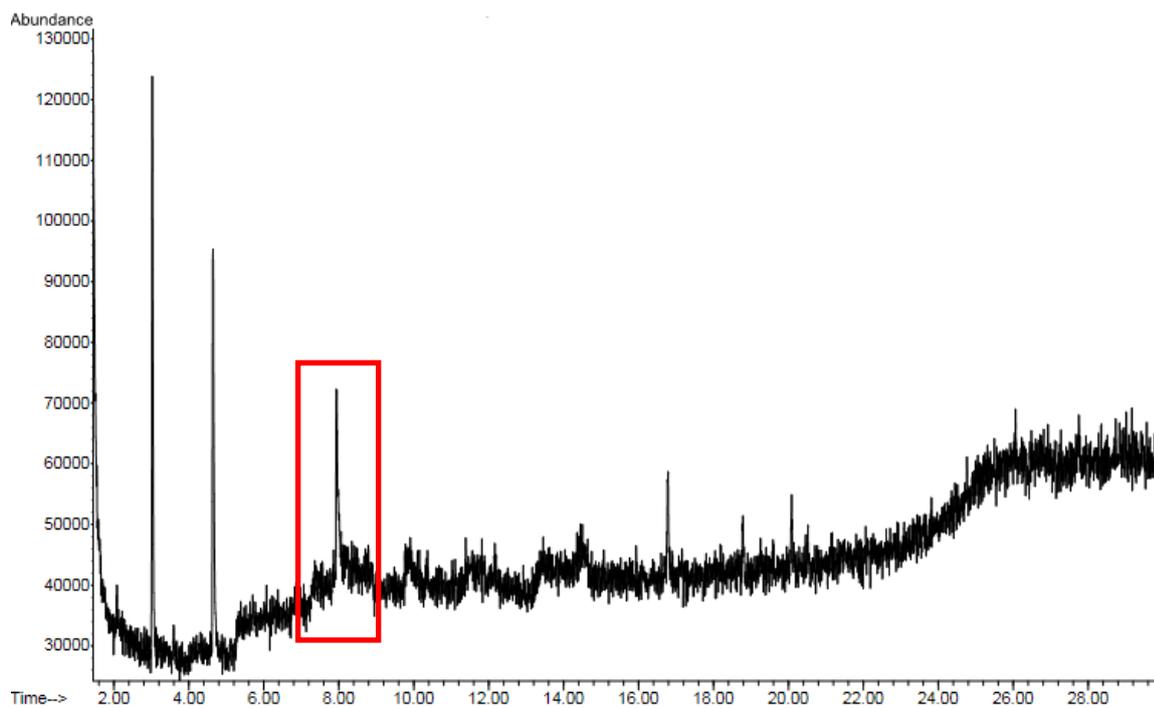


Figura 3.36: cromatogramma GC-MS della fase acquosa 0,50 M.

Lo spettro di massa del picco con tempo di ritenzione 7.938 minuti (figura 3.37) mostra nuovamente il pattern del 5-metilfurfurilalcol già identificato nelle prove con GC-MS in figura 3.31.

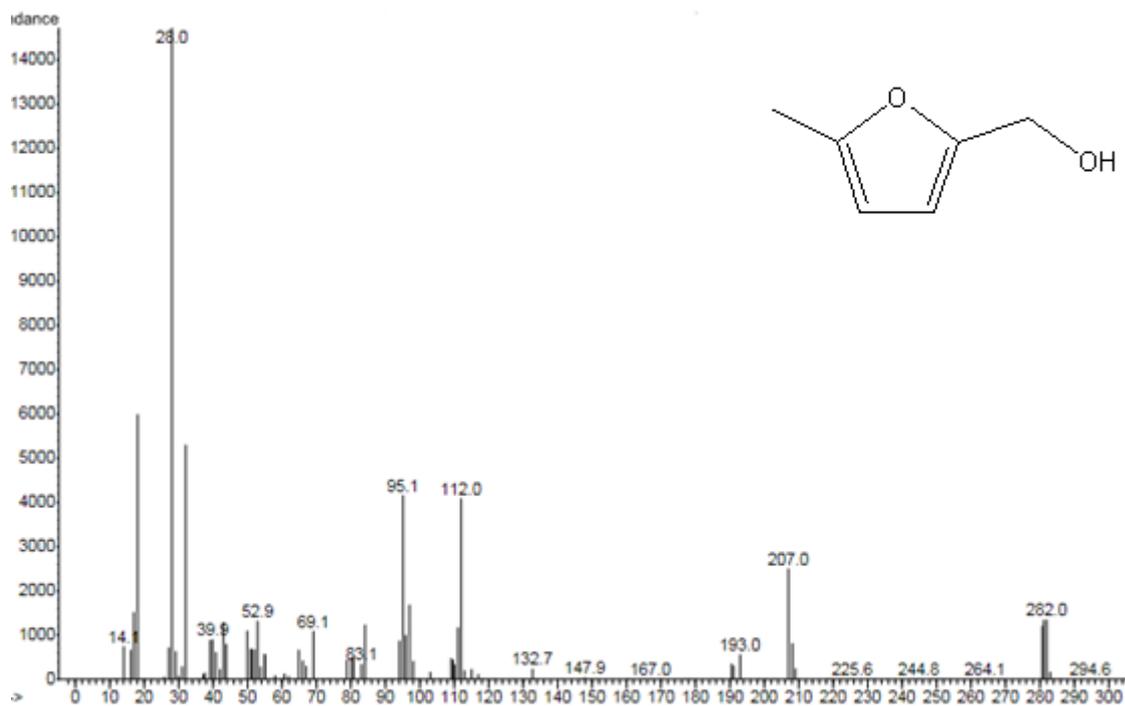


Figura 3.37: spettro GC-MS del picco con tempo di ritenzione 7.938 minuti

Dallo spettro ESI-MS positivo della fase acquosa (figura 3.38) si rivela la presenza sia di HMF (149 m/z) che di BHMf (151 m/z) entrambi come addotti con sodio. Inoltre si registra sempre il segnale a 277 m/z che è correlabile al dimero illustrato in figura 3.32.

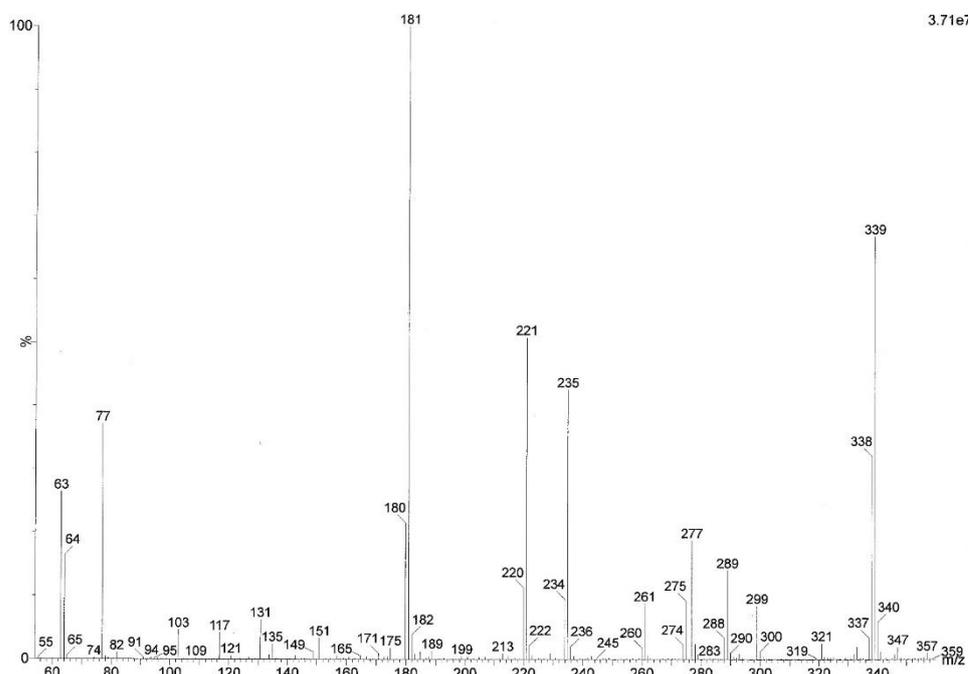


Figura 3.38: Spettro ESI-MS in positivo della fase acquosa della miscela di reazione 0,50 M.

L'analisi ESI-MS è stata eseguita anche sull'estratto con acetonitrile, sia in positivo (figura 3.39a) che in negativo (figura 3.39b). Dal primo spettro si osserva la presenza di tutti gli altri composti osservati nella fase acquosa, ovvero dell'HMF del BHMf rispettivamente a 149 e 151 m/z e del dimero. Questi prodotti sono stati identificati pure nello spettro in negativo a 125, 127 e 253 m/z. La presenza del picco del dimero anche nella miscela di reazione a 0,50 M rafforza le ipotesi precedentemente espresse, ovvero il fatto che in una soluzione più concentrata l'intermedio radicale formatosi da parziale riduzione dell'HMF non è consecutivamente idrogenato a BHMf ma reagisce con altri radicali dimerizzando. Questi vengono a formarsi a causa della carenza di idrogeno adsorbito sulla superficie del catalizzatore. Il fenomeno diventa più evidente con l'aumento della concentrazione di HMF, il quale va a saturare i siti attivi disponibili rendendo difficile l'adsorbimento d'idrogeno. A questo punto gli elettroni in arrivo sulla superficie dell'elettrocatalizzatore vanno ad attivare l'HMF, che inizia a reagire con

meccanismo di tipo radicalico. Il colore rosso della soluzione potrebbe essere quindi dovuto al dimero che è molto più presente nella soluzione a 0,50M che nelle altre.

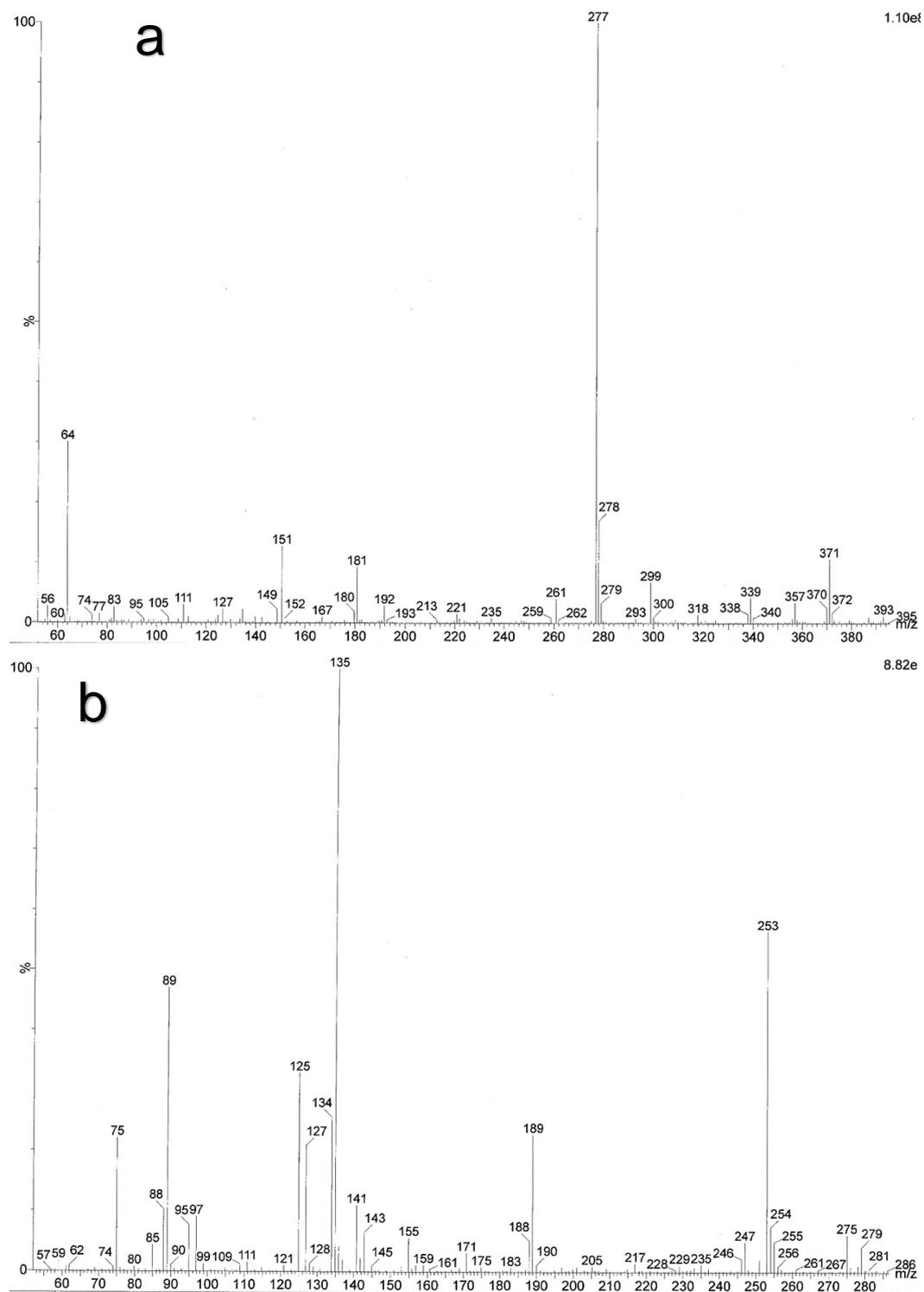


Figura 3.39: Spettro ESI-MS in positivo (a) e in negativo (b) della fase organica della miscela di reazione 0.50 M.

4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono preparati elettrocatalizzatori metallici 3D di argento supportato su rame, impiegati nella riduzione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale a 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), utilizzando due differenti metodi di deposizione della fase attiva: lo spostamento galvanico e l'elettrodeposizione.

L'obiettivo è stato valutare se la deposizione di argento andasse ad incrementare le prestazioni delle schiume e quanto il metodo di deposizione influisse sull'attività catalitica a diverse concentrazioni di HMF (0,02 M, 0,05 M, 0,10 M, 0,50 M). Per questo motivo le schiume bimetalliche ottenute sono state confrontate a quelle monometalliche di rame e argento.

Il metodo di deposizione determina la quantità e la forma delle particelle di Ag depositate. Lo spostamento galvanico permette il ricoprimento della superficie con una quantità elevata di argento, il quale si presenta nella forma di dendriti che si formano prevalentemente sui bordi dei pori e come agglomerati di particelle sferiche nelle zone interne. Attraverso l'elettrodeposizione invece si ha una minore quantità di fase attiva depositata, circa sette volte minore, anche in questo caso si osserva la formazione di dendriti sui bordi ma in maniera meno marcata, mentre nelle zone interne si formano agglomerati di particelle di minori dimensioni.

Indipendentemente del metodo di deposizione, la presenza dell'argento depositato come fase attiva non migliora la conversione rispetto alle schiume monometalliche, ma provoca un aumento di selettività e efficienza faradica. Il maggiore quantitativo di argento ottenuto per spostamento galvanico non causa sensibili variazioni dell'attività fino a concentrazioni di HMF 0,05 M. Invece a concentrazione di HMF 0,10 M la schiuma preparata per spostamento galvanico è più attiva di quella sintetizzata per elettrodeposizione, che invece fa registrare un crollo delle prestazioni.

Incrementando la concentrazione di HMF tutte le schiume presentano un aumento di conversione e un decremento della selettività ed efficienza faradica a causa della saturazione dei siti attivi da parte del reagente che ostacola l'attivazione delle molecole d'acqua per fornire delle specie di idrogeno assorbito e impedisce la riduzione a BHMF, portando alla formazione di sottoprodotti di varia natura.

Al termine dei cicli catalitici le schiume mostrano sinterizzazione delle particelle di fase attiva, nonostante questo la schiuma GD non ha subito effetti negativi sulle

prestazioni, facendo registrare attività catalitica invariata nelle prove di stabilità. Al contrario ED ha mostrato segni di disattivazione, causati anche dalla perdita di fase attiva.

Quindi, entrambi i metodi di deposizione permettono di raggiungere buoni valori di selettività e produttività che risultano simili a basse concentrazioni, per concentrazioni più elevate appaiono più promettenti i catalizzatori realizzati per spostamento galvanico. Resta comunque da valutare la possibilità di migliorare ulteriormente le prestazioni, lavorando sui parametri di deposizione o attraverso l'aggiunta di altri elementi alla fase attiva.

Bibliografia

- 1 IEA (International Energy Agency), World Energy Outlook 2017.
- 2 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), Fourth Assessment Report.
- 3 Eurostat, Energy from renewable sources, Statistic Explained (AR4), Geneva, Switzerland, 2007
- 4 G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, Chem. Rev., 2006, 106, 4044–4098.
- 5 A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, A. M. C. Afonso,, Green Chem. 2011, 13, 754-793.
- 6 Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, Science, 2017, 355.
- 7 Direttiva 2009/28/CE; F. Rosillo-Calle, *Biomasse. Manuale per un uso sostenibile*, Franco Muzzio editore, **2008**.
- 8 R. Jodice, E. Tomasinsig, Energia dalle biomasse. Le tecnologie, i vantaggi per i processi produttivi, i valori economici e ambientali, Progetto Novimpresa, n. 24. Trieste. 2006.
- 9 A. Bartolazzi, Le energie rinnovabili, Hoepli editore, Milano, 2006
- 10 ANPA-ITABIA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente-ITALIAN BIOMASS ASSOCIATION), Biomasse agricole e forestali, rifiuti e residui organici: fonti di energia rinnovabile. Stato dell'arte e prospettive di sviluppo a livello nazionale, Febbraio 2001.
- 11 V. Vetrano, Biomasse e loro quantificazione economica per un efficiente uso dell'energia, Tesi di Dottorato in Zootecnia, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2009.
- 12 O'Sullivan, A. C. Cellulose 1997, 4, 173–207.
- 13 Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 3358–3393.
- 14 P. R. Schwarz, *Prodotti Chimici da Biomasse*, Technology Vision srl, **2012**
- 15 T. W. Graham Solomons Craig B. Fryhle, Chimica organica, 3th ed, Zanichelli, 976-979.
- 16 M. T. Holtzaple, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), 2003, 3060–3071.

- 17 E. M. Rubin, *Nature*, 2008, 454, 841-845.
- 18 Y. Shao, Q. Xia, L. Dong, X. Liu, X. Han, S. F. Parker, Y. Cheng, L. L. Daemen, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang & Y. Wang, *Nature Communications*, 2017, 8, 16104.
- 19 Pandey A. *Handbook of plant-based biofuels*. Florida: CRC press; 2009.
- 20 Vishnu Menon, Mala Rao, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 522-550.
21. Mosier NS, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, et al. *Bioresour Technol* 2005; 96:673-86.
22. Brodeur G, Yau E, Badal K, Collier J, Ramachandran KB, Ramakrishnan S., *Enzym Res*; 2011.
23. J. D. McMillan, "Pretreatment of lignocellulosic biomass." in "Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production" edited by M. E. Himmel, J. O. Baker, R.P. Overend, American Chemical Society: Washington DC, 1994, 292-324.
24. Gollapalli LE, Dale BE, Rivers DM., *Appl Biochem Biotechnol* 2002;100: 23-35.
25. Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P., *Ind Eng Chem Res* 2009; 48, 37-9.
26. T. H. Kim, Y. Y. Lee, C. Sunwoo, and S. K. Jun, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 133, no. 1, pp. 41–57, 2006.
27. Kim Y, Mosier NS, Ladisch MR, *Biotechnol Progr* 2009; 25:340-8.
28. B. C. Saha, L. B. Iten, M. A. Cotta, and Y. V. Wu, *Biotechnology Progress*, 21, 3, 816–822, 2005.
29. YE. Sun and J. J. Cheng, *Bioresource Technology*, 96, 14, 1599–1606, 2005.
30. Cheng YS, Zheng Y, Yu CW, Dooley TM, Jenkins BM, VanderGheynst JS., *Appl Biochem Biotech* 2010;162: 1768-84.
31. Ibrahim MM, El-Zawawy WK, Abdel-Fattah YR, Soliman NA, Agblevor FA., *Carbohydr Polym* 2011;83 :720-6.
32. McIntosh S, Vancov T., *Bioresour Technol* 2010;101: 6718-27.
- 33 A. B. Bjerre, A. B. Olesen, T. Fernqvist, A. Piöger, and A. S. Schmidt, 49, 5, 568–577, 1996.
- 34 C. Mart´ın, M. Marcet, and A. B. Thomsen, *BioResources*, 3, 3, 670–683, 2008.
- 35 M. Pedersen and A. S. Meyer, *Biotechnology Progress*, 25, 2, 399–408, 2009.

36. Kamm B, Kamm M and Gruber PR, SK Biorefinery systems – An overview, in *Biorefineries – Industrial Processes and Products (Status Quo and Future Directions)*, ed by Kamm B, Gruber PR and Kamm M. Wiley- VCH, Weinheim, Germany (2006).
37. Cherubini F, *Italian Biologists* 5:46–61 (2009).
38. Cherubini F, *Energ Convers Manage* 51(7):1412–1421 (2010).
39. EC. Towards a European knowledge-based bioeconomy – workshop conclusions on the use of plant biotechnology for the production of industrial biobased products. EUR 21459. European Commission, Directorate-General for Research. Brussels, Belgium. <http://ec.europa.eu/research/agriculture/library_en.htm>; 2004.
40. IEA. IEA bioenergy Task 42 on biorefineries: co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. In: Minutes of the third Task meeting, Copenhagen, Denmark, 25–26 March 2007 <<http://www.biorefinery.nl/ieabioenergy-task42/>>; 2008.
- 41 Initiatives for the use of biomass in Ligno Cellulosic Feedstock Biorefineries: the sugar platform in the world and in Brazil, Economy e Energy, Giugno-Settembre 2011.
42. F.Trifirò, La chimica e l'industria: Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse, Maggio 2011, 70-75.
43. Francesco Cherubini and Anders H. Strømman, *Bioref.* 5:548–561 (2011).
44. Holladay JE, Bozell JJ, White JF and Johnson D, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. US Department of Energy, Washington DC (2007).
45. Mika LT, Cséfalvay E, Németh Á., *Chem. Rev.* 2018, 118, 505–613.
46. Mao, Y.-M., *J. Food Process. Preserv.* 2017, 41, e12742–e12745.
47. Y. Roman-Leshkov, J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Science* 312 (2006) 1933–1937.
48. P. Gallezot, *Catal. Today* 121 (2007) 76–91.
49. Dr. Joseph B. Binder, Jacqueline J. Blank, Anthony V. Cefali, and Prof. Ronald T. Raines, *ChemSusChem* 2010, 3, 1268 – 1272.
50. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2411-2502.

51. Robert-Jan van Putten, Jan C. van der Waal, Ed de Jong, Carolus B. Rasrendra, Hero J. Heeres, and Johannes G. de Vries, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1499-1597.
52. M. K. Rapp, Zucker-Aktiengesellschaft, Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural einschliesslich eines kristallinen Produktes unter ausschliesslicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, DE Patent 3601281, 1987.
53. H. B. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown and Z. C. Zhang, *Science*, 2007, 316, 1597–1600.
- 54 S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev and A. A. Valente, *Appl. Catal., A*, 2009
- 55 M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue and H. Inomata, *Carbohydr. Res.*, 2005, 340, 1925–1930.
- 56 H. Ishida and K.-i. Seri, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 112, L163–L165; (b) K. Seri, Y. Inoue and H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, 74, 1145–1150.
57. X. Tang, J. Wei, N. Ding, Y. Sun, X. Zeng, L. Huc, S. Liud, T. Leie, L. Lin, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2017, 77, 287–296
- 58 C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.*, 2004, 27, 11-30.
- 59 N. Siddiqui, A. S. Roy, R. Goyal, R. Khatun, C. Pendem, A. N. Chokkapu, A. Bordoloi and R. Bal, *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2, 191-198.
- 60 Lligadas G, Ronda JC, Galia M, Cádiz V., *Biomacromolecules*, 2010;11:2825–35
- 61 D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 2010, 12, 1493-1513.
- 62 R. Mazzoni, T. Pasini, G. Solinas, V. Zanotti, S. Albonetti, F. Cavani, *Dalton Trans*, 2014, 43, 10224–10234.
- 63 J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma. *RSC Adv.*, 2013, 3, 1033–1036.
- 64 Chatterjee M, Ishizaka T, Kawanami H., *Green Chem* 2014;16:4734–9.
- 65 Cai H, Li C, Wang A, Zhang T., *Catal Today*, 2014;234: 59–65.
- 66 Y. Zhu, X. Kong, H. Zheng, G. Ding, Y. Zhu, Y.W. Li., *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 4208–4217.
- 67 M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 7034–7036

- 68 L. Yu, L. He, J. Chen, J. Zheng, L. Ye, H. Lin, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1701–1707.
- 69 de Graauw CF, Peters JA, van Bekkum H, Huskens J. Meerwein-Ponndorf-Verley reductions and oppenauer oxidations an integrated approach. *Synthesis* 1994;10:1007–17.
- 70 Pasini T, Lolli A, Albonetti S, Cavani F, Mella M. *J Catal* 2014;317:206–19.
- 71 T. Thananattathanachon and T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 6616-6618.
- 72 Y. Kwon, E. de Jong, S. Raoufmoghaddam, M. T. M. Koper, 2013, 6, 1659–1667.
- 73 Youngkook Kwon, Yuvraj Y. Birdja, Saeed Raoufmoghaddam, and Marc T. M. Koper, 2015, 8, 1745–1751.
- 74 J. Masa, W. Schuhmann, *Nano Energy*, 2016, 29, 466–475
- 75 J. Lessard, Speiser, CRC Press: Boca Raton, FL, 2015, 1658–1664.
- 76 Nilges, P.; Schröder, U., *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 2925–2931.
- 77 J. J. Roylance, T. W. Kim, K. S. Choi. *ACS Catal.*, 2016, 6, 1840–1847.
- 78 L. Hua, L. Linc, Z. Wua, S. Zhoua, S. Liu, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2017, 74230–74257.
- 79 J. D. Benck, T. R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, T. F. Jaramillo, *ACS Catal.* 4, 3957–3971 (2014).
- 80 W. Zhu, R. Zhang, F. Qu, A. M. Asiri, X. Sun, *ChemCatChem* 2017, 9, 1721
- 81 N. Maréchal E. Quesne IY. Pauleau, *Thin Solid Films*, Volume 241, Issues 1–2, 1 April 1994, Pages 34-38
- 82 O. I. Kuntiyi, H. I. Zozulya, O Ya. Dobrovets'ka, S. A. Kornii, and O. V. Reshetnyak, *Materials Science*, 53, 2018 , 188-494
- 83 Zheng Yuan, Neil H. Dryden, Jagadese J. Vittal, and Richard J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, 1995, 7 (9), pp 1696–1702.
- 84 R. Ojani, J.B. Raouf, E. Hasheminejad, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, 38, 92-99.
- 85 John I.Njagi, Christopher M. Netzband, Dan V.Goia, Volume 488, 2017, 72-78
- 86 Lopez, C. M.; Choi, K.-S. *Langmuir* 2006, 22, 10625–10629
- 87 B. Vanrenterghema, A. Papaderakisb, S. Sotiropoulosb, D. Tsiplakidesc, S. Balomenouc, S. Balsd, T. Breugelmansa, *Electrochim. Acta*, 196, 2016, 756–768.

- 88 A.M.Tarditi, M.L.Bosko, L.M.Cornaglia, *Comprehensive Materials Finishing*, 3, 2017, 1-24
- 89 U. S. Mohanty, *J Appl Electrochem* (2011) 41:257–270
- 90 Y. X. Gan, G. R. Tavares, R. S. Gonzaga, R. N. Gan, *J. Micro Nano- Manuf.*, 2016, 4, 34502-34506.
- 91 H. P. Klug, L. E. Alexander, *XRD Procedures*, Wiley, NY (USA), 1982.
- 92 Xiaotong H. Chadderdon, David J. Chadderdon, John E. Matthiesen, Yang Qiu, Jack M. Carraher, Jean-Philippe Tessonnier, and Wenzhen Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139 (40), 14120–14128.
- 93 Harry J. Sterling, Joseph D. Batchelor, David E. Wemmer, and Evan R. Williams, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Volume 21, Issue 6, June 2010, 1045-1049.