

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 di elettrocatalizzatori per l'ossidazione
elettrochimica del glucosio

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Luca Lorenzetti

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Patricia Benito Martín

CORRELATORE

Dott. Giancosimo Sanghez De Luna

Dott. Tommaso Tabanelli

Sessione III

Anno Accademico 2017-2018

Parole chiave

D-glucosio

Elettro-ossidazione

Schiume metalliche

Rame

Nichel

Acido gluconico

Acido glucarico

Sommario

Scopo della tesi	
1. Introduzione	1
1.1. La biomassa.....	2
1.1.1. <i>Biomassa lignocellulosica: proprietà e struttura</i>	3
1.2. La Bioraffineria.....	6
1.3. Pretrattamento della biomassa lignocellulosica	9
1.3.1. <i>Trattamenti fisico-meccanici</i>	9
1.3.2. <i>Trattamenti chimico-fisici</i>	9
1.3.3. <i>Trattamenti chimici</i>	11
1.3.4. <i>Trattamenti termochimici</i>	12
1.3.5. <i>Trattamenti biologici</i>	13
1.4. Processi idrolitici per la produzione di glucosio	13
1.5. Il Glucosio e i suoi derivati	15
1.5.1. <i>Prodotti di ossidazione del glucosio</i>	17
1.6. Elettrocatalisi.....	29
1.6.1. <i>Elettrolisi dell'acqua ed Evoluzione di Ossigeno</i>	31
1.6.2. <i>Cenni teorici sull'ossidazione elettrocatalitica</i>	33
1.6.3. <i>Elettro-ossidazione catalitica del glucosio per i sensori</i>	34
1.6.4. <i>Elettro-ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico e acido glucarico</i> . 42	
1.6.5. <i>Sintesi di elettrocatalizzatori ad elevata area superficiale</i>	45
1.6.6. <i>Metodi di deposizione</i>	46
2. Parte sperimentale	49
2.1. Materiali e reagenti usati	49
2.2. Preparazione degli elettrocatalizzatori	50
2.2.1. <i>Elettrodeposizione della fase attiva</i>	50
2.3. Caratterizzazione dei catalizzatori	51
2.3.1. <i>Analisi SEM-EDS</i>	51
2.3.2. <i>Spettroscopia Raman</i>	53
2.3.3. <i>Riflettanza totale attenuata (ATR)</i>	54
2.4. Studio elettrochimico dei catalizzatori	55
2.5. Analisi dei prodotti di reazione	58
2.5.1. <i>Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)</i>	58
3. Risultati e discussione	61
3.1. Elettrocatalizzatori 2D	62
3.1.1. <i>Lastrina di Rame</i>	62

3.1.2.	<i>Lastrina di Nichel</i>	65
3.1.3.	<i>Lastrina di Ni(OH)₂/Cu</i>	68
3.1.4.	<i>Lastrina di NiAl/Cu</i>	72
3.1.5.	<i>Lastrina rGO/Cu</i>	77
3.1.6.	<i>Lastrina Ni/(rGO/Cu)</i>	83
3.1.7.	<i>Lastrina Au/(rGO/Cu)</i>	86
3.2.	Elettrocatalizzatori 3D: schiume di Cu e Ni.....	92
4.	Conclusioni	103
	Bibliografia	105

Scopo della tesi

Al giorno d'oggi una delle questioni di maggior importanza a livello scientifico e ambientale è quello di ridurre la dipendenza globale dalle fonti fossili. Tra le possibili vie percorribili, l'utilizzo della biomassa lignocellulosica consente di ottenere importanti molecole piattaforma come ad esempio il D-glucosio, dalla cui ossidazione selettiva è possibile sintetizzare prodotti chimici ad alto valore aggiunto come l'acido gluconico (GO) e l'acido glucarico (GA). Questi due prodotti si prestano ad un ampio range di applicazioni, tra cui la produzione di altri composti ad alto potenziale commerciale, come ad esempio l'acido adipico, precursore del nylon, attualmente ricavato da fonti fossili e con processi termocatalitici.

Un'alternativa al processo termochimico è la via elettrocatalitica, questo è un ramo della catalisi che negli ultimi anni sta ottenendo notevole interesse, sia perché permette l'utilizzo di temperatura e pressione ambiente che di solventi green come l'acqua. Inoltre, la possibilità di poter svolgere l'intero processo con l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, lo rende completamente sostenibile.

Allo stato attuale gli studi sull'elettro-ossidazione del D-glucosio sono particolarmente incentrati sul suo utilizzo in dispositivi medicali per il rilevamento del D-glucosio nel sangue, tentando di sfruttare la sua ossidazione elettrochimica per ottenere selettivamente acido gluconico e acido glucarico.

In questo contesto lo scopo del presente lavoro di tesi è stato cercare materiali noti per essere attivi nel sensing del D-glucosio con l'obiettivo di sintetizzare elettrocatalizzatori che siano selettivi nell'elettrossidazione catalitica del D-glucosio.

Sono stati scelti come catalizzatori lastrine 2D e schiume 3D a cella aperta utilizzati tal quali, inoltre alcune lastrine di Cu sono state utilizzate come supporto per una differente fase attiva a base di grafene ossido ridotto (rGO), Ni(OH₂), Au, o strati di tipo idrotalcitico a base di Ni e Al.

Tutti i catalizzatori sono stati ottenuti per elettrodeposizione dei rispettivi precursori, applicando un potenziale catodico per un determinato tempo.

L'analisi elettrochimica dei sistemi catalitici è stata realizzata con la voltammetria ciclica, con la quale è stato possibile valutare e confrontare il comportamento dei catalizzatori al variare del potenziale scansionato in soluzioni basiche (0,1 M NaOH) in assenza e in presenza di glucosio (10 mM), permettendo una stima qualitativa dell'attività catalitica nei confronti sia dell'ossidazione del glucosio che nella reazione di

evoluzione d'ossigeno e consentendo di stimare i valori di potenziale a cui poter effettuare le prove catalitiche.

Al termine della voltammetria ciclica i catalizzatori più promettenti sono stati sottoposti a una prova di cronoamperometria, studiando l'effetto del potenziale applicato e analizzando i prodotti ottenuti.

1. Introduzione

Le materie prime di origine fossile come petrolio, carbone e gas naturale sono attualmente le fonti più usate per ottenere energia, carburanti e sostanze chimiche.

Nello specifico la principale fonte a cui si fa riferimento è il petrolio, con un consumo che ha raggiunto i 100 milioni di barili al giorno ed una produzione di circa 4,2 miliardi di tonnellate annue [1]. Parallelamente, si registra un ritorno all'utilizzo del carbone, in particolare in paesi come India e Cina la cui domanda energetica è in costante crescita, tanto che si prevede che la domanda di energia mondiale aumenterà del 25% nel 2040, spinta principalmente da questi due paesi [2].

È ormai noto però, che la combustione dei combustibili fossili provochi un incremento dell'emissione dei gas serra come ad esempio la CO₂, considerata una delle principali cause del riscaldamento globale [3]: già nel 2016 nel resoconto annuale dell'IEA veniva riportato che la quantità di CO₂ emessa si attestava a 32 Gt/anno, che si prevede arriveranno a 44 Gt/anno nel 2040 [4].

Oltretutto c'è da considerare che, a causa della rapidità con cui vengono usati, i combustibili fossili andranno ad esaurirsi in un tempo relativamente breve, calcolato nel complesso intorno ai 150 anni [5].

È fondamentale quindi ridurre la dipendenza da queste materie prime attraverso la ricerca di nuove tecnologie e l'ottimizzazione di sistemi in grado di produrre energia da fonti rinnovabili e nello stesso tempo salvaguardare l'ambiente. Questi prevedono una maggior efficienza nella produzione e nel risparmio di energia in ogni settore, la produzione di biocombustibili, l'utilizzo di idrogeno come carburante, il riciclo dei prodotti a fine vita per ottenere nuove materie prime di partenza e infine l'utilizzo di fonti di energia rinnovabili. [6]

Una fonte di energia è definita rinnovabile se e solo se si rigenera in un tempo minore rispetto alla velocità alla quale viene consumata. Alcuni esempi sono l'energia eolica, idroelettrica, solare, geotermica e quella ottenibile dalle biomasse. Le fonti fossili quindi, consumandosi ad una velocità più alta di quella necessaria alla loro formazione, non possono essere considerate tali.

Una soluzione al problema si è riscoperta nell'utilizzo e nella trasformazione della biomassa (Figura 1.1), dalla quale produrre energia e sostanze chimiche di sintesi.



Figura 1.1: Esempi di biomassa sfruttabile per la produzione di energia e sostanze chimiche.

1.1. La biomassa

La Direttiva Europea 2009/28/CE definisce la biomassa come “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].

Gli impieghi per cui le biomasse vengono utilizzate dipendono fortemente dalla loro provenienza, che ne influenza composizione e proprietà. Tuttavia, esiste un fattore che accomuna i diversi tipi di biomassa, cioè la proprietà intrinseca di essere la forma più sofisticata di stoccaggio di energia solare. Le piante sono infatti in grado di convertire CO_2 e H_2O in O_2 e sostanze più complesse come i carboidrati, trasformando energia solare in energia chimica di legame (figura 1.2):

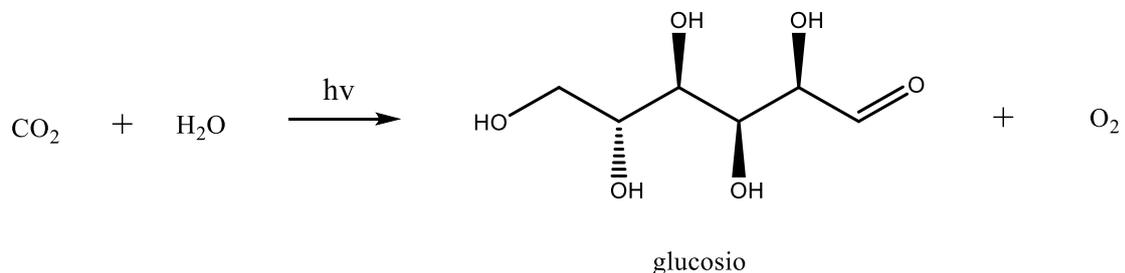


Figura 1.2: Reazione chimica globale della fotosintesi

L’energia solare immagazzinata al loro interno potrà essere sfruttata successivamente attraverso il processo inverso: la combustione (o la glicolisi all’interno del corpo umano),

con cui si ricava circa la stessa energia. Inoltre, il contributo netto di CO₂ è nullo dato che se ne sviluppa la stessa quantità utilizzata dalle piante per la loro crescita [8].

La fotosintesi non è però un processo ideale poiché non converte efficientemente l'energia solare in energia chimica. Rispetto all'energia contenuta nella radiazione solare incidente, la parte effettivamente convertita è dello 0,15-0,50% [9].

Nonostante questo, la complessità chimica insita nella sostanza biologica fa sì che quasi tutti i materiali prodotti da risorse fossili potrebbero potenzialmente essere sostituiti dalla loro controparte biologica. Infatti, date le elevate funzionalità già presenti nei monomeri che la costituiscono, è possibile semplificare il processo di produzione di composti chimici specifici, limitare la quantità di sottoprodotti e di materiale di scarto, soddisfacendo diversi principi della green chemistry [10], [11], [12], [13].

Non tutte le biomasse possono però essere utilizzate allo stesso modo e produrre gli stessi vantaggi, soprattutto se viene presa in considerazione la loro origine. In base a questo, si possono distinguere tre tipi di materie prime:

- biomassa di prima generazione: derivanti da colture dedicate e sottratte all'industria agroalimentare, quindi in concorrenza con essa. Vengono ottenute in genere da zucchero, amido, verdura, grassi di origine animale o vegetale, semi o cereali come mais, grano e colza.
- biomassa di seconda generazione: derivata da colture non alimentari tra cui ad esempio materiali lignocellulosici come i residui agricoli, della silvicoltura, scarti di lavorazioni e rifiuti da smaltire.
- biomassa di terza generazione: prodotta a partire dal trattamento di alghe marine.

L'utilizzo di biomasse di seconda e terza generazione e in particolare l'utilizzo di scarti lignocellulosici, si colloca perfettamente nell'ottica economica e sostenibile che viene richiesta dalla politica globale per il futuro, permettendo di trarre nuove risorse e ricavi dal recupero di ciò che è a tutti gli effetti un rifiuto [14].

1.1.1. Biomassa lignocellulosica: proprietà e struttura

La composizione chimica generale delle biomasse lignocellulosiche è basata su:

- 40-50% di cellulosa (figura 1.3), un materiale ad alto peso molecolare (da 3000 a 10000 unità monomeriche) costituito da catene polimeriche lineari, formate per condensazione di unità β -D-glucopiranosiche connesse tra loro da legami β (1,4) -

glicosidici. È un materiale fibroso che cristallizza formando una rete inter- e intramolecolare grazie alla presenza di legami a idrogeno fra i diversi gruppi -OH, caratteristica che gli permette di fornire coesione e resistenza meccanica alla pianta, ma allo stesso tempo la rende idrofoba e insolubile. I tre gruppi -OH presenti in ogni unità glucosidica garantiscono un'elevata energia superficiale e reattività.

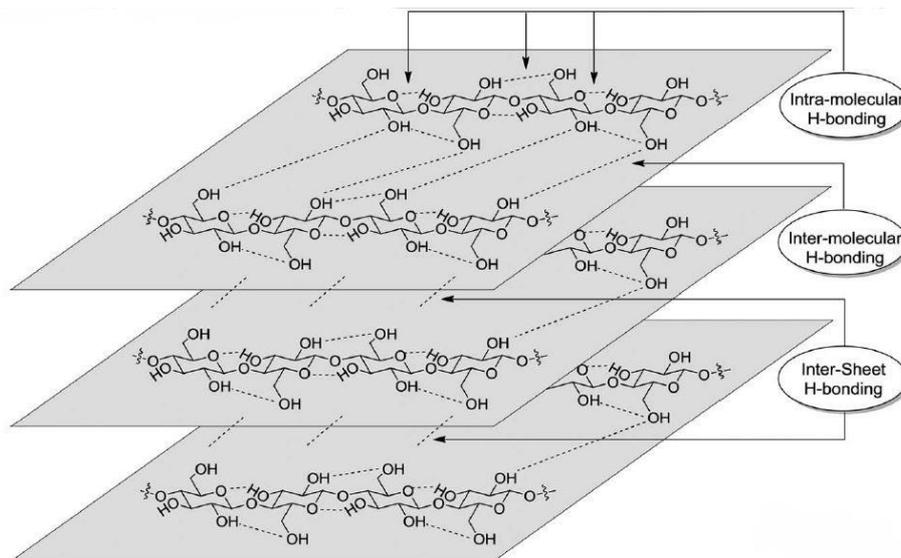


Figura 1.3: Struttura della cellulosa e interazioni caratteristiche

- 20-30% di emicellulosa (figura 1.4), un polimero eterogeneo amorfo che presenta una struttura macromolecolare meno ordinata e composta da monomeri differenti tra loro. L'emicellulosa ha un peso molecolare più basso della cellulosa (50-200 unità) e presenta più ramificazioni. È formata da svariati monosaccaridi tra cui esosi (glucosio, il galattosio e mannosio) e pentosi (arabinosio e xilosio, in figura 1.5) ed è facilmente idrolizzabile vista l'assenza di domini cristallini. Ne esistono diversi tipi, ma la più diffusa per composizione è quella costituita da uno scheletro di unità xilatiche β (1,4) - glicosidiche, dove il 20% circa dei monomeri presenta ramificazioni [15].

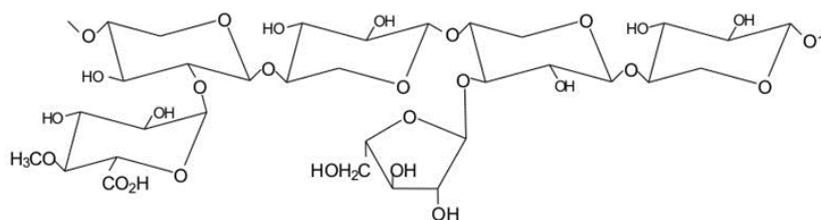


Figura 1.4: Struttura generale dell'emicellulosa

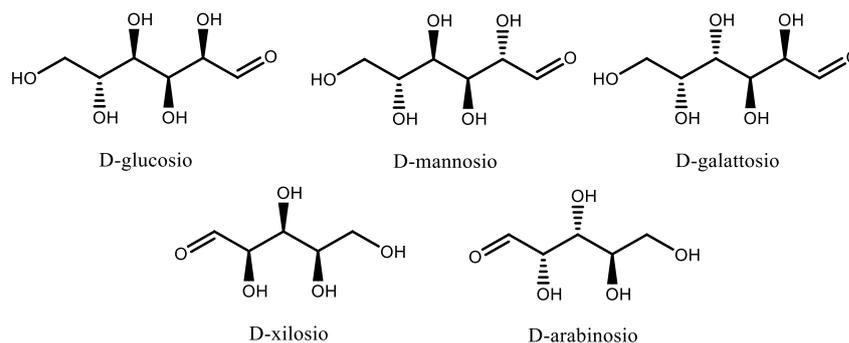


Figura 1.5: Unità monomeriche dell'emicellulosa

- 10-25% di lignina (figura 1.6), il biopolimero non appartenente alla famiglia dei polisaccaridi più diffuso dopo cellulosa ed emicellulosa. La lignina è un componente fondamentale per le piante situato nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa. Permette il trasporto interno di acqua, nutrienti e metaboliti, fornisce resistenza meccanica alle pareti cellulari e permette la coesione tra le diverse cellule del legno. I tessuti lignificati conferiscono un'ottima protezione contro gli attacchi di insetti, agenti patogeni, lesioni, luce ultravioletta e umidità. Possiede una struttura macromolecolare composta da alcune zone a carattere aromatico e parti alifatiche molto ramificate che la rendono altamente idrofoba. In particolare, è composta da unità fenilpropanoidiche collegate da legami C-C e C-O-C e resistenti all'attacco chimico.

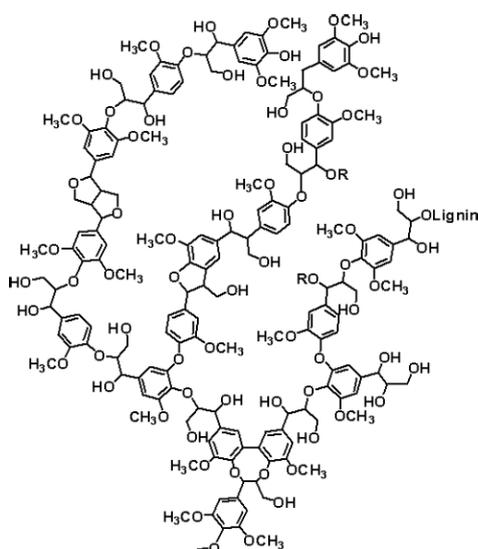


Figura 1.6: Struttura della lignina

Oltre a cellulosa, emicellulosa e lignina, sono presenti in percentuale ridotta anche composti a basso peso molecolare come terpeni, grassi, cere, fenoli e sali inorganici di Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg e Fe, che danno luogo al deposito delle ceneri durante la combustione.

La struttura interna della biomassa lignocellulosica (figura 1.7), è organizzata in microfibrille di cellulosa impaccate fra loro, stabilizzate da legami a idrogeno e collegate dall'emicellulosa e da altri polisaccaridi amorfi, mentre lo strato più esterno è formato dalla lignina.

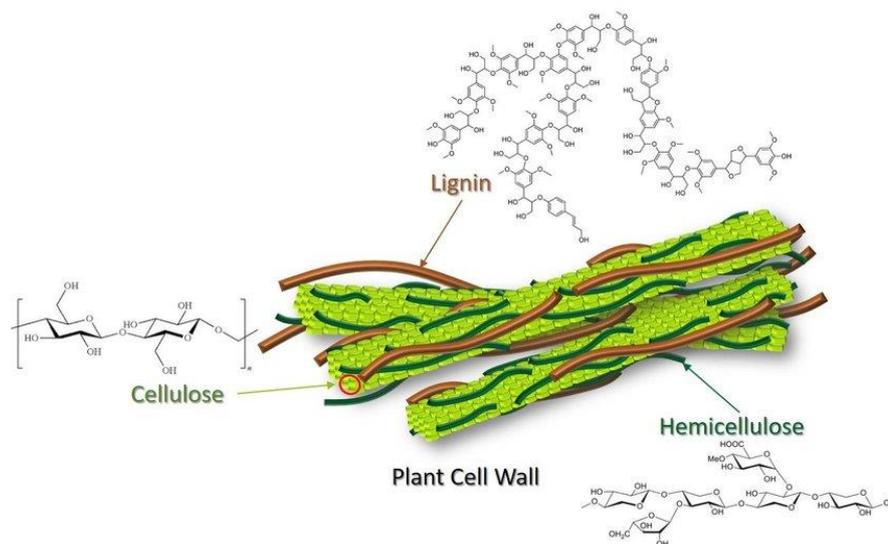


Figura 1.7: Struttura della biomassa lignocellulosica

1.2. La Bioraffineria

La trasformazione dell'attuale modello economico, verso un'economia più sostenibile basata sulle biomasse, passa per lo sviluppo della cosiddetta bioraffineria, la quale permette un utilizzo efficiente delle materie prime disponibili per ottenere un'ampia gamma di prodotti, adoperando la filosofia del "zero waste".

Per definizione la bioraffineria (figura 1.8) costituisce l'insieme dei processi di trasformazione della biomassa in prodotti commerciabili ed energia, con l'obiettivo finale di sostituire nel tempo l'industria petrolchimica.

Il problema principale dell'utilizzo della biomassa risiede nel costo relativamente alto dei trattamenti, costituiti da operazioni e processi spesso piuttosto recenti e non ottimizzati, nella sua bassa densità di energia (o potere calorifico), pari a circa la metà di quello dei

combustibili fossili e nella disponibilità variabile della biomassa in base alle differenti stagioni di raccolta, che rende necessario il suo stoccaggio controllato per garantirne un utilizzo in continuo.

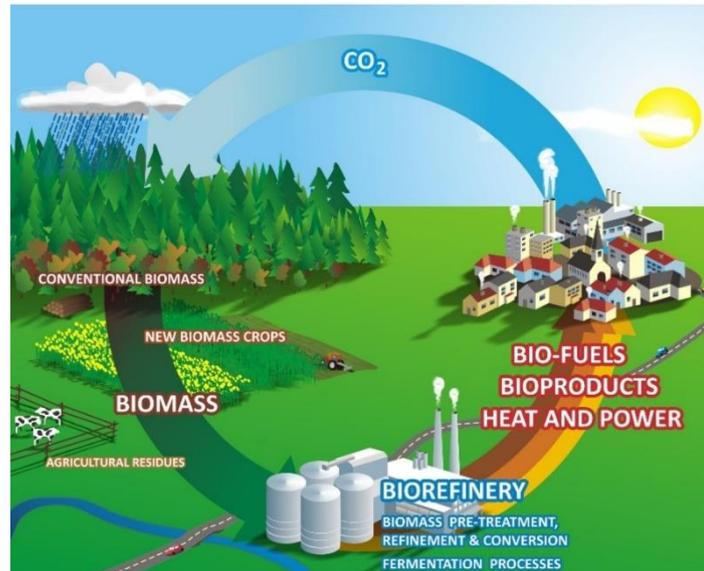


Figura 1.8: Ciclo del trattamento della biomassa nella bioraffineria

Nonostante ciò, l'enorme potenziale energetico e chimico di questa materia prima ne rende vantaggioso lo sfruttamento, giustificando talvolta l'impiego di processi costosi sia per produrre energia elettrica e carburanti, come biodiesel e green diesel, che in alcuni settori della chimica fine, in cui l'elevato valore aggiunto dei prodotti ottenuti ne giustifica l'alto prezzo di lavorazione, e le rende promettenti in futuro per la sintesi di sostanze chimiche ad alti volumi.

Se paragonata al petrolio, la biomassa risulta costituita da un minore contenuto di carbonio e idrogeno e molto più ossigeno, insieme ad altri elementi come zolfo ed azoto. L'ossigeno in eccesso previene l'impiego di costose operazioni di ossigenazione utilizzate in petrolchimica, tuttavia ne rende necessarie altre per la sua rimozione dove non è desiderato, come nella produzione di biocarburanti.

Ogni frazione della biomassa può essere convertita attraverso processi dedicati, per ottenere determinate classi di composti [16]. Ad esempio, dalla lignina si possono ottenere composti aromatici derivati del benzene (BTX), i quali sono particolarmente difficili da ottenere dal petrolio [17].

Invece la cellulosa e l'emicellulosa possono subire processi di idrolisi per ricavarne i singoli monomeri (zuccheri C5 o C6), che verrebbero poi convertiti in una grande varietà di composti da utilizzare come molecole piattaforma (figura 1.9).

Bio-PM	Structure	Bio-PM	Structure
glycerol		(S, R, R)-xylitol	
3-hydroxy propionic acid		L-glutamic acid	
L-aspartic acid		itaconic acid	
fumaric acid		levulinic acid	
3-hydroxy butyrolactone		2,5-furan-di-carboxylic acid	
L-malic acid		glucaric acid	
succinic acid		sorbitol	

Figura 1.9: Elenco di molecole piattaforma potenzialmente ottenibili da biomasse [14]

Vista la compattezza della struttura cellulosa, la resistenza all'attacco chimico della lignina e i doppi legami stabili tra emicellulosa e lignina, riuscire a convertire materiali lignocellulosici nei monomeri di partenza non è facile.

Durante la conversione della parte polisaccaridica (cellulosa ed emicellulosa), la lignina rimane non convertita perché di solito richiede temperature di lavorazione elevate (>250 °C) rispetto ai polisaccaridi (<230°C). Se si tentasse la loro conversione simultanea la reazione di degradazione degli zuccheri diverrebbe predominante, inoltre sembra che la lignina non convertita avveleni i catalizzatori usati.

Quindi risulta indispensabile pretrattare la biomassa prima dell'idrolisi, per rimuovere la lignina e diminuire la cristallinità della cellulosa. Durante il pretrattamento la solubilità della cellulosa aumenta, favorendo l'idrolisi negli stadi successivi [18].

1.3. Pretrattamento della biomassa lignocellulosica

I metodi di pretrattamento disponibili si dividono in cinque categorie: termochimici, fisico-meccanici, fisico-chimici, chimici e biologici.

1.3.1. Trattamenti fisico-meccanici

I processi meccanici (macinazione, fresatura, taglio, estrusione, radiazione, ultrasuoni) si usano per ridurre le dimensioni della biomassa, cambiarne la forma e la densità, diminuendo il carattere cristallino della cellulosa. Durante la macinazione in genere si verifica un aumento di temperatura, dovuto alla depolimerizzazione esotermica della cellulosa, motivo per cui è necessario tenere sotto controllo la reazione se si cercano risultati riproducibili [19]. Ultimamente è stata utilizzata la tecnica ad ultrasuoni in acqua. Gli ultrasuoni, avendo un'energia maggiore dei legami a idrogeno, riescono a spezzarli e a depolimerizzare la catena polimerica [20]. Altri metodi usati sono l'irradiazione con microonde, capaci di disgregare la lignina [21] e irradiazione con raggi γ [22].

In genere sono processi molto costosi e impegnativi, a volte anche difficilmente scalabili, per cui spesso sono impiegati come lavorazione preliminare che precede trattamenti chimico-fisici o chimici.

1.3.2. Trattamenti chimico-fisici

Ne esistono diversi, i più utilizzati sono:

Steam explosion o autoidrolisi: è un pretrattamento che utilizza vapore saturo ad alta pressione e temperature medio-alta (160-270°C) per un breve periodo di tempo, a cui segue una repentina depressurizzazione del sistema, che garantisce la disgregazione delle fibrille. Questo permette successivamente una più facile digestione della cellulosa da parte degli enzimi.

Spesso nel processo vengono aggiunti catalizzatori acidi come H_2SO_4 , CO_2 e SO_2 , i quali permettono il miglioramento dell'idrolisi enzimatica, la diminuzione dei composti inibitori e portano ad una rimozione più completa dell'emicellulosa. I vantaggi di questa tecnica sono la bassa energia richiesta rispetto ai trattamenti fisico-meccanici e il non

avere costi di riciclaggio [23]. D'altro canto la possibile degradazione acida degli zuccheri, con formazione di sottoprodotti (come le aldeidi) rappresenta un problema e devono essere quindi separati. Inoltre, occorre un lavaggio con acqua per eliminare la presenza di composti inibitori per i microrganismi nei passaggi successivi.

Liquid hot water (LHW): metodo molto simile allo steam explosion, che tenta di indurre la separazione della biomassa con l'applicazione di alte pressioni allo scopo di mantenere l'acqua liquida ad alta T (160-240°C). In questo modo si provoca l'autoidrolisi del biomateriale in tempi variabili, che vanno da pochi minuti ad un'ora, con la temperatura che regola il grado di conversione e i tipi di zuccheri prodotti. A differenza dello steam explosion però, questo processo è condotto su reattore in flusso senza depressurizzazione.

Con questa tecnica si riesce a solubilizzare completamente l'emicellulosa e a separarla dal resto del materiale solido senza formare residui inibitori per gli enzimi. La penetrazione dell'acqua calda permette di ridurre la cristallinità della cellulosa e il recupero di zuccheri pentosi. Questo sistema garantisce dei costi più bassi grazie al mancato utilizzo di catalizzatori acidi, il che permette di impiegare reattori più economici [24].

Ammonia fiber explosion (AFEX): tecnica molto simile allo steam explosion, con il dettaglio che viene utilizzata ammoniacca liquida anidra come agente idrolizzante, applicando temperature più basse (60-100°C) per tempi più lunghi (circa 30 minuti), seguiti da una depressurizzazione veloce. Il grado di disgregazione della lignina dipende dalla temperatura, poiché essa influenza la vaporizzazione dell'ammoniaca liquida all'interno del reattore durante la caduta di pressione.

La depressurizzazione provoca il rigonfiamento della biomassa, creando un'interruzione dei collegamenti tra lignina e carboidrati, favorendo l'idrolisi dell'emicellulosa, l'ammonolisi di legami glucuronici e la parziale decristallizzazione dell'impalcatura cellulosica, aumentando la superficie utile disponibile per l'attacco enzimatico [25], [26]. Questo processo non rimuove la lignina dalla miscela, inoltre è necessario il recupero dell'ammoniaca gassosa per ammortizzare i costi del processo e ridurre l'impatto ambientale.

Ammonia recycle percolation (ARP): in questo sistema si fa scorrere un flusso di soluzione acquosa di ammoniacca tra il 5-15% in peso attraverso un reattore a letto impaccato, contenente la biomassa, con una velocità di circa 5 ml/min. Questo processo

prevede temperature più alte (140-210°C) e tempi di contatto più lunghi rispetto all'AFEX, con conseguenti costi energetici maggiori, ma ha il vantaggio di rimuovere gran parte della lignina (75-85%) e solubilizzare più della metà dell'emicellulosa (50-60%) mantenendo un alto contenuto di cellulosa [24]. Questo grazie alla capacità dell'ammoniaca di scindere i legami della lignina e sciogliere l'emicellulosa.

Supercritical fluid pretreatment (SCF): i fluidi supercritici hanno caratteristiche peculiari, come la densità di un liquido e la proprietà di trasporto di massa, diffusività e viscosità di un gas, caratteristiche che li rendono capaci di una profonda penetrazione nella struttura cristallina della biomassa lignocellulosica.

A questo proposito è stato studiato l'utilizzo di CO₂ supercritica (T_c=31°C e P_c=7,4 MPa), che usata in combinazione con acqua permette la formazione di acido carbonico, il quale favorisce l'idrolisi. Una volta che la biomassa è pretrattata, l'esplosivo rilascio di CO₂ interrompe la struttura di collegamento tra cellulosa ed emicellulosa, aumentando così la superficie accessibile per l'idrolisi enzimatica. Le temperature più basse utilizzate nel processo favoriscono la stabilità degli zuccheri e prevengono il degrado osservato in altri pretrattamenti. Tuttavia, anche se l'SCF è un'alternativa promettente, le alte pressioni coinvolte non rendono economico il processo [24].

1.3.3. Trattamenti chimici

Sono i processi più studiati per la loro semplicità ed immediatezza. Le tecniche utilizzate sono l'idrolisi acida e basica, la wet oxidation e l'utilizzo di liquidi ionici.

L'**idrolisi basica** prevede l'utilizzo di basi come NaOH, KOH, Ca(OH)₂ e NH₄OH per disgregare la struttura lignocellulosica. L'uso di una base provoca la rottura delle catene esteree intermolecolari e dei legami glucosidici di catena, in maniera tale da alterare la struttura della lignina (aumentandone la porosità) e la cristallinità della cellulosa (che si rigonfia), solubilizzando parzialmente l'emicellulosa [27], [28], [29].

Questo trattamento avviene a T e P ambiente, ma prevede tempi di contatto molto lunghi e uno step finale per rimuovere inibitori e lignina [24].

Nell'**idrolisi acida** invece vengono utilizzati acidi come HCl, HNO₃, H₃PO₄ e H₂SO₄ sia concentrati che diluiti. Tuttavia, anche se molto efficaci per l'idrolisi, gli acidi concentrati presentano problemi dovuti alla loro tossicità e corrosività e al difficile

smaltimento. Così si è virato verso uno studio più approfondito sull'utilizzo di acido solforico diluito [30].

Generalmente questo processo non necessita della successiva fase di idrolisi enzimatica, in più emicellulosa e lignina vengono solubilizzate con una degradazione minima [31]. Occorre però l'impiego di attrezzature resistenti a corrosione ed un ulteriore trattamento finale della soluzione prima di essere inviata, quando necessario, alla fase di idrolisi enzimatica [24].

La **wet oxidation** usa O_2 come ossidante per i composti disciolti in acqua ed è divisa in due fasi: l'idrolisi a bassa temperatura e l'ossidazione ad alta temperatura. Il processo viene condotto generalmente a T di $195^\circ C$ per un range di 10-20 minuti. La procedura tipicamente consiste nell'essiccare e macinare la biomassa e successivamente disperderla in acqua, aggiungendo Na_2CO_3 per impedire o quantomeno limitare la formazione di sottoprodotti. Infine, viene flussata aria nel reattore fino ad una pressione di 12 bar.

Durante la wet oxidation la lignina viene decomposta a formare CO_2 , acqua ed acidi carbossilici e la quantità di lignina rimossa varia da un 50% ad un 70% in base al tipo di biomassa trattata. Solitamente è usata in combinazione ad altri pretrattamenti garantendo una migliore selettività del processo [32], [33].

L'utilizzo di **liquidi ionici** (IL) e solventi organici biocompatibili permette di dissolvere un'ampia varietà di biomasse. La bassa tensione di vapore dei liquidi ionici e di solventi simili li rende recuperabili per oltre il 99%, riducendo così i costi di utilizzo del solvente. I liquidi ionici riescono a stabilire dei legami a idrogeno con la cellulosa in rapporto 1:1, riuscendo a rompere la cristallinità della stessa, rendendola più amorfa ed attaccabile da enzimi, ma senza rompere le catene che la costituiscono e quindi mantenendo il suo grado di polimerizzazione. Altro vantaggio sta nel poter modificare la composizione o la struttura dei liquidi ionici, in modo da rendere solubili anche lignina ed emicellulosa. Tuttavia, questi solventi inibiscono gli enzimi, per cui dovranno essere rimossi completamente prima di passare alle fasi successive [24].

1.3.4. Trattamenti termochimici

Oltre alla combustione, sono due i principali processi termochimici in bioraffineria:

La **gassificazione**, che consiste nel mantenere la biomassa ad alte T ($>700^\circ C$) con bassi livelli di ossigeno per convertirla in producer gas, una miscela di CO_2 , CO, H_2 e CH_4 . Il

producer gas può poi essere convertito in biocombustibili o intermedi chimici (molecole piattaforma).

La **pirolisi**, che usa temperature intermedie (300-600°C) in assenza di ossigeno per convertire la materia prima in bio-olio, carbone solido e gas leggeri simili al syngas.

Le rese dei due processi dipendono dalle condizioni di processo e dagli scopi della bioraffineria [14].

1.3.5. Trattamenti biologici

I più comuni tra questi pretrattamenti sono la digestione anaerobica e la fermentazione. Entrambi sfruttano microrganismi e batteri per degradare la struttura lignocellulosica, ma a differenza dei processi chimici, lo fanno con temperature di regime più basse e con velocità di reazione minori. Nella fermentazione gli enzimi convertono la biomassa in prodotti recuperabili come alcoli o acidi organici. Nella digestione anaerobica si ottiene il prodotto principale che è il biogas (una miscela di CO₂, metano e altre impurezze) in assenza di ossigeno.

Le qualità principali di questi processi stanno nell'assenza di prodotti chimici usati, nelle condizioni energetiche favorevoli, mentre presentano svantaggi come la necessità di utilizzare reattori più grandi, il continuo controllo dei parametri di conduzione, la separazione dei prodotti e la degradazione non selettiva di emicellulosa, cellulosa e lignina [14].

Al termine del pretrattamento, si ottiene generalmente una frazione solida residuale contenente la lignina e una parte non disciolta di emicellulosa, mentre la frazione liquida contiene la cellulosa e parte dell'emicellulosa disciolta. A questo punto la frazione liquida è pronta per i successivi processi idrolitici dai quali si ottiene il glucosio.

1.4. Processi idrolitici per la produzione di glucosio

La rottura dei legami idrogeno e la scissione idrolitica dei legami β -1,4-glicosidici rappresenta un passaggio essenziale nella degradazione della cellulosa a glucosio (figura 1.10).

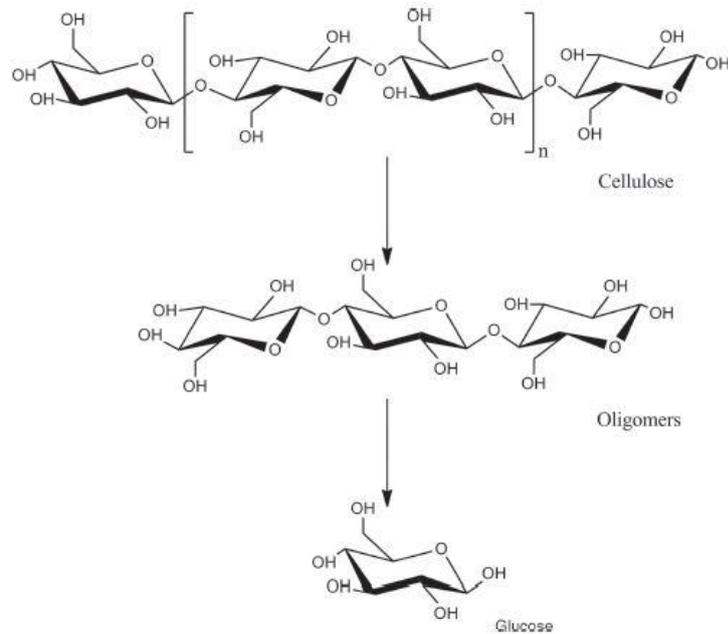


Figura 1.10: Idrolisi della cellulosa, con rottura progressiva del polimero fino ad ottenere i monomeri del glucosio.

I tipi di processi per la decomposizione sono principalmente 2: idrolisi enzimatica e catalitica.

- **Idrolisi enzimatica:** Lo schema classico per la degradazione della cellulosa comporta l'azione sinergica di tre classi di enzimi:

- 1) Eso- β -(1,4)-D-glucanasi o cellobioidrolasi (CBHs), che idrolizzano la cellulosa dalle catene terminali formando cellobiosio (disaccaride) solubile;
- 2) Endo- β -(1,4)-glucanasi, i quali rompono i legami interni della catena di cellulosa in maniera casuale, lasciando nuove estremità libere per l'azione dei CBHs;
- 3) β -D-glucosidasi, che scindono le unità di cellobiosio prodotte dalle esoglucanasi per generare glucosio monomero.

Tutti questi enzimi sono idrolasi, cioè scindono legami glicosidici mediante aggiunta di una molecola d'acqua [34]. Questi processi sono altamente selettivi e possono essere svolti in condizioni piuttosto blande, tuttavia alcuni enzimi risultano costosi sul mercato, sensibili alle condizioni operative (pH, composti inibitori e temperatura) e necessitano di processi di separazione complessi.

- **Idrolisi catalitica:** si può suddividere in due macrogruppi, idrolisi acida e basica. L'idrolisi acida può essere a sua volta realizzata in più modi. Quello che negli ultimi anni è stato studiato maggiormente anche sotto il punto di vista commerciale prevede l'utilizzo di acidi minerali come HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄. L'utilizzo di acidi inorganici

facilmente reperibili e la semplicità del processo rende questi metodi poco costosi a confronto con quelli enzimatici. Tuttavia, la bassa resa di idrolisi della cellulosa, la difficoltà di separazione dei prodotti della miscela di reazione e l'utilizzo di sostanze corrosive difficilmente riciclabili, che richiedono l'impiego di materiali resistenti, rappresentano un grosso ostacolo per il suo uso commerciale.

Al fine di risolvere questi problemi si stanno esplorando gli effetti di catalizzatori acidi allo stato solido, come ad esempio eteropoliacidi, sali di metalli di transizione polivalenti e acidi solfonici supportati su silice mesoporosa o carboni attivi. L'utilizzo di catalizzatori eterogenei rende più facile la separazione della miscela di prodotti, inoltre molti acidi solidi sono facilmente reperibili. Per contro, occorre una elevata quantità di catalizzatore dato che, con i sistemi in uso attualmente, non si è in grado di diminuire la resistenza allo scambio protonico fra solido e cellulosa, dovuta alla sua scarsa solubilità in acqua [35].

Nell'idrolisi basica si utilizzano catalizzatori come Pt supportato per catalizzare l'idrogenazione/idrogenolisi della cellulosa, utilizzando 50 bar di H₂ e temperature prossime ai 200°C. Questo processo tuttavia soffre di bassa conversione per cui, allo stato attuale, non viene realmente preso in considerazione [35].

1.5. Il Glucosio e i suoi derivati

Il glucosio è un monosaccaride detto aldoso, formato da 6 atomi di carbonio, di cui uno aldeidico e 5 legati a gruppi idrossilici (figura 1.11). È il composto organico più abbondante in natura, sia sotto forma libera che di polimero.

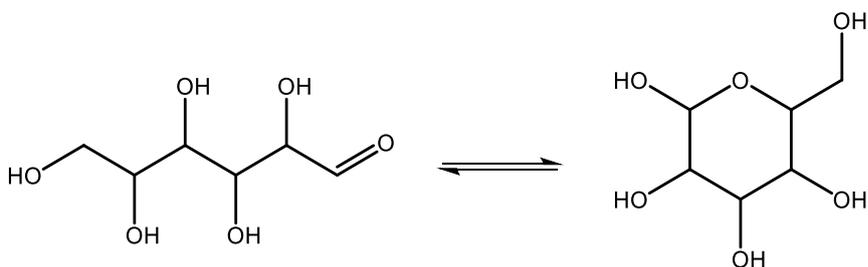


Figura 1.11: Struttura del glucosio nella forma aperta e nella forma chiusa ad anello

Si scioglie bene in acqua, in cui la sua forma più stabile è quella ad anello chiuso a 6 atomi di carbonio (piranosico), nel quale il gruppo ossidrilico del carbonio 5 va a legarsi al carbonio del gruppo aldeidico. La reazione di chiusura è una reazione reversibile che

permette l'esistenza di due strutture cicliche enantiomeriche dette anomeri α e β , distinguibili tramite la posizione dell'OH emiacetalico formatosi dall'attacco del gruppo idrossilico (figura 1.12); a pH 7 solo circa lo 0,0026% delle molecole è presente in forma aperta, e questo è uno dei motivi per cui il glucosio non è così attivo verso tutte le reazioni chimiche che coinvolgono le aldeidi. All'aumentare del pH risulta favorita la forma β rispetto all' α con un rapporto di 22:78 a pH 13 (0,1 M di NaOH) [36].

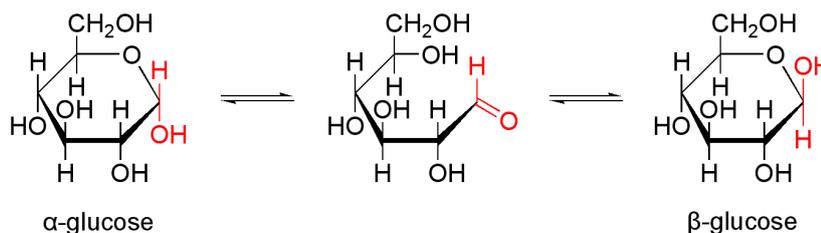


Figura 1.12: Forme animeriche del glucosio in acqua

A pH elevati invece il glucosio va incontro a reazioni reversibili di isomerizzazione che portano ad un equilibrio fra glucosio, fruttosio e mannosio (figura 1.13), tramite formazione e riarrangiamento di enedioli intermedi [37]. Questo perché gli zuccheri in condizioni basiche sviluppano capacità fortemente riducenti, tali da promuovere auto-ossidazione, interconversione, polimerizzazione e depolimerizzazione, portando dopo esposizione ad alcali per lunghi tempi, alla formazione di ben 116 prodotti differenti [38].

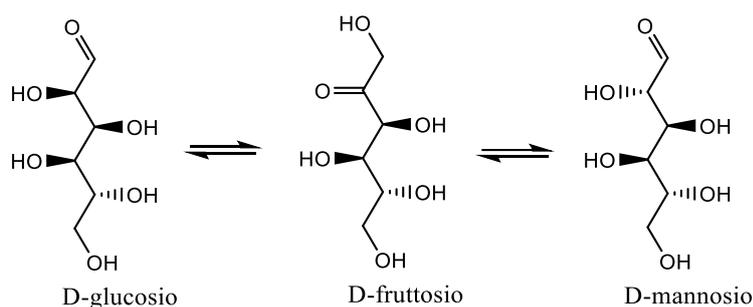


Figura 1.13: Reazioni di interconversione a cui va incontro il glucosio in ambiente alcalino

La molecola di glucosio è chirale, per cui esiste sotto due forme enantiomeriche: D-glucosio (o destrosio) e L-glucosio (figura 1.14). Dei due, solo l'enantiomero D è utilizzato e prodotto dagli organismi viventi.

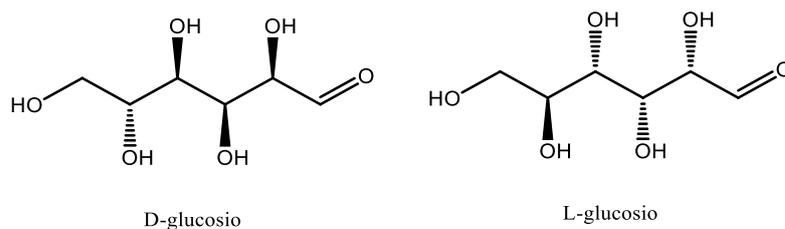


Figura 1.14: Forme enantiomeriche del glucosio

I processi di produzione di prodotti chimici da glucosio sono vari e vanno dalle fermentazioni, per produrre bioetanolo per autotrazione, alle disidratazioni-reidratazioni catalizzate da acidi con cui possono essere ottenuti precursori di polimeri, come ad esempio l'HMF (o idrossimetilfurfurale), un intermedio utile per la sintesi alternativa di poliuretani; il furfurale, un aldeide organica usata come monomero per resine furaniche e l'acido levulinico (figura 1.15), un sottoprodotto della reazione di disidratazione del glucosio, precursore di farmaci, polimeri, additivi alimentari e biocombustibili [39].

Con l'ossidazione invece vengono prodotti composti come gli acidi mono- e policarbonilici, tra cui l'acido gluconico (GO) e l'acido glucarico (GA), di cui si parlerà ampiamente nei paragrafi successivi.

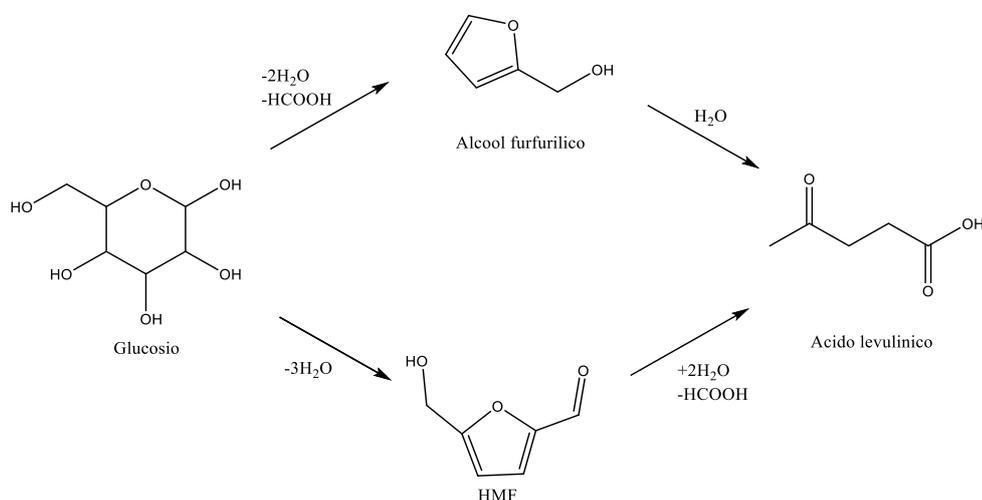


Figura 1.15: Esempi di molecole piattaforma ottenibili da glucosio

1.5.1. Prodotti di ossidazione del glucosio

Dall'ossidazione del glucosio è possibile ricavare diversi composti chimici di interesse, ciascuna delle quali ottenibile attaccando una specifica sezione della molecola di

partenza. In base al gruppo funzionale coinvolto nella reazione si possono produrre acidi aldarici, aldonici e uronici (o glucuronici).

- **Gli acidi aldarici** sono acidi organici poli-idrossidicarbossilici contraddistinti da due o più funzioni carbossiliche, in genere stanziate agli estremi del telaio carbonioso che li costituisce. Sono composti polari che possono legarsi facilmente in coppie formando legami a idrogeno tra il carbonile di un acido e l'ossidrilico di un altro e viceversa, come conseguenza questi tipi di acidi hanno punti di ebollizione piuttosto alti.

Vengono di solito prodotti a partire da zuccheri aldosi (precursori), da acidi aldonici o da oligo-polisaccaridi tramite ossidazione completa di entrambi i gruppi terminali con forti agenti ossidanti.

La simmetria end-to-end che li contraddistingue suggerisce che possono potenzialmente essere ottenuti a partire da aldosi differenti: l'acido glucarico ad esempio può essere ricavato sia da glucosio che da gulosio (figura 1.16).

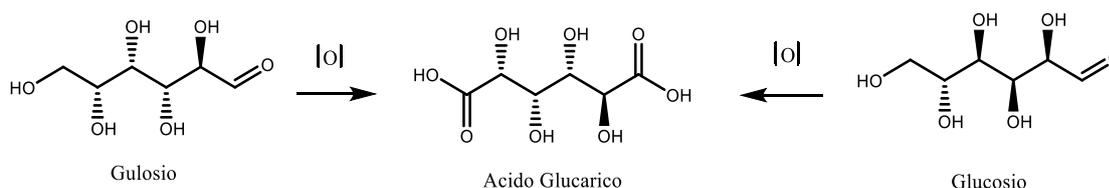


Figura 1.16: Rappresentazione delle diverse vie di sintesi dell'acido glucarico.

L'acido gluconico, insieme all'acido citrico, il tartarico e il succinico rappresentano alcuni tra gli acidi policarbossilici più utilizzati industrialmente (figura 1.17).

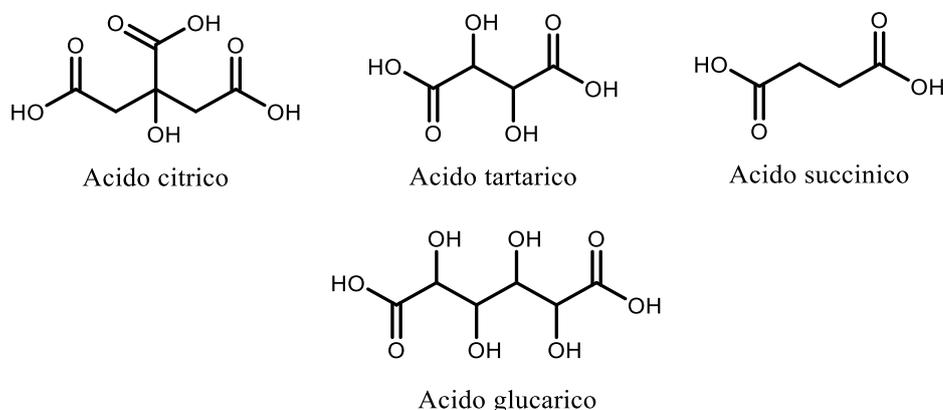


Figure 1.17: Strutture chimiche molecolari dell'acido citrico, tartarico, succinico e glucarico

L'acido citrico e il tartarico vengono utilizzati nell'industria alimentare, mentre il succinico trova maggiori applicazioni in campo industriale: è ottenuto facilmente dalla fermentazione del glucosio e solitamente viene utilizzato per la sintesi di poliesteri, poliammidi, ecc. Di particolare interesse è il biopolimero PBS (polibutilene succinato) ed i suoi copolimeri, ottenibili attraverso polimerizzazione per condensazione tra l'acido succinico ed il 4-butilene [40] e che costituiscono una valida alternativa ai polimeri per il packaging non biodegradabili e di largo utilizzo (come il polipropilene).

- Gli **acidi aldonic** sono poli-idrossiacidi derivanti da uno zucchero aldoso per ossidazione parziale del solo gruppo aldeidico. Vengono sintetizzati principalmente per via enzimatica o per ossidazione con bromo molecolare. Sono composti che generalmente tendono a formare lattoni in ambiente acquoso, con la stessa struttura ciclica emiacetalica dello zucchero corrispondente. Tuttavia, a differenza di quest'ultimo, non possiedono un carbonio anomero chirale e non possono formare legami glicosidici.

Il composto capostipite è l'acido gluconico, usato principalmente come intermedio per la produzione di glucarico.

- Gli **acidi uronici** sono acidi monocarbossilici formati dall'ossidazione selettiva del gruppo $-CH_2OH$ terminale (C6) degli aldosi, il gruppo aldeidico in posizione C1 non è quindi coinvolto nel meccanismo di ossidazione, solitamente effettuata attraverso processi biosintetici che fanno uso di enzimi. Alcuni di essi svolgono importanti azioni biochimiche, un esempio è fornito dall'acido glucuronico (figura 1.18) derivante dal D-glucosio, consente l'espulsione di sostanze tossiche idrofobe dal corpo tramite l'urina, legandosi ad esse e rendendole idrosolubili. Come gli zuccheri, esistono per la maggior parte del tempo sotto forma ciclica [41].

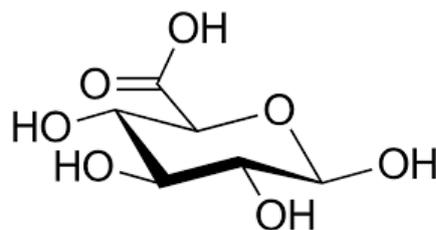


Figura 1.18: Acido β -D-glucopiranosiluronico (o acido glucuronico)

1.5.1.1. Acido Gluconico

L'acido pentaidrossicaproico (figura 1.19a), comunemente noto come acido gluconico (GO-C₆H₁₂O₇), è un composto organico esistente in natura in piante e alimenti (carne, riso, miele, vino ecc.). È formato da una catena lineare di 6 atomi di carbonio che termina ad una delle due estremità con un gruppo carbossilico e all'altra con un gruppo ossidrilico e presenta 4 centri chirali all'interno della catena carboniosa che lo costituisce.

In soluzione acquosa esiste in equilibrio con il relativo estere ciclico δ -gluconolattone (figura 1.19b), composto preparato tramite cristallizzazione diretta dalla soluzione acquosa di acido gluconico e facilmente metabolizzabile dal corpo come carboidrato [42].

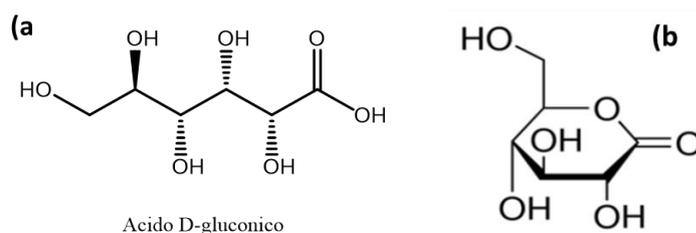


Figura 1.19: Formula di struttura dell'acido D-gluconico (a) e del δ -gluconolattone (b).

Il gluconato di sodio è stato riconosciuto come sostanza sicura dalla FDA degli Stati Uniti (Food and Drug Administration), e come additivo alimentare autorizzato (E574) dal Parlamento europeo [41].

Essendo un acido carbossilico multifunzionale, non tossico, non corrosivo e facilmente biodegradabile, il GO e i suoi sali alcalini, come il gluconato di calcio e il gluconato di sodio, vengono ampiamente utilizzati nell'industria chimica, farmaceutica e alimentare, nelle bevande e nell'industria delle costruzioni [43]. Si può trarre vantaggio da questa sostanza perché rappresenta un'alternativa all'utilizzo dei glutammati metallici, perché è biocompatibile e perché forma complessi idrosolubili con ioni metallici bivalenti e trivalenti.

Alcune sue proprietà specifiche gli consentono di essere impiegato nell'industria lattiero-casearia per la prevenzione della deposizione di calcare, fosfati di magnesio, proteine, ecc. e per prevenire la torbidità nelle bevande. La sua natura non corrosiva gli permette di essere sfruttato come anticalcare dove riesce a chelare e dilavare facilmente ioni

metallici (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) e non, addirittura in maniera migliore di agenti chelanti come EDTA e NTA.

1.5.1.2. Sintesi dell'acido gluconico

I processi principali per la sua sintesi commerciale sono quattro: l'ossidazione chimica di glucosio utilizzando alogeni come ossidanti (ad esempio usando soluzioni di ipoclorito) [44], [45]; l'ossidazione elettrolitica di una soluzione di glucosio in presenza di bromuro; i processi biotecnologici di fermentazione, in cui vengono coltivati microrganismi specifici in un terreno contenente glucosio ed altri ingredienti [41] e sistemi basati su enzimi, applicati separatamente dai loro microrganismi di origine [44], [46].

I vecchi processi di sintesi di gluconato di calcio che utilizzavano cloro o bromo come reagenti non vengono più utilizzati, perché per ogni molecola di zucchero convertita in acido, si formano due molecole di bromuro o cloruro di calcio, che interferiscono con la separazione del prodotto.

I processi chimici più utilizzati sfruttano O_2 molecolare in condizioni alcaline, in presenza di opportuni catalizzatori di metalli nobili come Pt e Pd. Una procedura chimica è riportata nella descrizione del brevetto europeo 0142725 [47]: viene impiegato un catalizzatore di Pd-Bi supportato su carbone attivo, con conversione del 99,8% e una resa di gluconato di sodio del 99,5% con 1,450g di prodotto per grammo di Pd usato all'ora. Successivi studi mostrano che utilizzando gli stessi metalli con differenti condizioni di deposizione sul supporto di carbone attivo, si raggiungono miglioramenti nell'attività catalitica, nella selettività e nel tempo di reazione. Solitamente il processo viene interrotto prima della conversione totale a causa dei sottoprodotti che possono contaminare il prodotto target. I catalizzatori eterogenei vengono in genere separati per filtrazione e recuperati per essere riutilizzati. Ultimamente si stanno studiando anche sistemi catalitici basati sull'utilizzo dell'Au come metallo nanoparticellare.

Le nanoparticelle d'oro (NP) sono state utilizzate già in passato come efficienti catalizzatori per l'ossidazione aerobica di monosaccaridi ad acidi aldonici (glucosio in GO, arabinosio in acido arabinico, galattosio in acido galattosico) e di acidi uronici (glucuronico, mannuronico e galatturonico) ad acidi aldarici [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54]. Tipicamente, NP di Au supportate mostrano sia alta selettività che alta stabilità, ne è un esempio la facile ossidazione del gruppo aldeidico del D-glucosio a dare

GO in condizioni leggermente alcaline (intervallo di pH 8-10, necessarie per neutralizzare l'acido prodotto e mantenere pulita la superficie del catalizzatore), o anche in assenza di una base. Una varietà di catalizzatori a base di Au sono riportati in letteratura (Au/MgO, Au/CeO₂, Au/Al₂O₃ e Au/TiO₂) hanno mostrato prestazioni ottimali, con rese di GO superiori all'80% [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63]. La resa di GO risulta essere funzione delle condizioni di reazione (pH, temperatura, pressione O₂) e del metodo utilizzato per la preparazione e la deposizione delle NP.

Per l'ossidazione catalitica in genere vengono utilizzate soluzioni alcaline con pH compreso tra 8-11, che viene mantenuto costante dall'aggiunta continua dell'idrossido del metallo alcalino che formerà il gluconato finale, e temperature comprese fra i 20°C e gli 80°C.

In passato si è dimostrata interessante la produzione di gluconato di calcio tramite processi elettrolitici: un metodo semplice per la preparazione di sali di calcio degli acidi aldonici per via elettrolitica, attraverso l'ossidazione degli zuccheri aldosi in presenza di bromuro e carbonato di calcio (figura 1.20).

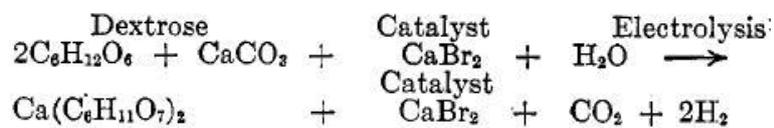


Figura 1.20: Schema per l'ossidazione elettrochimica del glucosio a GO

I principali prodotti di reazione erano calcio gluconato, anidride carbonica e idrogeno. Le acque madri venivano percolate su di un filtro su cui era raccolto il prodotto e riciclate all'interno della cella dopo l'ulteriore aggiunta di destrosio (D-glucosio) e carbonato di calcio. Con questo processo era possibile ottenere gluconato di calcio a basso costo (in figura 1.21 è riportata la cella elettrolitica utilizzata per la produzione semi-commerciale).

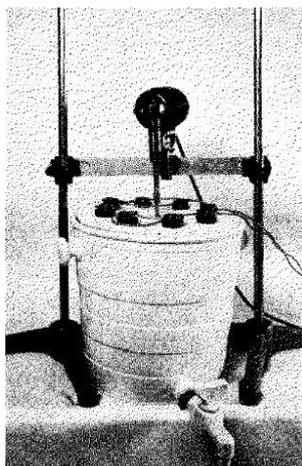


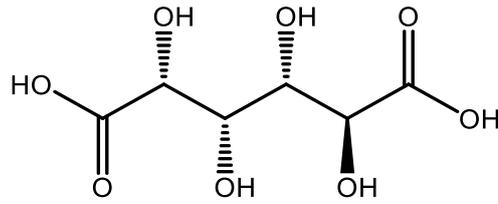
Figura 1.21: Cella di ossidazione elettrolitica per la produzione di Gluconato (1932)

La produzione enzimatica di acido gluconico da glucosio è stata praticata su vasta scala negli Stati Uniti negli anni sessanta, tuttavia non è più competitiva oggi a causa del prezzo relativamente alto del glucosio e degli enzimi catalizzatori.

Per quanto riguarda i metodi biotecnologici sebbene le colonie microbiche soffrano di vari inconvenienti associati alle condizioni del processo di fermentazione ed alle difficoltà operative, essi sono in grado di minimizzare i problemi dovuti alle reazioni secondarie, fornendo risultati al momento migliori sia dal punto di vista della selettività che dell'efficienza del processo [41]. Pertanto, questo metodo rimane ancora quello più praticato nell'industria per la produzione di acido gluconico. Il fungo *Asperigillus Niger* e alcuni batteri detti gluconobatteri sono i microrganismi ossidanti più utilizzati per la fermentazione [42].

1.5.1.3. *Acido glucarico*

L'acido glucarico (GA-figura 1.22), anche detto acido saccarico, è un composto chimico con formula $C_6H_{10}O_8$. È un acido aldarico presente in piccole quantità in diverse varietà di frutta e verdura e prodotto in basse dosi dai mammiferi, tra cui anche gli umani.



Acido D-glucarico

Figura 1.22: Formula di struttura dell'acido D-glucarico

Il suo potenziale commerciale è stato messo in evidenza nel rapporto "Top Value Added Chemicals from Biomass" del Dipartimento di energia degli Stati Uniti, che ne ha descritto l'utilizzo come elemento di base per un certo numero di polimeri, tra cui nuovi tipi di nylon e poliesteri iper-ramificati [64]. Essendo un prodotto altamente funzionalizzato, con 4 carboni chirali e biocompatibile, è un'ottima piattaforma per ricavare diversi composti utili alle industrie (figura 1.23), per questo la sua produzione mondiale è stata stimata a 60 kt/anno [65].

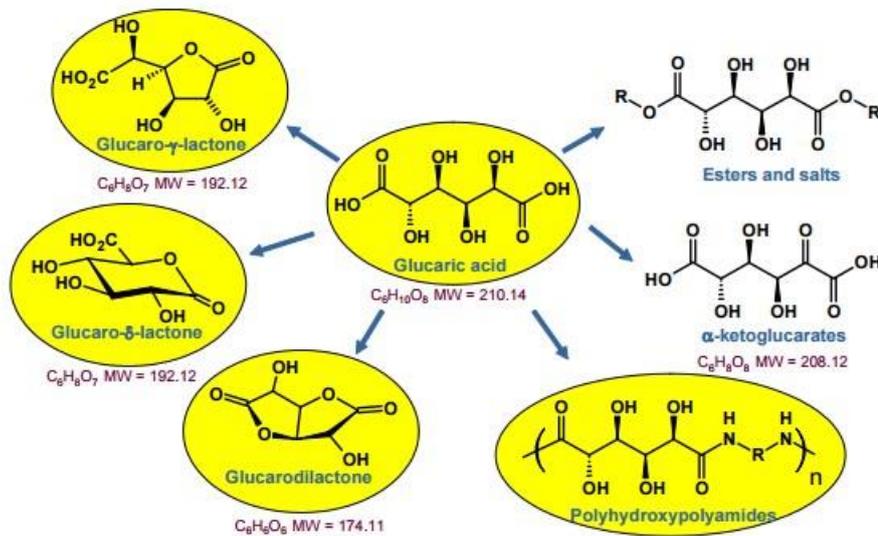
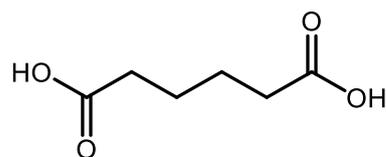


Figura 1.23: Schema dei prodotti ottenibili dall'acido D-glucarico

Il GA si presta ad un ampio range di applicazioni tra cui:

- Intermedio nella produzione di acido adipico (figura 1.24) da risorse rinnovabili.



Acido adipico

Figura 1.24: Formula di struttura dell'acido adipico

Le attuali vie di preparazione per questa molecola, precursore fondamentale alla base della produzione di nylon 6,6, si basano su derivati petrolchimici. La più comune include la riduzione iniziale del benzene a cicloesano tramite idrogenazione catalitica in fase liquida a 170-230°C e 20-40 bar, usando catalizzatori di Ni e Pt. Successivamente viene poi ossidato a idroperossido di benzene, attraverso ossidazione con aria a 125-165°C e 8-15 bar, in presenza di naftenati di manganese e cobalto. L'idroperossido intermedio viene convertito in una miscela di cicloesano e cicloesanone (olio KA: chetone-alcolico), utilizzando la catalisi acida, infine per reazione con acido nitrico si produce acido adipico. L'intero processo viene schematizzato in figura 1.25 [66], [67].

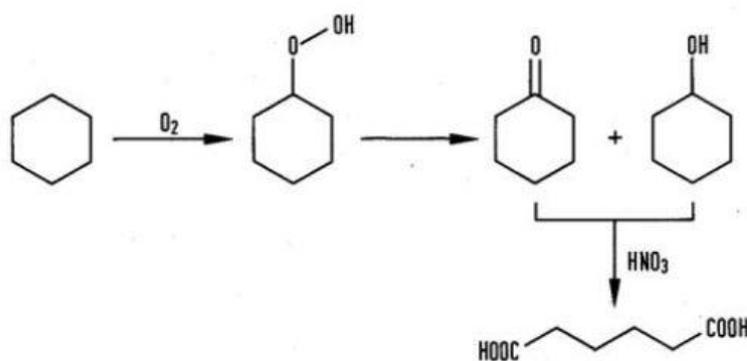


Figura 1.25: Produzione di acido adipico a partire da benzene

Attraverso la idrodeossigenazione dell'acido glucarico, Rennovia Inc. (California, Stati Uniti) ha trovato un metodo alternativo alla produzione di acido adipico, ottenendo una miscela di prodotti e raggiungendo rese complessive superiori al 60% [68]. Questo processo si divide in due step (in figura 1.26): il primo prevede l'ossidazione del D-glucosio ad acido glucarico, utilizzando catalizzatori al Pt supportato su diversi substrati (SiO_2 , C, Al_2O_3 , ecc.) a temperature di 80-100°C e pressione di 5 bar (in O_2), per un tempo di reazione di 5-8 ore con resa del 66%; il

secondo consiste nell'idrodeossigenazione dell'acido glucarico ad acido adipico. Diversi catalizzatori come Pd/Rh, Pd/Pt, Ru/Pd e Ru/Rh su titanio e silice, hanno mostrato rese fino all'89%, a temperature di 160°C e 50 bar di pressione per 6 ore, il processo viene effettuato in assenza di base [68], [69].

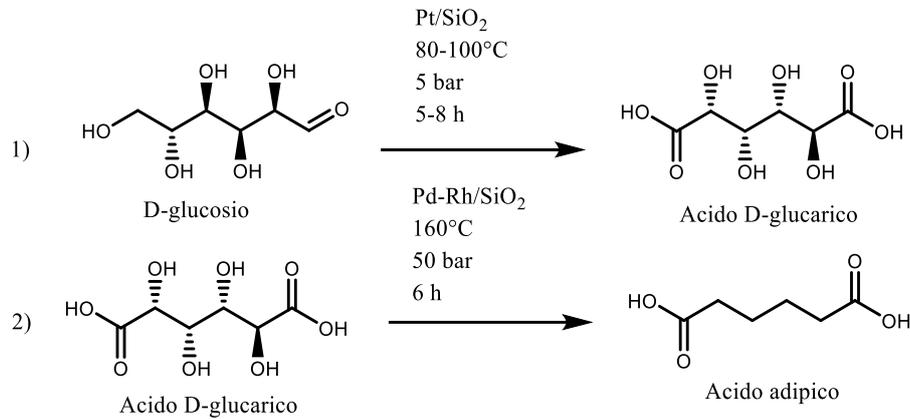


Figura 1.26: Produzione di acido adipico a partire da D-glucosio

Altri studi per la conversione di acido glucarico (GA) in acido adipico sono stati fatti utilizzando metodi enzimatici [70].

- Componente per detersivi biodegradabili e privi di fosfati. I sali degli acidi derivanti dagli zuccheri sono in grado di chelare vari ioni metallici. Inoltre, l'acido glucarico viene utilizzato per applicazioni anticorrosione e come additivo per detersivi per lavastoviglie [71].
- Additivo per cementi [72].
- Rivertop Renewables ha sviluppato dei polimeri a base di glucarato capaci di assorbire grandi quantità di liquido e rilasciarle gradualmente nel tempo [73].
- Adesivi, rivestimenti e film polimerici per applicazioni a breve tempo di vita, favorendo la biodegradabilità di molti prodotti per il packaging.
- Additivo alimentare e acidulante per alimenti per animali.
- Per uso terapeutico. Agente antitumorale per inibizione del legame carcinogeno-DNA e agente riducente per il colesterolo [74].

1.5.1.4. Sintesi dell'acido glucarico

La preparazione sintetica di acido glucarico risale ad un rapporto di Sohst e Tollens (1888) che condussero l'ossidazione di D-glucosio ad acido glucarico con acido nitrico. I metodi attuali per la sua produzione si basano su questo processo e i suoi successivi sviluppi [75], [76], [77]. Uno degli impianti commerciali più conosciuti utilizza una tecnologia sviluppata da Rivertop Renewables (Montana, Stati Uniti), che consiste in un processo di ossidazione one-pot senza rilascio di NO_x e che permette il riciclo di HNO_3 [78]. Rivertop ha migliorato la tecnologia di ossidazione riducendo il consumo di acido nitrico e aumentando la resa di glucarico [79].

Sono stati effettuati vari studi su catalizzatori eterogenei per l'ossidazione aerobica dei monosaccaridi in acidi aldarici, soprattutto basati su platino ed oro, con i primi che hanno riportato rese vicine al 60% [80], [81]. È stato osservato che l'uso di un catalizzatore di Pt/C commerciale permette l'ossidazione del glucosio e dell'acido gluconico, il principale intermedio dell'ossidazione del glucosio a glucarico, a pH neutro e condizioni blande, con un rapporto molare glucosio/Pt di 54 e una resa di GA ottimizzata del 74% [82]. Si è inoltre studiato il decorso della reazione utilizzando leghe metalliche supportate di Pd-Pt o Pt-Cu nanoparticellare in NaOH con l'ausilio di O_2 . I risultati sottolineano che catalizzatori come Pd-Pt/ TiO_2 hanno un'attività catalitica significativamente migliorata e una migliore selettività a GA (44%) nell'ossidazione di una soluzione acquosa di glucosio, rispetto a catalizzatori monometallici. La migliore prestazione è stata raggiunta con una pressione di 10 bar di O_2 , ad una temperatura di 45° C, in presenza di NaOH [83], [84].

Come riportato precedentemente il processo di produzione dell'acido adipico di Rennovia Inc [68], [69] permette una resa di GA del 66% in presenza di Pt/ SiO_2 e del 71% utilizzando un catalizzatore Au-Pt/ TiO_2 .

Bossie et al. hanno riportato rendimenti a GA fino al 50-60% con una selettività intorno all'85-90%, operando al pH naturale della soluzione, 5 bar di pressione di O_2 e temperatura compresa fra gli 80 e i 120°C con catalizzatori a base di Pt/ SiO_2 . Si ritiene che il processo funzioni a circa il 50% di conversione di glucosio e che, tramite separazione e riciclaggio degli intermedi, si possa ottenere un rendimento complessivo superiore al 90%. Il processo continua in uno step successivo con la idrodeossigenazione del GA recuperato ad acido adipico tramite l'utilizzo di H_2 (50 bar circa) e una fonte di

alogeno (HBr, HCl, Cl₂ ecc..) prima, e l'utilizzo di catalizzatori come Pd-Rh/SiO₂, Pt-Ru/SiO₂ operando a 140-160°C poi. [68]

Catalizzatori eterogenei di Au tuttavia, non sono molto conosciuti per ossidare in maniera diretta glucosio ad acido glucarico, a causa della difficile ossidazione consecutiva di GO a GA (Figura 1.27): infatti l'ossidazione dell'alcool primario richiede condizioni più severe rispetto a quella dell'aldeide. Ciò che generalmente abbassa la selettività di questi processi è l'ossidazione degli alcoli secondari con formazione di prodotti chetonici interni e frammentazione dei legami C-C.

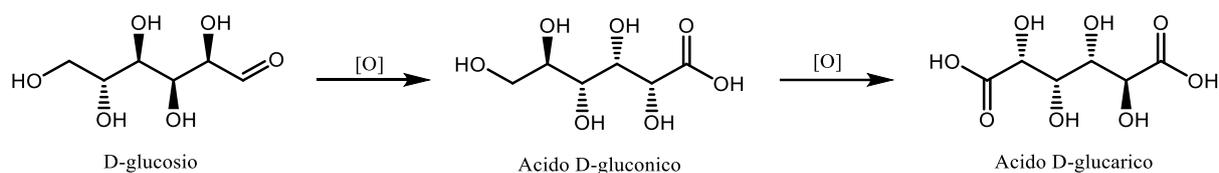


Figura 1.27: Ossidazione del D-glucosio ad acido glucarico via acido gluconico

Altri studi riguardano metodi come: l'ossidazione tramite cloro e bromo impiegando il TEMPO [(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)ossile, radicale nitrossido] (figura 1.28) come catalizzatore per produrre acido D-glucarico, isolato come sale di potassio, con una resa superiore al 90% [85], [86]; processi foto-chimici eseguiti utilizzando TiO₂ come catalizzatore con selettività in acido glucarico del 42% [87]; ed infine un approccio biotecnologico è stato tentato da Kalion, una società di biotecnologie industriali, attraverso la fermentazione del glucosio catalizzata dall'Escherichia Coli, che però presenta svantaggi come bassa velocità di reazione e difficoltà nella separazione del prodotto dal brodo di fermentazione [54].

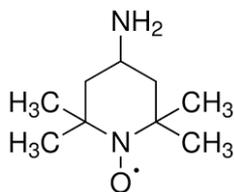


Figura 1.28: Struttura del [(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) ossile, (TEMPO)

Con la crescente necessità di sviluppare processi chimici sostenibili, recentemente sono ripresi gli studi sui metodi elettrochimici per la produzione di molecole piattaforma, prodotti di sintesi, idrogeno, ammoniaca ecc., dove l'elettrocatalisi costituisce una

soluzione alternativa e sostenibile all'utilizzo di condizioni di T e P e di ossidanti o riducenti tossici o difficili da smaltire, inoltre queste reazioni possono essere sostenute da energia elettrica ottenuta da fonti rinnovabili (figura 1.29).

Tra questi processi rientrano la produzione per via elettrochimica di acido gluconico e di acido glucarico.

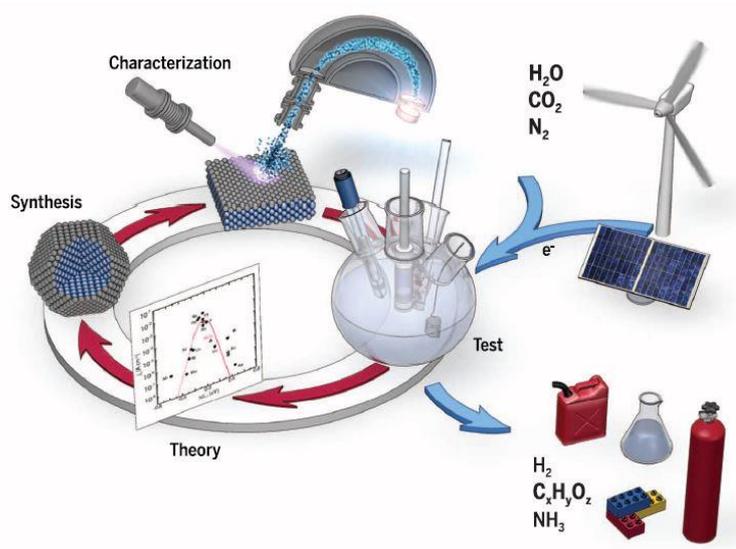


Figura 1.29: Schema generale del ciclo elettrocatalitico che si sostiene con energie rinnovabili.

1.6. Elettrocatalisi

L'elettrocatalisi sfrutta l'utilizzo di elettrodi costituiti da opportuni materiali con l'obiettivo di modificare la velocità di una reazione elettrochimica.

Solitamente una reazione elettrocatalitica avviene sulla superficie dell'elettrodo, definito elettrocatalizzatore, e la sua attività catalitica influenza la velocità di reazione, l'efficienza del processo e la sua selettività nel prodotto voluto. Questa dipenderà da proprietà elettroniche, geometriche e di superficie intrinseche del catalizzatore.

Tipicamente lo scambio di carica interfacciale durante una reazione elettrochimica può coinvolgere due tipi di meccanismi:

Il decorso dello scambio elettronico interfacciale può manifestarsi seguendo due tipi di meccanismi:

1. Meccanismo della sfera esterna: l'interazione tra le specie reagenti e l'elettrocatalizzatore, che determina il trasferimento elettronico, è diretta ma molto

debole o quasi assente. Cinetica e termodinamica del trasferimento di carica non sono legate alla struttura dell'elettrodo.

2. Meccanismo della sfera interna: l'interazione tra le specie coinvolte nella reazione e l'elettrodo è forte e spesso implica la rottura o la formazione di legami. Pertanto, il trasferimento elettronico interfacciale e la velocità di reazione sono estremamente sensibili alle caratteristiche della superficie del catalizzatore. Talvolta, la fase di adsorbimento può avvenire contemporaneamente alla fase di trasferimento elettronico, in questo modo gli intermedi formati possono essere soggetti ad ulteriori meccanismi elettrochimici e chimici complessi, prima che venga formato il prodotto finale.

Il secondo tipo di meccanismo è ovviamente molto più interessante per quanto riguarda applicazioni elettrocatalitiche.

Oltre ad elettrodi bulk, le cui superfici vengono direttamente impiegate per l'elettrocatalisi, è possibile servirsi anche di elettrodi modificati attraverso la deposizione di una fase attiva differente. Per questo tipo di elettrocatalizzatori, è possibile distinguere due tipi di interfacce che vengono a formarsi: supporto-fase attiva e fase attiva-elettrolita. Se il trasferimento di massa non è il fattore limitante e le caratteristiche della regione a doppio strato sono insignificanti per una specifica reazione elettrochimica, allora la velocità della reazione verrà controllata dalla velocità con cui vengono scambiati gli elettroni attraverso l'interfaccia supporto/fase attiva. Per fare in modo che sia ottimizzata la velocità di trasferimento elettronico, si possono sfruttare fasi attive elettricamente conduttrici, come ad esempio particelle metalliche, o utilizzare una matrice già di per sé conduttiva come supporto per la fase attiva, nel caso in cui quest'ultima non lo sia.

Altro parametro da cui dipende la cinetica dei processi faradici che avvengono sulla superficie dell'elettrodo è il potenziale applicato. Questo deve essere calibrato in base a due contributi basilari: quello termodinamico, descritto dalla legge di Nernst e quello cinetico, che ci dà un'idea della dissipazione energetica. Il potenziale necessario per vincere questa resistenza è definito sovrapotenziale η . Attraverso l'ausilio di elettrocatalizzatori specifici è possibile ridurre al minimo questa dissipazione di energia, oltre che massimizzare il rendimento della reazione di interesse.

La velocità con cui avviene una reazione elettrochimica, come qualsiasi altra reazione chimica, è direttamente proporzionale ad una costante cinetica k . L'equazione da cui si ricava questa costante k è determinata dalla legge di Arrhenius (equazione. 1.1):

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

In questa relazione A_0 è il termine pre-esponenziale, ΔG^\ddagger è l'energia libera di reazione, R la costante universale dei gas, mentre T la temperatura assoluta. Per modificare il valore di k , si può agire su ΔG^\ddagger oppure sulla temperatura. Il ΔG^\ddagger è strettamente correlato all'energia di attivazione per una data reazione elementare, oppure ai vari stadi elementari coinvolti che formano la reazione complessiva. Quindi è fortemente dipendente dalla forza dei legami che vengono rotti o formati nei reagenti, prodotti o intermedi.

Quello che si tenta di fare utilizzando l'elettrocatalisi, è trovare un cammino alternativo a come avverrebbe normalmente la reazione, focalizzandosi sullo stadio cineticamente determinante. L'analisi e lo studio della cinetica di reazione e l'identificazione dello stadio lento (o limitante) della velocità di reazione, risulta facile per reazioni piuttosto semplici come l'evoluzione di ossigeno (OER) e di idrogeno (HER), ma relativamente più complesso per reazioni di trasferimento multifase e multi-elettrone. Per questo tipo di reazioni, l'energia di attivazione che coinvolge lo stadio cineticamente determinante può essere comparabile a quella di altri step di reazione, perciò, successivi step più lenti possono manifestarsi al superamento del primo. [88].

1.6.1. Elettrolisi dell'acqua ed Evoluzione di Ossigeno

Il processo generale di scissione elettrolitica dell'acqua può essere rappresentato come segue (eq. 1.2), con idrogeno e ossigeno molecolari generati individualmente, rispettivamente sul catodo e sull'anodo di una cella elettrolitica.



In linea di principio, è possibile ottenere l'energia necessaria per guidare la reazione da una serie di fonti rinnovabili come ad esempio il fotovoltaico e/o l'utilizzo di turbine eoliche. Questa tensione operativa dipende dalla cinetica delle reazioni di scissione e dalla progettazione dell'unità elettrocatalitica (equazione 1.3) [89]:

$$E_{\text{eff}} = E_{\text{eq}} + \mu A + \mu C + \mu \Omega \quad (1.3)$$

Dove μA e μC corrispondono alle sovratensioni da applicare per superare le barriere cinetiche dell'evoluzione di ossigeno (OER) all'anodo ed evoluzione di idrogeno (HER) al catodo e $\mu\Omega$ si riferisce al sovrapotenziale da applicare per compensare le resistenze del dispositivo [89]. In un sistema ideale μA e μC tendono a 0, così E_{eff} dipende da $\mu\Omega$ che può essere minimizzata progettando efficientemente il dispositivo per l'elettrolisi. In una soluzione alcalina, le reazioni di OER ed HER sono descritte dalle seguenti reazioni (equazioni 1.4 e 1.5):



Dove E_{anodo} e E_{catodo} sono i potenziali di equilibrio per le reazioni di OER ed HER.

Grazie alla loro stabilità nelle condizioni della OER, gli ossidi metallici sono emersi come materiale di spicco per catalizzare la reazione. Anche nel caso di un bulk di metallo solido come elettrodo, l'OER anodico si verifica sempre su di una superficie ossidata [89].

Nel corso degli anni sono stati proposti diversi possibili meccanismi di reazione.

Nei primi schemi, l'OER era di solito interpretato in termini di uno scarico iniziale di ioni idrossido a livello superficiale del sito cataliticamente attivo del metallo, che porta alla formazione di un complesso metallo-idrossido adsorbito (equazioni 1.6):



Le fasi successive della reazione sono state pensate per coinvolgere la formazione di un insieme di intermedi adsorbiti sulla superficie come MO, MOOH ecc. che potrebbero quindi reagire tra loro, attraverso varie disproporzioni, reazioni di decomposizione bimolecolari, o tramite attacco nucleofilo dell'elettrolita per liberare O_2 [90].

L'attività catalitica dipende dall'energia con cui l'ossigeno formato è adsorbito sulla superficie, metalli che mostrano energie di adsorbimento troppo forte o troppo deboli risultano poco attivi per la reazione [4], [91].

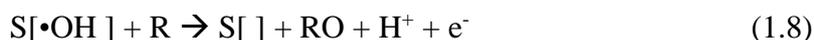
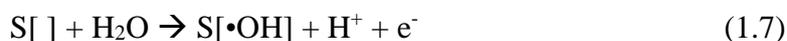
La OER è la principale concorrente per il processo di ossidazione elettrocatalitica del glucosio (GOR), andando ad influenzare l'efficienza del trasferimento elettronico selettivo per la formazione del prodotto. Inoltre, la conseguente formazione di bolle di O_2

all'anodo porta ad una ridotta interazione elettrolita-elettrocatalizzatore, disturbando l'esito della reazione e diminuendone l'efficienza.

1.6.2. Cenni teorici sull'ossidazione elettrocatalitica

Lo studio dei processi elettrocatalitici come promettenti metodi alternativi per il trattamento delle acque reflue, ha permesso di ottenere informazioni utili riguardo il meccanismo di ossidazione elettrochimica di sostanze organiche (come inquinanti o prodotti di scarto) ed ha fornito dei modelli per l'analisi del suo decorso, permettendo di ottimizzare il metodo dalla scala di laboratorio fino alla costruzione di impianti pilota.

Gli studi effettuati suggeriscono che per alcuni catalizzatori l'ossidazione di inquinanti organici coinvolge un meccanismo di O-transfer ad alti potenziali anodici, tramite la produzione di $\bullet\text{OH}$ adsorbito, generato dall'elettrolisi dell'acqua e illustrato con le equazioni 1.7 e 1.8, in cui $S[]$ rappresenta i siti attivi nella superficie del catalizzatore dove le specie $\bullet\text{OH}$ possono essere adsorbite [92]. Per altri tipi di anodo, l'adsorbimento di $\bullet\text{OH}$ può tradursi nella formazione di specie metalliche ossidate intermedie, anch'esse mediatrici della reazione redox (equazione 1.9 e 1.10).



Come già spiegato nel paragrafo precedente, l'evoluzione di ossigeno avviene contemporaneamente a questi processi secondo il meccanismo illustrato nelle reazioni 1.11 e 1.12:



In questi studi è stata esaminata l'ossidazione di inquinanti in una cella elettrochimica mediante due vie: (1) ossidazione anodica diretta (per trasferimento diretto di elettroni all'anodo); (2) ossidazione indiretta o mediata da reazioni chimiche conseguenti a specie

elettrogenerate dall'elettrolisi dell'acqua sulla superficie dell'anodo, come "ossigeno attivo" fisicamente adsorbito (il cosiddetto radicale ossidrilico $\bullet\text{OH}$).

I primi elettrodi utilizzati come anodo sono stati Pt, Ti/IrO₂, Ti/SnO₂. In accordo con questi risultati è scaturito che l'ossidazione selettiva dei reflui organici avviene su elettrodi che formano i cosiddetti "higher oxide": MO_{x+1} (ossigeno attivo chemiadsorbito), mentre la "combustione elettrochimica" (conversione completa a CO₂ e H₂O) avviene con elettrodi che permettono l'accumulo di radicali $\bullet\text{OH}$ (ossigeno attivo adsorbito fisicamente). Quindi, mentre anodi di Pt e IrO₂ favoriscono l'ossidazione selettiva, perché la concentrazione di specie $\bullet\text{OH}$ adsorbite al catalizzatore è quasi nulla, SnO₂ promuove la completa ossidazione perché permette l'accumulo di specie $\bullet\text{OH}$ sulla sua superficie [93], [94].

Sulla base di queste affermazioni, l'attività elettrochimica (correlata al sovrapotenziale per l'OER) e l'attività chimica (legata alla velocità di ossidazione delle specie organiche) della specie $\bullet\text{OH}$ fisicamente adsorbito, risulta altamente dipendente dalla forza dell'interazione M- $\bullet\text{OH}$ [95] [96]. Perciò, elettrodi che mostrano bassi sovrapotenziali riguardo l'OER (buoni catalizzatori per l'OER), portano più facilmente ad un'ossidazione parziale delle sostanze organiche, mentre anodi che danno alti sovrapotenziali per l'OER (anodi poco attivi per l'OER), favoriscono l'ossidazione completa delle sostanze organiche a CO₂, risultando la versione migliore per il trattamento dei reflui organici, ma non per un'ossidazione selettiva dei reagenti.

1.6.3. Elettro-ossidazione catalitica del glucosio per i sensori

I biosensori per la diagnosi del diabete sfruttano la reazione di elettro-ossidazione del glucosio a dare δ -gluconolattone e la relativa densità di corrente prodotta per dare una stima del livello di glucosio in circolo nel corpo umano; tutto ciò è reso possibile grazie a numerosi studi e ricerche per indagare sia sul suo meccanismo di reazione, che sul suo decorso e miglioramento. Inoltre, questi sistemi vengono studiati anche per lo sviluppo di Fuel Cell impiantabili per alimentare pacemaker tramite l'energia prodotta dall'ossidazione del glucosio all'interno del corpo umano.

Dal 2005 al 2010 sono stati sviluppati oltre 80 dispositivi per il rilevamento di glucosio e si annoverano altre 60 pubblicazioni riguardo possibili materiali non enzimatici per tale scopo [97].

In generale, esistono 3 tipi di biosensori studiati e sviluppati negli anni:

- Enzimatici;
- Microbici;
- Abiotici o non enzimatici.

L'approfondimento delle prime due categorie va oltre gli scopi di questa tesi.

L'elettro-ossidazione abiotica del glucosio è stata realizzata con diversi composti: metalli (Pt, Au, Pd, Cu, Ni, Ag, Fe, Co), ossidi/idrossidi metallici e semiconduttori (es. RuO₂, Ni(OH)₂, MnO₂), leghe (es. PtPb, PtRu), complessi (Co-ftalocianina) e materiali a base di carbonio (rGO, grafene, nanotubi di carbonio e diamanti drogati con il boro) [98], [99].

Il meccanismo della reazione avviene generalmente tramite l'adsorbimento del glucosio sulla superficie dell'elettrodo, un processo che presumibilmente coinvolge gli elettroni e gli orbitali d del substrato metallico, permettendo di formare un legame substrato-sito attivo adatto, interagendo con esso con forza di legame intermedia, così da non limitare i successivi stadi [100].

Esistono due diversi tipi di approcci che descrivono il possibile processo elettrocatalitico che avviene fra l'elettrodo e il glucosio. Il primo suggerisce che la reazione avvenga in maniera concertata: l'idrogeno emiacetalico viene strappato simultaneamente all'adsorbimento delle specie organiche. Infatti, lo stadio determinante in molti esperimenti di elettrossidazione del glucosio è ritenuto essere la rimozione dell'atomo di idrogeno [101] (figura 1.30).

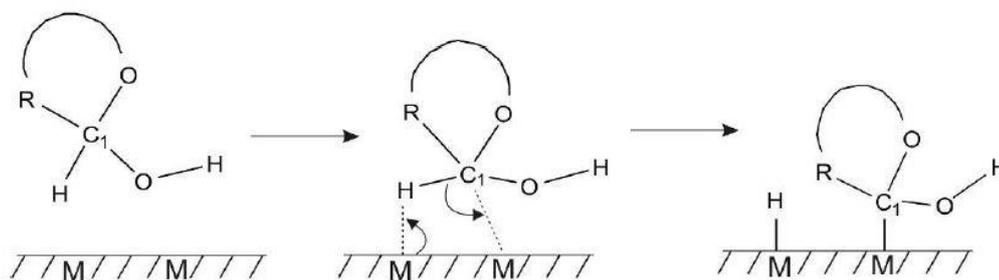


Figura 1.30: Meccanismo di adsorbimento concertato, con simultanea rimozione dell'idrogeno, proposto da Pletsher [97].

Il meccanismo proposto tuttavia, spiega solamente i fenomeni di adsorbimento in superficie, ma fallisce nel non considerare il ruolo ossidante dei radicali idrossilici.

È risultato evidente in numerose pubblicazioni che l'elettro-ossidazione del glucosio e molte altre molecole organiche coincide con l'onset di adsorbimento dell' OH_{ads} [102], [99]. Questo modello detto IHOAM (Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator) si basa su di un primo step di *premonolayer oxidation* della superficie attiva degli atomi metallici con formazione di un incipiente strato di ossidi idrati con OH_{ads} reattivi, i quali mediano l'ossidazione e aumentano la cinetica lenta delle reazioni [103].

Il *premonolayer* quindi funge da mediatore dell'ossidazione della specie adsorbita a potenziali più bassi rispetto a quelli normali [104], [99]. (figura 1.31).

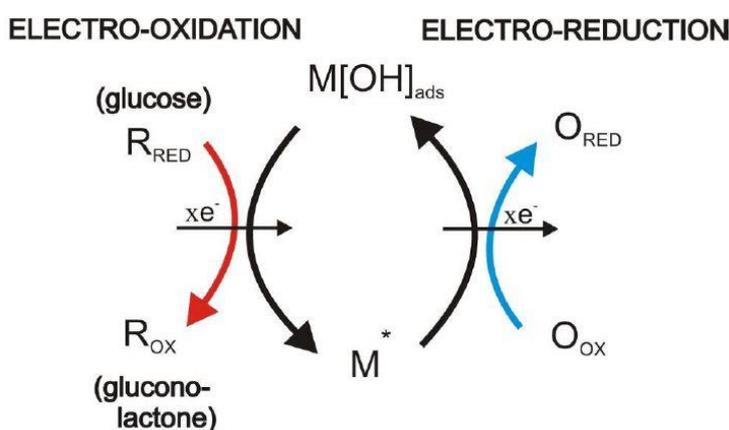


Figura 1.31: Illustrazione schematica del modello IHOAM in cui M^* è il sito metallico riducente e MOH_{ads} è il radicale idrossile adsorbito [97].

Sembra che il modello IHOAM sia alla base del meccanismo per catalizzatori come Pt, Ru, Au e Pd. Inoltre, il gruppo idrossile gioca indubbiamente un ruolo anche nell'elettrocatalisi del glucosio in elettrodi di Ni e Cu, tuttavia in questo caso il premonolayer non è formato per indurre la catalisi, ma un cambio di stato di ossidazione dell'idrossido metallico.

Si deduce quindi che la reazione è favorita in condizioni alcaline ($\text{pH} > 7$), dato che: avviene una più facile formazione di complessi MOH ed MO, principali responsabili dell'ossidazione elettrochimica del glucosio [105]; si previene la precipitazione degli acidi organici che causerebbero l'avvelenamento del catalizzatore e un abbassamento dell'efficienza del processo; viene favorita la presenza della forma β del glucosio ciclico (glucopiranosio), considerata più facilmente ossidabile rispetto all' α ; si aumenta la stabilità di elettrodi a base metallica o di ossidi metallici [36].

Di seguito viene descritto il comportamento elettrochimico di alcune fasi attive conosciute in letteratura per il loro utilizzo nel sensing del glucosio. Questi materiali sono stati studiati in questo lavoro di tesi per la sintesi di catalizzatori selettivi nell'elettro-ossidazione del glucosio ad acido gluconico e acido glucarico:

- Oro:

In figura 1.32 è illustrato un possibile percorso di reazione per la GOR, con oro come catalizzatore in ambiente basico:

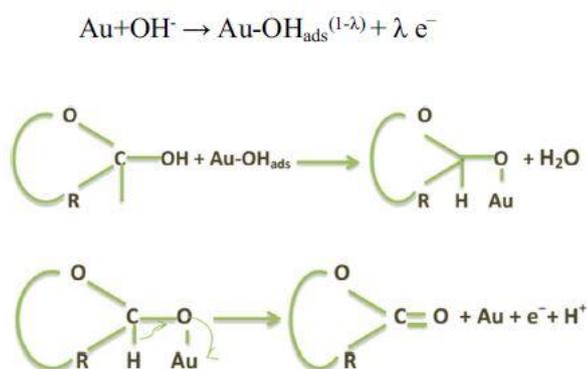


Figura 1.32: Meccanismo di reazione per la GOR in soluzione alcalina su Oro [106].

L'adsorbimento chimico del glucosio da parte dell'Au è molto debole in confronto ad altri metalli, a causa degli orbitali d già quasi pienamente occupati, proprio per questo l'Au esibisce una maggiore attività catalitica rispetto al Pt.

La componente catalitica degli elettrodi di Au è ipotizzata essere lo strato di Au-OH_{ads}, che viene a formarsi con il chemiadsorbimento degli anioni idrossido sulla superficie dell'elettrodo, un effetto che si è rivelato più pronunciato ad alti pH [99], [103].

L'attività di questo tipo di elettrodi è stata studiata anche sulla conversione di cellulosa ad acido gluconico [107]. È stato verificato che elettrodi di Au supportato su aerogel carbonioso (10nm-Au/CA) e Au/grafene hanno mostrato buoni risultati (figura 1.33):

Electrocatalyst	Yield (%)					Sum Yields
	Gluconate	Glycolate	Acetate	Oxalate	Formate	
Au/graphite	32.7	5.4	4.3	6.5	3.4	52.3
50 nm-Au/CA	46.9	7.9	6.1	10.5	8.7	80.1
Au/CA	67.8	almost no	almost no	11.5	9.6	88.9

Figura 1.33: Rese di reazione per la conversione di cellulosa su anodi a base di Au

Ultimamente, è stata valutata l'attività elettrocatalitica per il sensing del glucosio utilizzando nanoparticelle d'oro (NPs) supportate su fogli di grafite. L'attività catalitica dell'elettrocatalizzatore è stata attribuita all'effetto sinergico di grafene e Au nanoparticellare. Più precisamente, viene a formarsi una rete elettronica fra le nanoparticelle di Au direttamente integrate con il grafene. L'alta densità e la buona distribuzione delle nanoparticelle di Au sulla superficie di grafene sembrano indurre la formazione di più siti attivi per la reazione redox [108].

- Nickel:

Gli elettrodi di Nickel sono stati studiati molto come catalizzatori per l'ossidazione di molecole organiche in ambiente basico. Studi effettuati hanno dimostrato che la specie cataliticamente attiva è l'ossi-idrossido di Ni(III), il partner ossidato della coppia redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ [109], [110], [111]. Questo viene prodotto da un cambiamento dello stato di ossidazione del Ni sulla superficie dell'elettrodo come mostrato dall'equazione 1.20:



Immergendo un elettrodo di Ni, o di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ elettrodepositato in un elettrolita alcalino, si vanno a formare due specie cristallografiche: la forma idratata, l' α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e quella anidra, il β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [112], [113]. Fra le due specie cristalline, quella più stabile è la β , che risulta essere anche quella cataliticamente attiva [114], [115].

Durante la deposizione di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ le due specie α e β non sono presenti in quantità stechiometriche. Cicli di variazione del potenziale del Ni in ambiente basico portano ad invecchiamento dell'elettrodo, caratterizzato dallo spostamento dei potenziali verso valori più anodici e ad un arricchimento dello strato di β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [116], [117].

L'ossidazione di tutte le molecole organiche all'elettrodo di Ni avvengono immediatamente dopo la formazione delle specie di Ni(III) a formare intermedi radicalici [112], che a turno reagiscono con i radicali idrossilici attivi nella superficie del NiOOH, secondo la figura 1.34:

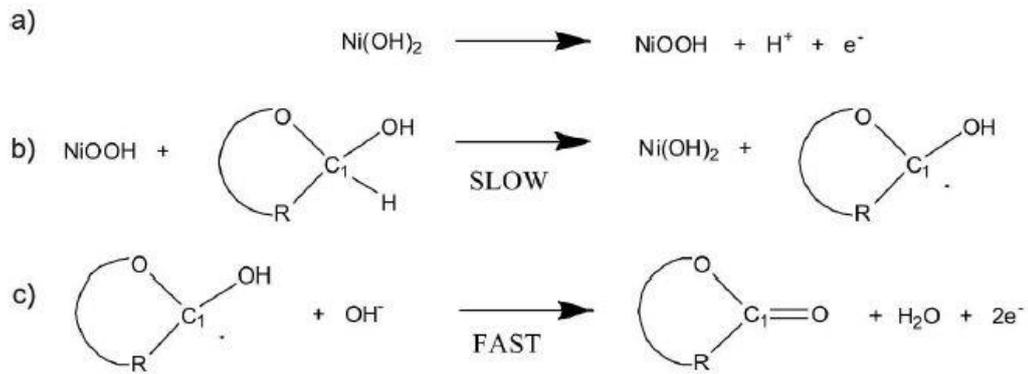


Figura 1.34: Meccanismo suggerito per l'ossidazione del glucosio usando un elettrodo di Ni(OH)_2 in soluzione alcalina [97].

Il prodotto di reazione per questa reazione è ancora una volta identificato come il gluconolattone, che viene successivamente idrolizzato ad acido gluconico. L'ossidazione sembra avvenire nel bulk dell'elettrolita e non solo limitata all'interfaccia elettrodo-elettrolita [118].

Elettrodi di Ni non sono riportati in letteratura per essere attivi alla reazione a pH neutro o acido, ma è in ambiente basico che riportano le massime densità di corrente per la GOR [97].

- Composti tipo-Idrotalcite di Ni/Al

Questi composti fanno parte della famiglia delle argille anioniche. Sono composti con struttura tipo idrotalcite (HT): $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, in cui A rappresenta un anione intercalato, x è il rapporto molare $[\text{M(III)} / (\text{M(II)} + \text{M(III)})]$ e m è il numero di molecole d'acqua intercalate insieme agli anioni (figura 1.35).

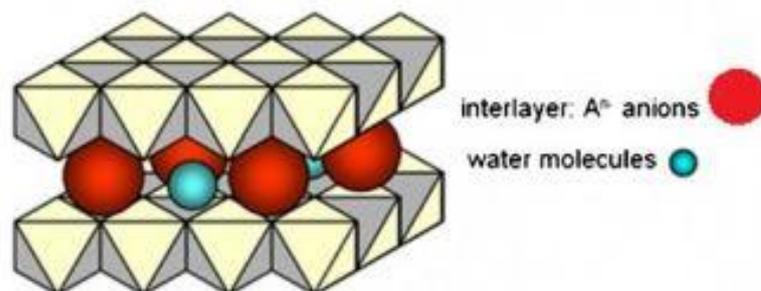


Figura 1.35: Struttura dell'idrotalcite

Una delle proprietà peculiari dei composti tipo idrotalcite è la facilità di scambiare anioni negli interstrati ed è per questo motivo che vengono impiegati anche nei “Chemically Modified Electrodes” (CME) e permettono sia la rilevabilità di tracce di analiti che il loro impiego in elettroanalisi. Tuttavia, solo una piccola frazione (2-20%) delle specie incorporate nel film di argilla risulta elettroattiva. Questo è stato attribuito al fatto che, essendo fortemente adsorbite all'interno dell'LDH a più livelli della struttura, le specie intercalate hanno scarsa mobilità al suo interno.

L'attività elettrochimica è stata migliorata con la sintesi di LDH a base di Ni/Al. Nel 1999, Tonelli et. al hanno sintetizzato elettrodi modificati tipo Ni/Al-LDH per l'ossidazione elettrocatalitica di metanolo ed etanolo in soluzioni fortemente alcaline sfruttando la presenza dei cationi Ni [119].

Elettrocatalizzatori a base di rGO e LDH di Ni/Al sono stati recentemente studiati come valida opzione per il sensing del glucosio [120].

- Rame:

Gli elettrocatalizzatori di Cu mostrano un comportamento simile a quello visto per il Ni, anche loro infatti catalizzano l'ossidazione attraverso la riduzione di centri M(III) a specie M(II) (dove M = Cu), tuttavia, un distinto processo di superficie che coinvolga la coppia redox Cu(II)/Cu(III) non è chiaramente evidente come nel caso del Ni. Fleishmann et al. [121] suggeriscono che la transizione Cu (II/III) avviene a potenziali di 0,65 V vs SCE in una soluzione 0,1 M di KOH, troppo vicina all'evoluzione dell'ossigeno (OER) per essere studiata in dettaglio.

La possibilità della completa ossidazione del glucosio a CO₂ all'elettrodo di rame è giustificata, in maniera simile a quanto avviene per il Ni, dall'alta densità di corrente che viene osservata rispetto ad elettrodi di Pt ed Au [97].

- Elettrodi a base di grafene e ossido di grafene

I fogli di grafene sono le componenti strutturali base della grafite, dei nanotubi di carbonio, del fullerene e delle nanofibre di carbonio. Sono strati 2D planari, dello spessore di singoli atomi di carbonio sp². Il grafene è un composto considerato unico per le sue proprietà di semiconduttore, con alte conducibilità paragonabili a quelle dei

metalli, una proprietà ancora sconosciuta per film di questo spessore. Questa proprietà rende i materiali a base di grafene, come il grafene ossido, utilizzabili per migliorare le proprietà conduttive di altri materiali, ed è per questo che vengono utilizzati come precursore di elettrocatalizzatori per il sensing di glucosio [120].

Il grafene ossido (GO) è un importante derivato del grafene, ottenuto dall'ossidazione della grafite e successiva esfoliazione tramite ultrasuoni o utilizzo di particolari solventi (DMF, THF ecc..) [122], che presenta grosse quantità di gruppi funzionali, ossidrilici ed epossidici nel suo piano basale e gruppi carbonilici e carbossilici nei suoi bordi.

La grande quantità di gruppi funzionali contenenti atomi di ossigeno sulla sua superficie ha permesso in passato al GO di essere utilizzato come catalizzatore per ossidare composti come alcoli e tioli. [123].

Dal GO tramite elettrodeposizione (processo di deposizione spiegato nei paragrafi successivi) su supporti metallici possono essere ottenuti uno o più strati di rGO (grafene ossido ridotto), il quale presenta un tenore di ossigeno più basso rispetto al GO e un parziale ripristino della struttura aromatica (figura 1.36), di conseguenza ha proprietà conduttive più simili al grafene. Una volta depositato su di un substrato, su di esso possono essere depositate particelle metalliche o di ossidi/idrossidi metallici utili poi per scopi catalitici o di detenzione di analiti [124], [125].

È possibile ottenere elettrodi di grafene ossido ridotto (rGO) elettrochimicamente a partire da dispersioni acquose di grafene ossido (GO), applicando potenziali catodici tali da ridurre il GO in soluzione a rGO sulla superficie del supporto [126].

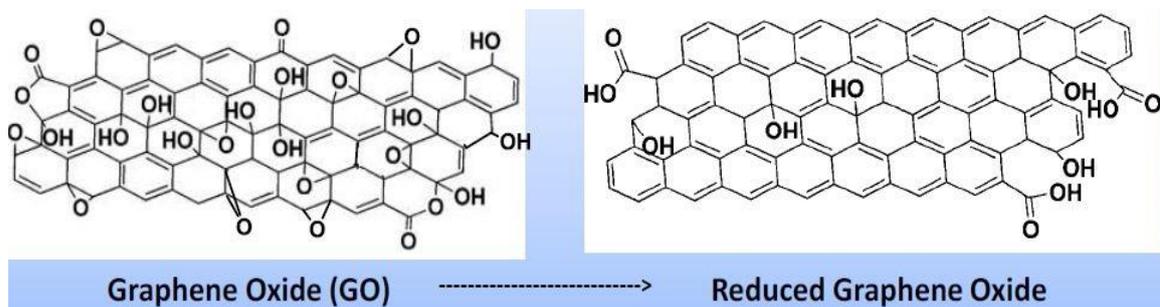


Figura 1.36: Esempio di strutture chimiche di GO ed rGO

1.6.4. Elettro-ossidazione selettiva del glucosio ad acido gluconico e acido glucarico

L' avanzamento nella ricerca riguardo lo sviluppo di biosensori per il sensing del glucosio, che basano il loro funzionamento sulla reazione di elettro-ossidazione del glucosio a δ -gluconolattone (estere ciclico dell'acido gluconico), ha permesso l'avvio di studi che sfruttano questo processo per poter ricavare in maniera selettiva molecole ad alto valore aggiunto quali acido gluconico e acido glucarico.

Mentre nel sensing l'obiettivo è quello di ottenere un'ossidazione selettiva del glucosio nel sangue, rispetto ad altri interferenti presenti come acido ascorbico, acido urico, dopamina, cisteina ecc., valutando caratteristiche quali sensibilità, limite di detenzione e densità di potenza prodotta, ma senza dare troppa importanza ai prodotti di reazione, l'elettro-ossidazione catalitica ha come scopo ottenere acido gluconico ed acido glucarico da glucosio in maniera selettiva, nelle condizioni di reazione utilizzate.

L'ossidazione elettrocatalitica di glucosio ad acido gluconico e acido glucarico mostra alcuni vantaggi rispetto ai processi di catalisi classica. Innanzitutto, permette di non dover utilizzare ossidanti chimici quali ad esempio HNO_3 (corrosivo, tossico e difficilmente smaltibile). In secondo luogo, è possibile realizzare la reazione in condizioni più blande, lavorando a temperatura e pressione ambiente, a differenza dei processi termochimici che richiedono l'utilizzo di O_2 ad alte pressioni e alte temperature. Inoltre, come fonte di ossigeno viene utilizzata acqua che, per la sua grande disponibilità e l'assenza di tossicità, è considerata il solvente *green* per eccellenza. In realtà, affinché il processo possa essere considerato veramente sostenibile l'energia elettrica utilizzata dovrebbe essere ricavata da fonti rinnovabili.

L'elettro-ossidazione del glucosio tuttavia, si è rivelata una reazione molto complessa da studiare a causa delle numerose reazioni parassite e/o in competizione con essa (figura 1.37), che portano alla formazione di molteplici sottoprodotti, alcuni dei quali possono causare l'avvelenamento del catalizzatore.

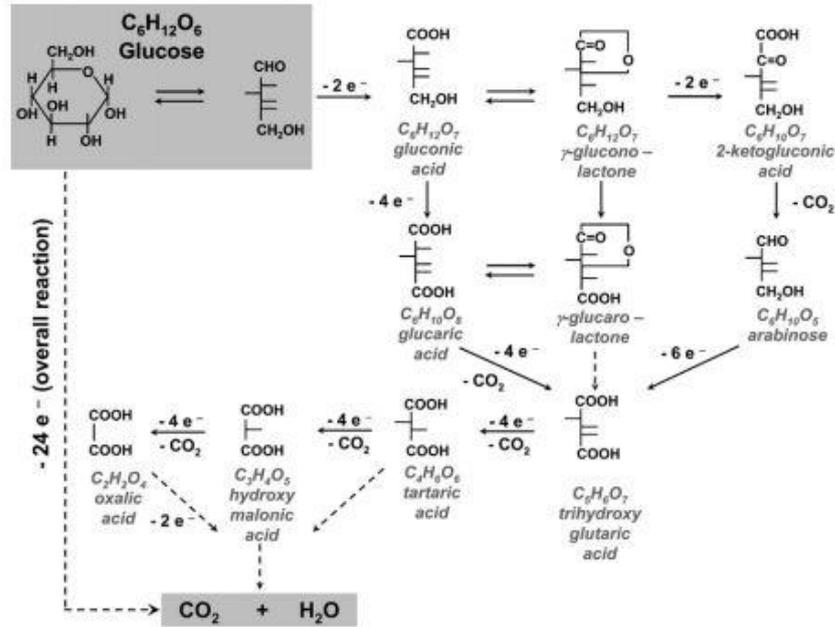


Figura 1.37: Possibili percorsi di reazione per l'ossidazione del glucosio [127]

In una GOR completa, per ogni molecola di glucosio ossidata, vengono rilasciati 24 elettroni ($\Delta G^\circ = -2780 \text{ kJ mol}^{-1}$), secondo la seguente reazione globale (equazione 1.13):



L'ossidazione selettiva ad acido gluconico invece coinvolge solo 2 elettroni con $\Delta G^\circ = -2.51 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (equazioni 1.14 – 1.16):

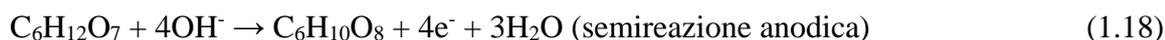


Il potenziale di riduzione delle specie può variare in base all'elettrodo di lavoro e alle condizioni di pH e temperatura usate. Ad esempio, per elettrodi di Cu il potenziale a cui avviene l'ossidazione del glucosio è in genere considerato tra 0,5 e 0,6 V vs Ag/AgCl [128].

Rao e Drake riportarono che impiegando elettrodi di Pt, l'acido gluconico era il solo prodotto di reazione riscontrato. In successive ricerche Ernst et al. hanno identificato il glucono-lattone come il prodotto che si forma nell'intervallo di potenziale di 300-400 mV

vs RHE (elettrodo di idrogeno reversibile) e che a sua volta subisce idrolisi per formare acido gluconico, il quale in parte rimane adsorbito sulla superficie del catalizzatore di Pt, sfavorendo reazioni di ossidazione successive [129], [130], [131].

Lo schema di reazione per l'ossidazione di acido gluconico ad acido glucarico è mostrato dalle equazioni 1.17, 1.18, 1.19.



In seguito, sono stati riportati studi su elettrodi di Au che hanno portato all'identificazione di CO_2 come uno dei prodotti ottenuti all'interno dei potenziali di ossidazione dell'oro [132]. Successivi sviluppi hanno evidenziato la formazione di acido gluconico a prodotti derivati da ulteriori ossidazioni del glucosio o sua degradazione [133].

Recentemente, visti i buoni risultati ottenuti dall'ossidazione elettrocatalitica di acque reflue utilizzando come anodo TiO_2/C e dall'ossidazione di propano a dare propanolo tramite un reattore elettrocatalitico tubolare e poroso di MnO_2/Ti , si è tentato di realizzare la GOR in maniera selettiva mediante l'ausilio di un elettrodo poroso di MnO_2/Ti , in un sistema in flusso a pH neutro [134]. Ne è emersa una selettività totale di GO e GA superiore al 90%. [134].

Un altro processo che ha ottenuto buoni risultati impiega un catalizzatore omogeneo (TEMPO), in una soluzione acquosa di NaBr, utilizzando un anodo di grafite ed un catodo in acciaio inossidabile [135]. Sono state ottenute rese in GA fino all'85%, tuttavia, l'alto costo e la difficoltà nel riciclare il catalizzatore ha ostacolato la sua applicazione industriale [136].

Momentaneamente questi sono gli unici studi su processi elettrochimici che hanno ottenuto valori di selettività in acido glucarico ed acido gluconico degni di nota.

1.6.5. Sintesi di elettrocatalizzatori ad elevata area superficiale

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

- Incrementare il numero di siti attivi presenti sull'elettrodo, aumentando la quantità di fase attiva o modificando la struttura del catalizzatore.
- Implementare l'attività intrinseca dei singoli siti attivi.

Per l'elettrocatalisi risulta più concreta la prima opzione, in quanto è possibile disporre di diverse strutture dell'elettrodo metallico passando da sistemi 2D a quelli 3D.

Le schiume metalliche a cella aperta possono essere usate direttamente come catalizzatori o come substrati 3D su cui depositare fasi attive catalitiche. Paragonate ad altri supporti 2D metallici presentano alcuni vantaggi correlati alla loro struttura macroporosa: risultano leggere, possiedono un'elevata area superficiale specifica e quindi più siti attivi e permettono una migliore diffusione di gas, dei liquidi e degli elettroliti oltre che un migliore scambio termico. Inoltre, la sua struttura 3D conduttiva e continua fornisce resistenza meccanica e percorsi di trasferimento elettronico più veloci, che si riflettono sui valori di intensità di corrente generalmente più alti.

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.

Tra i principali materiali macroporosi 3D commerciali si ritrovano schiume di Ni, FeNi, Cu, carbonio e grafene, impiegate per applicazioni elettrocatalitiche come HER (riduzione dell'acqua), OER (ossidazione dell'acqua) e ORR (ossidazione di ossigeno) e ossidazione di metanolo (MOR) [90]

Generalmente (come nel nostro caso), la procedura che viene attuata per lo sviluppo di elettrocatalizzatori ad area superficiale aumentata, passa attraverso lo sviluppo e la valutazione dell'attività catalitica di specifiche fasi attive elettrodepositate o non, in sistemi 2D. Una volta verificata l'efficienza della fase elettroattiva in substrati 2D, gli step successivi sono lo sviluppo e l'analisi della stessa su substrati 3D macroporosi.

1.6.6. Metodi di deposizione

In elettrocatalisi vengono generalmente impiegati materiali che fungono sia da elettrodi che da catalizzatori per la reazione di interesse. Questi materiali possono essere utilizzati sia come elettrodi bulk, nei quali il supporto e la fase attiva hanno la stessa composizione (e.g. Cu, Ni, leghe metalliche, carbone attivo ecc.) che come elettrodi composti da un supporto di un materiale specifico e fase attiva differente.

Nelle prove effettuate sono state impiegate entrambe le tipologie descritte.

I metodi comunemente usati per fare aderire la fase attiva al supporto sono tecniche di deposizione chimica, spontanea o elettrochimica. Per deposizione si intende il processo di applicazione di un film sottile o di particelle di dimensioni più o meno ridotte su di un supporto.

L'efficienza dei catalizzatori strutturati dipenderà non solo dalle proprietà dei materiali depositati (quantità, composizione, dimensione e dispersione delle specie attive, caratteristiche tessiturali), ma anche dall'adesione dello strato di rivestimento sulla superficie del supporto [90].

Alcuni esempi per la deposizione di metalli o ossidi di metalli su di un substrato sono:

- Chemical vapor deposition: è una tecnica utilizzata per la formazione di film ultrasottili metallici attraverso la reazione tra i precursori della fase attiva da depositare, in genere idruri o cloruri dei metalli di interesse, in fase gas direttamente sulla superficie [137].
- Spostamento galvanico (galvanic displacement): è una reazione a singolo stadio nella quale si verifica la riduzione degli ioni metallici in soluzione e la loro deposizione sul substrato, che viene a sua volta ossidato [138].
- Elettrodeposizione: è un processo elettrochimico che utilizza la corrente per ridurre il metallo presente in soluzione come catione, permettendo la sua deposizione sopra ad un elettrodo.

Tra questi, l'elettrodeposizione rappresenta un metodo di sintesi di facile applicazione in fase acquosa ed economico, per questo è stato utilizzato per la preparazione degli elettrocatalizzatori in questo lavoro.

La deposizione elettrochimica è una via facile per rivestire in un unico step e a temperatura ambiente, supporti elettricamente conduttivi con particelle metalliche, idrossidi e ossidi o una combinazione di essi, come ad esempio Ni, Au, Co, Ag, Fe ecc..

che può quindi essere sfruttata per produrre catalizzatori strutturati [139], [140], [141], [142]. Generalmente l'adesione inizia con la formazione di germi di nucleazione singoli sull'elettrodo di lavoro, che aggregandosi vanno a formare uno strato continuo e disperso [140].

La morfologia e lo spessore dello strato di materiale depositato variano in base a vari fattori come: tempo di applicazione dell'impulso, concentrazione della specie elettroattiva, potenziale applicato, materiale usato come supporto, temperatura della soluzione, agitazione della soluzione e purezza dell'elettrolita. Data l'enorme quantità dei fattori in gioco, il controllo delle dimensioni e della distribuzione delle particelle depositate non è semplice.

Da recenti studi che confrontano le prestazioni di sistemi 2D (lastrine metalliche) con sistemi 3D (schiume metalliche) è emerso che la resistenza al trasferimento elettronico offerta da catalizzatori preparati su diversi supporti, ma a partire dello stesso materiale, è più o meno la stessa, tuttavia, le bolle di H₂ che vengono a formarsi al catodo durante l'elettrodeposizione tendono ad accumularsi maggiormente su supporti planari [143], portando più facilmente al distacco della fase depositata. Invece l'utilizzo di substrati macroporosi, facilita la dispersione delle bolle nella soluzione, senza provocare il loro accumulo sulla superficie dell'elettrodo [144], ciò consente una migliore deposizione della fase attiva.

Per la deposizione di particelle metalliche è necessario che il potenziale applicato e che il tipo di soluzione vengano scelti in modo che la riduzione elettrochimica diretta dei precursori metallici risulti efficiente e selettiva (equazione 1.21):



con e^{-} dipendente dal tipo di metallo considerato

Per far depositare ossidi ed idrossidi viene invece utilizzata l'elettrodeposizione mediata da mezzo basico, grazie alla quale, in seguito a particolari reazioni elettrochimiche (figura 1.38), viene a verificarsi un aumento del pH all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita, che provoca la precipitazione chimica dei cationi in soluzione direttamente sulla superficie dell'elettrodo come ossidi ed idrossidi. Con questa tecnica è possibile depositare ossidi e idrossidi di metalli come Ni, Al, Fe, Co, Cr, Mg, Rh ecc.. [145], [146].

Reaction	Potential E° (V)
1) $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.934
2) $\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.010
3) $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.360
4) $\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 10\text{OH}^-$	-0.120
5) $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.000
6) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
7) $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
8) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
9) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
10) $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
11) $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.878
12) $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401

Figura 1.38: Reazioni di riduzione elettrochimica di Nitrati, H₂O e O₂ coinvolte nei processi di elettrodeposizione di ossidi ed idrossidi di metalli. [146]

L'elettrodeposizione di idrossidi è stata originariamente sviluppata per la sintesi di elettrodi piccoli e di forma semplice di Ni(OH)₂ ed è stata successivamente estesa alla deposizione di composti più complessi come le già citate idrotalciti (HT) [120] (figura 1.39).

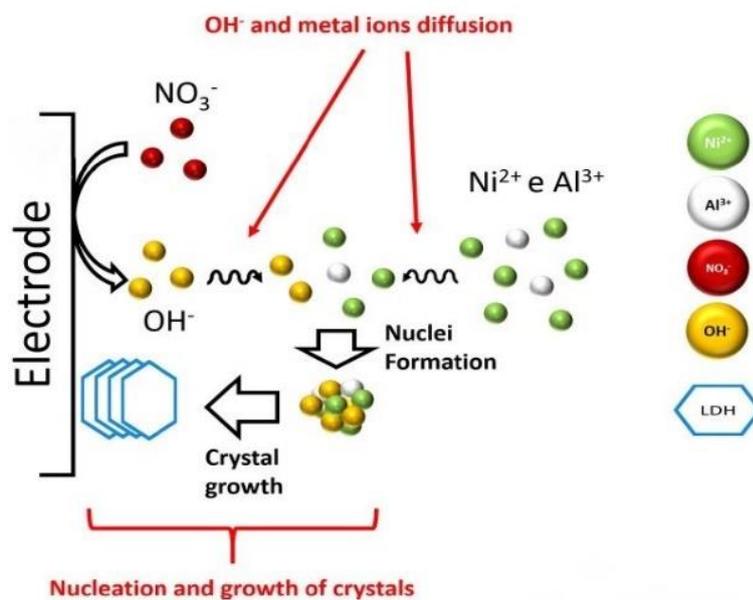


Figura 1.39: Illustrazione del processo di elettrodeposizione di idrotalciti [120]

2. Parte sperimentale

2.1. Materiali e reagenti usati

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	Sigma-Aldrich
Glucosio	Solido bianco	180,156	99	Alpha-Aesar
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Solido verde	290,81	99,8	Alpha-Aesar
HAuCl ₄ *xH ₂ O	Solido giallo/arancione	339,79	99,8	Sigma-Aldrich
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Solido bianco	212,996	98	Sigma-Aldrich
Grafene ossido	Dispersione acquosa	-	>95	Graphenea
Schiuma metallica di Cu	Solido macroporoso	-	-	Alantum
Schiuma metallica di Ni	Solido macroporoso	-	-	Alantum
Lastrina metallica di Cu	Solido metallico	-	-	Sigma Aldrich
Lastrina metallica di Ni	Solido metallico	-	-	Alfa Aesar
HCl	Soluzione acquosa	36,46	-	Sigma-Aldrich
2-propanolo	Liquido	60,09	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. Preparazione degli elettrocatalizzatori

I catalizzatori utilizzati per le prove elettrochimiche sono basati su lastrine metalliche 2D di rame o nickel e schiume metalliche 3D a cella aperta degli stessi materiali. Questi supporti sono stati testati tal quali, inoltre su alcune lastrine di rame sono state elettrodepositate diverse fasi attive quali grafene ossido, Au, Ni o idrotalcite di Ni/Al.

Il supporto 2D è stato ottenuto da fogli di Cu o Ni di 100 mm x 100 mm x 0,25 mm contenenti dal 99,5 al 99,8 % di metallo, dal quale sono state tagliate lastrine di 10 mm x 15 mm. Queste vengono fissate ad una bacchetta di vetro mediante un contatto di rame (o platino per il Nickel), a cui vengono assicurate tramite l'applicazione di alcuni strati di teflon e di uno strato di parafilm, affinché risultino stabili ed immobili e i contatti non siano esposti alla soluzione. La parte esposta ha dimensioni di 10 mm x 10 mm. Prima della deposizione della fase attiva, le lastrine di rame sono state graffiate con carta vetrata P1200, al fine di migliorare la deposizione del materiale.

Il supporto utilizzato per le schiume è ottenuto da fogli macroporosi di rame o nickel di 300 mm x 200 mm x 1.6 mm con dimensioni di cella di 450 μm , dal quale sono state ricavate schiume di 10 mm x 10 mm. Queste vengono fissate ad una bacchetta di vetro mediante dei contatti di rame (o platino per il Nickel), attraverso i quali verranno collegate allo strumento tramite dei morsetti.

Prima di effettuare qualsiasi operazione, i supporti vengono pretrattati attraverso un lavaggio con acqua UPP ed isopropanolo per 1 minuto circa, per eliminare possibili contaminanti presenti sulla superficie, successivamente avviene un lavaggio in HCl 1M per 5 minuti, allo scopo di eliminare ossidi superficiali. Infine, si risciacqua con abbondante acqua per eliminare le tracce di acido.

A questo punto il supporto è pronto per la deposizione della fase attiva e/o per le prove elettrochimiche.

2.2.1. Elettrodeposizione della fase attiva

Le elettrodeposizioni sono state condotte in una cella a singolo comparto di teflon con tre elettrodi, collegati ad un potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT12. L'elettrodo di lavoro (working electrode o WE) può essere, in base ai casi, la lastrina o la schiuma, l'elettrodo di riferimento (Reference Electrode o RE) un calomelano saturo

(SCE) e il controelettrodo (counter electrode o CE) un filo di Pt posizionato attorno all'elettrodo di lavoro. Le diverse elettrosintesi sono state effettuate nei seguenti modi:

- Per depositare rGO su Cu sono stati usati 25 mL di una dispersione acquosa di grafene ossido allo 0,4% p/p (4000ppm) ed è stato applicato un potenziale di -0,9 V tra il catodo, costituito dalla lastrina di Cu e l'elettrodo di riferimento (SCE), per 100 secondi;
- Per l'elettrodeposizione di Au sulla lastrina di rGO/Cu è stata utilizzata una soluzione acquosa di HAuCl_4 (0,05M) applicando un potenziale di -0,9 V vs SCE per 25 secondi;
- Per depositare Ni su Cu o su rGO/Cu, sono stati utilizzati 25 ml di soluzione acquosa di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,06M) applicando un potenziale catodico di -0,9 V vs SCE per 100 secondi.
- Per depositare idrotalciti di Ni/Al su Cu, sono stati utilizzati 25 ml di soluzione acquosa di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a concentrazione totale 0,06M, con rapporto molare Ni/Al = 3/1, applicando un potenziale catodico di -0,9 V vs SCE per 100 secondi.

Ogni elettrodeposizione è stata effettuata sotto agitazione di 500 rpm. Terminata la sintesi le lastre sono state lavate delicatamente in acqua UPP.

2.3. Caratterizzazione dei catalizzatori

2.3.1. Analisi SEM-EDS

Per studiare la morfologia dei nostri campioni sono state effettuate delle analisi SEM (Scanning Electron Microscope), mentre per determinare la composizione della superficie è stata effettuata un'analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Il microscopio elettronico SEM è un dispositivo che permette di esaminare una porzione superficiale di un campione ad alti ingrandimenti e, dato che sfrutta come mezzo per generare l'immagine un fascio di elettroni, consente di raggiungere profondità di campo e risoluzioni maggiori in confronto ai normali microscopi ottici.

Allo stesso tempo, l'EDS può essere sfruttato per ottenere risultati elementari semi-quantitativi su aree specifiche della superficie in analisi.

In generale la scansione viene condotta in una camera ad alto vuoto, alloggiata nella parte inferiore della colonna SEM. Nella parte superiore della colonna, tramite un filamento di tungsteno elettricamente riscaldato, viene prodotto un fascio di elettroni detti

primari, che tramite un gruppo di lenti elettromagnetiche viene focalizzato e diretto nell'area desiderata del campione. Una volta che il fascio colpisce il campione, una parte degli elettroni viene riflessa, mentre un'altra parte diffusa o assorbita. L'interazione fascio di elettroni-superficie del campione si traduce in 3 tipi di fenomeni, ciascuno tradotto in segnale elettrico tramite opportuni rivelatori:

- Emissione di elettroni secondari, dovuta a cessione di energia da parte degli elettroni primari. Il rivelatore, tramite un sistema di trasduttori, converte gli elettroni riflessi dalla superficie del campione in un'immagine 3D altamente dettagliata. 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 tra la diversa tonalità del colore grigio mette in risalto la profondità dell'immagine.
- Formazione di elettroni a più alta energia (50 eV), detti elettroni retrodiffusi, che derivano dalla riflessione e dalla diffusione del fascio elettronico incidente. Non tutti gli elettroni appartenenti a questa categoria possiedono la stessa energia, infatti essa dipende dalle proprietà della superficie in cui il campione viene colpito.

Generalmente, atomi più pesanti manifestano intensità maggiori, dato che riescono a riflettere gli elettroni primari in maniera più marcata rispetto ad atomi leggeri. Questo si traduce in tonalità di grigio differenti, in cui campioni composti da atomi più pesanti (es. argento, oro) danno grigi più o meno chiari, mentre superfici caratterizzate da atomi più leggeri danno un grigio scuro (es. rame, nickel, ferro ecc.), fino a nero quando non avviene alcuna riflessione.

- Emissione di raggi X: gli elettroni appartenenti ai gusci elettronici più interni vengono eccitati dal bombardamento del fascio elettronico incidente e strappati all'attrazione del nucleo. Ne risulta che, per ripristinare la condizione di equilibrio, gli elettroni più esterni si spostano a coprire tale lacuna. Questo decadimento produce un'energia in eccesso, che viene smaltita con la propagazione verso l'esterno di raggi X, caratteristici per ogni elemento. Con l'analisi EDS si possono sfruttare queste radiazioni per ricavare informazioni sulla composizione del microvolume in oggetto [147].

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. Spettroscopia Raman

Quando viene fatta incidere una radiazione monocromatica su una superficie, una parte di essa viene assorbita, una parte riflessa ed infine una piccola parte viene diffusa.

Quest'ultima, in parte viene diffusa con un meccanismo di collisione elastica, cioè senza variazione di energia (Rayleigh scattering), mantenendo la stessa frequenza di impatto.

La rimanente frazione invece, per collisione anelastica viene diffusa con variazione nell'energia e quindi anche di frequenza (Raman scattering). Questo fenomeno è dovuto alla variazione di polarizzabilità (capacità di creare un dipolo momentaneo) degli atomi che compongono il campione, indotta dalle transizioni vibrazionali causate da una radiazione laser (nel campo del visibile) incidente.

Se una vibrazione può provocare variazioni periodiche di polarizzabilità (ad esempio espandendo o contraendo la nube elettronica), allora la radiazione diffusa può contenere la frequenza di questa vibrazione sovrapposta (+ o -) a quella dell'onda incidente.

Sia nelle interazioni elastiche che in quelle anelastiche, si può immaginare che le molecole colpite passino da uno stato energetico virtuale $h\nu_0$ da cui decadono emettendo fotoni.

L'interazione anelastica può evolvere in due percorsi distinti:

- La molecola decade ad uno stato energetico vibrazionale eccitato emettendo un fotone di energia inferiore a quella dell'incidente (spostamento Stokes, verso il rosso);
- La molecola, già presente in uno stato vibrazionale eccitato, decade dallo stato virtuale allo stato fondamentale, emettendo un fotone di energia maggiore di quello incidente (spostamento anti-Stokes, verso il blu).

Ma dato che a temperatura ambiente il livello vibrazionale più popolato è quello fondamentale, gli spostamenti anti-Stokes risultano meno frequenti di quelli Stokes.

Ciò che viene misurato in fin dei conti è quindi la differenza tra la frequenza della radiazione incidente e la radiazione diffusa.

L'analisi Raman rientra nella categoria delle spettroscopie vibrazionali, proprio come per la spettroscopia infrarossa (IR), fornendo risultati simili (in termini di frequenza registrata), ma tuttavia ottenuti in modo completamente differente, e basati su meccanismi e regole di selezione diverse. Perciò, queste due tecniche possono essere usate in maniera complementare [148].

Lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo a ingrandimento 50x nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Viene utilizzato un laser verde (Ar^+ 514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra 4000 e 100 cm^{-1} , per l'analisi delle lastre con rGO e Ni elettrodepositati e tra i 2000 e i 100 cm^{-1} per le lastre e le schiume nude, con 4 accumuli e tempo di acquisizione di 10 secondi.

2.3.3. Riflettanza totale attenuata (ATR)

L'ATR (attenuated total reflectance, figura 2.1) è una particolare tecnica usata assieme alla spettroscopia IR per analisi non distruttive di campioni sia solidi che liquidi senza il bisogno di preparazioni specifiche del campione.

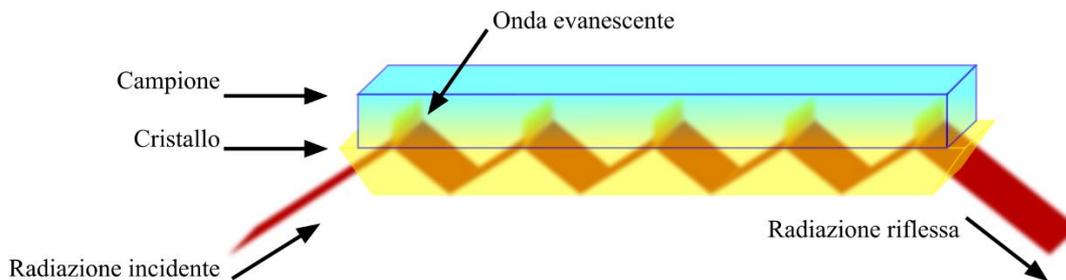


Figura 2.1: Illustrazione del processo di attenuazione dell'onda riflessa che viene sfruttato dalla tecnica ATR

L'ATR sfrutta il fenomeno dell'onda evanescente: il raggio IR emesso dalla sorgente laser, prima di giungere al campione, attraversa una guida d'onda, che è composta da un solido cristallino ad alto indice di rifrazione (cristallo ATR) ed è posta a stretto contatto con il campione. Quando l'angolo di incidenza dell'onda è maggiore dell'angolo critico, avviene il fenomeno noto come *riflessione totale*. Nonostante il verificarsi di questa condizione, una piccola parte della radiazione penetra nella guaina e viene trasmessa al campione (onda evanescente), in modo da causare l'attenuazione dell'onda IR [149].

Questo fenomeno si basa sul fatto che, secondo la condizione di continuità, un campo elettromagnetico non può sparire istantaneamente, ma decade esponenzialmente interagendo con il mezzo circostante: così l'onda evanescente interagisce con il mezzo che si trova a contatto con la superficie di quello dove si ha la riflessione totale interna.

Se il mezzo assorbe luce nell'intervallo di lunghezza d'onda che si intende propagare, la luce che viaggia all'interno del cristallo viene attenuata e all'uscita si ottiene lo spettro del campione sovrastante. La misura della quantità di campione analizzata è data dalla profondità di penetrazione effettiva (d_p) dell'onda evanescente (equazione 2.1).

$$d_p = \lambda_c / [2\pi * (\sin^2\theta - (n_s - n_c)^2)^{1/2}] \quad (2.1)$$

Dove λ_c è lunghezza d'onda della radiazione nel cristallo, θ è l'angolo di incidenza, n_s è l'indice di rifrazione del solido, n_c è l'indice di rifrazione del campione; affinché si verifichi riflessione totale e quindi il fenomeno dell'onda evanescente è necessario che $n_c > n_s$.

Generalmente questa tecnica viene usata quando non si dispone di campioni facilmente polverizzabili.

Inoltre, più sono vicini gli indici di rifrazione del cristallo e del campione, più l'onda evanescente penetra in profondità, da cui si avrà maggiore attenuazione del raggio e maggiore contrasto nello spettro; vi possono essere regioni spettrali dove $n_c < n_s$, in questo caso non si ha riflessione totale e lo spettro risulterà distorto [150].

Le analisi ATR in questo lavoro sono state registrate con uno strumento Alpha Brucker, con software OPUS. Le misure sono state condotte tra 4000 cm^{-1} a 360 cm^{-1} con una risoluzione spettrale di 2 cm^{-1} operando con cristallo di diamante; il background viene registrato senza campione e sottratto automaticamente dallo spettro. Il rapporto segnale/rumore viene incrementato registrando 20 accumuli per ogni misura, sia per i campioni che per il background.

2.4. Studio elettrochimico dei catalizzatori

Le prove catalitiche sono state condotte in una cella elettrochimica di vetro a tre comparti separati da due setti porosi di vetro (figura 2.2). Nel compartimento centrale, sono inseriti l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento 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 dalle schiume o dalle lastrine in questione, sulle quali avviene la reazione d'interesse. L'elettrodo di riferimento possiede un potenziale elettrodo stabile e ben noto, quindi è usato come guida per la misurazione dei potenziali nella cella elettrochimica. Essendo un elettrodo al calomelano con KCl saturo il potenziale redox è +0,2444 V vs. SHE a 25 °C. Il contro elettrodo (detto anche elettrodo ausiliario) viene invece utilizzato per garantire il flusso di corrente all'interno della cella elettrochimica e solitamente non partecipa alla reazione. La cella è stata collegata ad un potenziostato/galvanostato, Metrohm Autolab PGSTAT12, che controlla accuratamente il potenziale che si instaura tra il contro elettrodo (CE) e l'elettrodo di lavoro (WE) in modo che la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) sia ben definita e corrisponda al valore scelto.

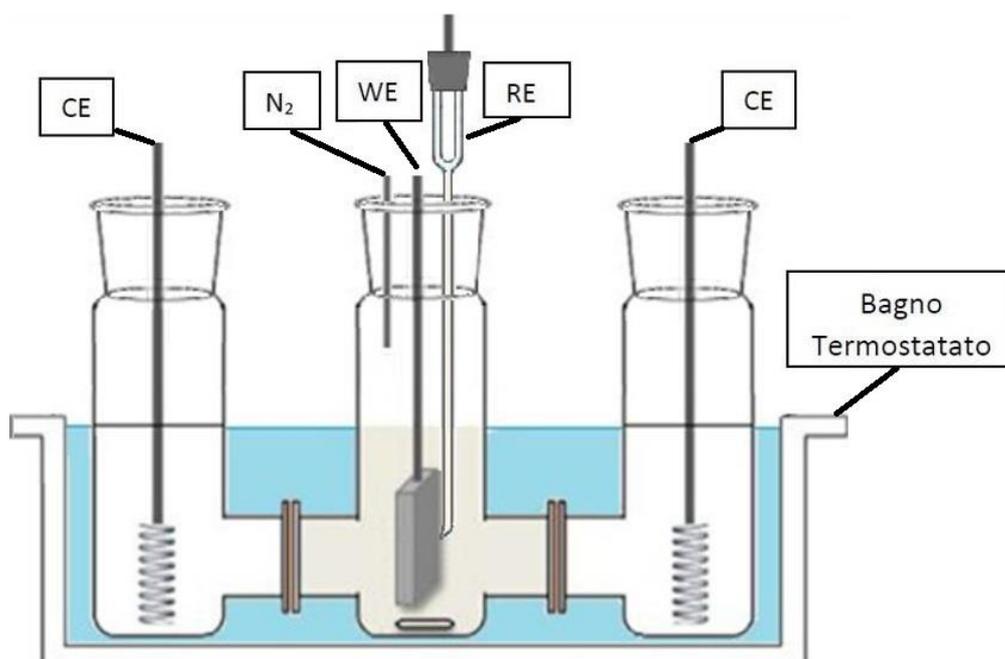


Figura 2.2: Cella elettrochimica a tre compartimenti impiegata nelle prove elettrocatalitiche.

Le prove elettrochimiche sono state effettuate utilizzando delle soluzioni acquose di D-glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M (pH=13), utilizzato sinergicamente sia per promuovere la reazione che come elettrolita.

Al fine di rimuovere l'ossigeno disciolto, in ogni soluzione è stato flussato N₂ gassoso prima dell'utilizzo. La soluzione elettrolitica (25mL) è stata versata nello scomparto centrale, mentre nei due scomparti laterali è stata introdotta una soluzione di NaOH 0,1 M.

Per studiare l'attività catalitica degli elettrocatalizzatori nell'ossidazione del glucosio, sono state effettuate delle prove di voltammetria ciclica o ciclo voltammetria (CV).

La ciclo voltammetria 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. All'aumentare della velocità di scansione si verifica una diminuzione dello strato diffusivo, con un conseguente aumento dell'intensità dei picchi redox. Ciò che viene registrato è una corrente di intensità variabile in base ai processi elettrochimici coinvolti, che possono variare in funzione del potenziale applicato, in modo da ottenere un voltammogramma. Con il variare del potenziale l'analita può andare incontro ad ossidazione o riduzione, tramite uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, che si traduce in un picco nel voltammogramma: positivo nel caso di un'ossidazione e negativo per processi di riduzione. Se si è in presenza di processi reversibili, quando il voltaggio ritorna al valore per cui l'analita già ossidato/ridotto nella prima scansione viene rispettivamente ridotto/ossidato, un nuovo picco viene registrato nel voltammogramma con una forma simile al precedente, ma con polarità opposta e la coppia di picchi, nel caso di una reazione a singolo trasferimento elettronico, risulterà separati da una differenza massima di potenziale ΔE di 57 mV. Da ciò è possibile ricavare il potenziale ossidoriduttivo di una coppia redox \pm eventuali sovratensioni causate dal sistema e informazioni riguardo la velocità della reazione [151]. A differenza della LSV (voltammetria a scansione lineare, altra tecnica simile per indagini elettrochimiche) quindi, nelle CV la variazione del potenziale non termina quando questo raggiunge un dato valore di massimo o di minimo, ma l'andamento è invertito. Questa inversione può avvenire per numerose volte durante un singolo esperimento, meccanismo generalmente usato per valutare le proprietà di un'analita in soluzione, nonché per lo studio di sistemi redox e in chimica dello stato solido e delle superfici [151].

In particolare, nel caso di un analita in soluzione, se il trasferimento elettronico all'elettrodo è veloce e il processo è limitato dalla diffusione delle specie sulla superficie dell'elettrodo, l'intensità della corrente sarà proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione e descritta dalla legge di Cottrell: (equazione 2.2).

$$I = (nFAC_{O_j} D^{1/2}) / (\pi t)^{1/2} \quad (2.2)$$

Dove n è il numero di elettroni scambiati, F la costante di Faraday, A la superficie attiva dell'elettrodo, $C_{O,j}$ la concentrazione iniziale dell'analita della specie j -esima, D il coefficiente di diffusione della specie j -esima e t il tempo di scansione.

La cronoamperometria è invece una tecnica analitica, nella quale viene misurata e registrata 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, e la corrente registrata nell'intervallo di tempo scelto incarna i processi faradici che avvengono.

Nel presente lavoro di tesi, ogni ciclovoltammetria è stata realizzata effettuando 3 scansioni, ciascuna da $-0,4$ V a $0,8$ V e ritorno a $-0,4$ V. Le cronoamperometrie sono state effettuate solo per le schiume metalliche, utilizzando 3 diversi potenziali anodici: $0,4$ V, $0,5$ V e $0,6$ V, con un'agitazione costante di 1000 rpm. Tutti i processi sono stati condotti a T ambiente e P atmosferica.

Al termine delle scansioni i catalizzatori e la cella vengono lavati con acqua UPP.

2.5. Analisi dei prodotti di reazione

2.5.1. Cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC)

La miscela di reazione ottenuta è stata analizzata 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 (eluente) potenzialmente utilizzabile per l'analisi. La soluzione, formata da analita ed eluente (o da una miscela di eluenti), definita come fase mobile, viene pompata ad alta pressione attraverso una colonna impaccata con del 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. La separazione degli analiti in un sistema omogeneo dipende quindi dall'affinità che quest'ultimi evidenziano verso l'una o l'altra fase: 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 quali-quantitativa 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 con autocampionatore Series, equipaggiato con rivelatore DAD (Diode Array Detector) UV-Vis impostato a lunghezza d'onda di 202nm per la rivelazione degli acidi organici e un rivelatore RID (Refractive Index Detector) termostato a 40°C per la rivelazione dei monosaccaridi. Per la separazione analitica dei prodotti sono state utilizzate due colonne Rezex ROA-H + (8%) 300x7,8 mm consecutive, molto simili a colonne Biorad AMINEX HPX 87H. Tali colonne sono composte da resine apolari costituite da stirene-divinilbenzene (SDVB) reticolato all'8% e ramificato con lunghe catene idrofobiche che terminano con gruppi solfonici a carattere acido ($-H^+$).

Con questo tipo di colonne si è in grado di ottenere separazioni basate su molteplici modalità di interazione fase mobile-fase fissa, tra cui scambio ionico, esclusione ionica, setacci dimensionali e partizione.

In molti casi, la sinergia fra i vari metodi di partizione elencati, consente la separazione di più classi di elementi con una sola colonna.

Le due colonne lavorano in fase inversa, in cui le molecole del campione iniettato sono distribuite in un solvente polare acquoso, che funge da fase mobile. Mentre la fase stazionaria è rappresentata da molecole apolari funzionalizzate con gruppi acidi.

Le analisi sono state condotte in condizioni isocratiche utilizzando acido solforico 0,0025 M in acqua ultra pura come eluente (flusso 0,5 ml/min). Il sistema di iniezione consisteva in una valvola a sei vie con un volume di campionamento di 20 μ l. Le colonne sono state termostate a 80 ° C.

Il DAD non è rivelatore UV a lunghezza d'onda fissa o variabile, in cui l'assorbimento UV dell'effluente viene continuamente misurato a lunghezze d'onda singole o multiple. Il RID è invece un rivelatore che misura l'indice di rifrazione di un analita rispetto al solvente. Viene considerato un detector universale perché può rilevare qualsiasi sostanza con un indice di rifrazione diverso dal solvente, ma pecca di bassa sensibilità. Entrambi i rivelatori sono non distruttivi nei confronti del campione sottoposto alle misure.

Nei cromatogrammi acquisiti con rivelatore DAD, si è verificata la sovrapposizione tra i picchi del glucosio e quelli dell'acido gluconico, tuttavia il segnale del glucosio può essere corretto sottraendo dalla sua concentrazione ottenuta al RID quella dell'acido gluconico ricavata con il DAD. Questo metodo è stato validato iniettando soluzioni con

diverse quantità note di glucosio e acido gluconico e verificando l'esistenza di una correlazione tra le aree nel cromatogramma e quelle teoriche.

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 di GO e GA formati e di D-glucosio non convertito.

Successivamente sono state calcolate conversioni, selettività ed efficienza faradica (FE) secondo le seguenti equazioni (2.3-2.6):

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

$$\text{Selettività } x \text{ (\%)} = \frac{\text{moli di prodotto } x \text{ finale}}{\text{moli di glucosio consumate}} * 100 \quad (2.4)$$

- Con x = acido gluconico e/o acido glucarico

$$\text{FE ac. gluconico (\%)} = \frac{\text{moli di ac.gluconico formato}}{\text{carica totale trasferita}} * (2 * F) * 100 \quad (2.5)$$

$$\text{FE ac. glucarico (\%)} = \frac{\text{moli di acido glucarico formato}}{\text{carica totale trasferita}} * (6 * F) * 100 \quad (2.6)$$

- Con F costante di Faraday = 96485.33 C/mol

3. Risultati e discussione

Nel seguente capitolo vengono discussi ed elaborati i risultati nella reazione di elettro-ossidazione catalitica del glucosio utilizzando come elettrocatalizzatori lastre 2D e schiume metalliche 3D a cella aperta di Ni e Cu, impiegate tal quali o come supporti per la deposizione di diverse fasi attive.

È stata condotta una fase iniziale di screening dei catalizzatori, che passa attraverso la selezione di materiali noti per essere attivi nel sensing del glucosio o per l'ossidazione di substrati organici, come già illustrato nel capitolo 1. Perciò sono stati depositati ossido di grafene ridotto, particelle di Au, idrossidi di Ni (Ni(OH)_2) e composti tipo-idrotalcite a base di Ni/Al, usando il metodo di elettrodeposizione.

Lo studio elettrochimico dei catalizzatori è stato realizzato utilizzando la voltammetria ciclica, realizzata in soluzione di NaOH 0,1M in assenza ed in presenza di glucosio 10mM. Mediante questa tecnica è possibile studiare i processi elettrochimici che hanno luogo sulla superficie del catalizzatore ed il tipo di specie che vengono a formarsi sulla sua superficie (come ossidi o idrossidi dei metalli). Attraverso l'analisi ed il confronto delle curve densità di corrente vs potenziale ottenute, è possibile valutare qualitativamente l'attività catalitica del catalizzatore per l'ossidazione del glucosio e per la reazione di evoluzione di ossigeno.

I risultati derivati dalla caratterizzazione e dalle prove elettrocatalitiche sono esposti in tre sezioni: nella prima verranno confrontate gli lastre monometalliche di Cu e Ni, di Ni(OH)_2 supportato su Cu (Ni/Cu) e di idrotalcite di Ni/Al con rapporto 3/1 depositato su Cu (NiAl/Cu); nella seconda verranno trattate lastre di Cu con ossido di grafene ridotto (rGO/Cu) sulle quali sono stati depositati anche Ni(OH)_2 (Ni/rGO/Cu) e particelle di Au (Au/rGO/Cu); nella terza ed ultima sezione verranno mostrati i risultati ottenuti usando delle schiume monometalliche di Cu e di Ni, confrontandole con i rispettivi catalizzatori 2D precedentemente studiati.

3.1. Elettrocatalizzatori 2D

3.1.1. Lastrina di Rame

- Caratterizzazione:

Le immagini SEM mostrano la superficie della lastrina di rame metallico sottoposta a pretrattamento in acqua e isopropanolo per un minuto circa e in HCl per 5 minuti prima di essere impiegata nelle prove catalitiche (figura 3.1). Gli ingrandimenti evidenziano la presenza di striature sulla superficie che ne aumentano la rugosità.

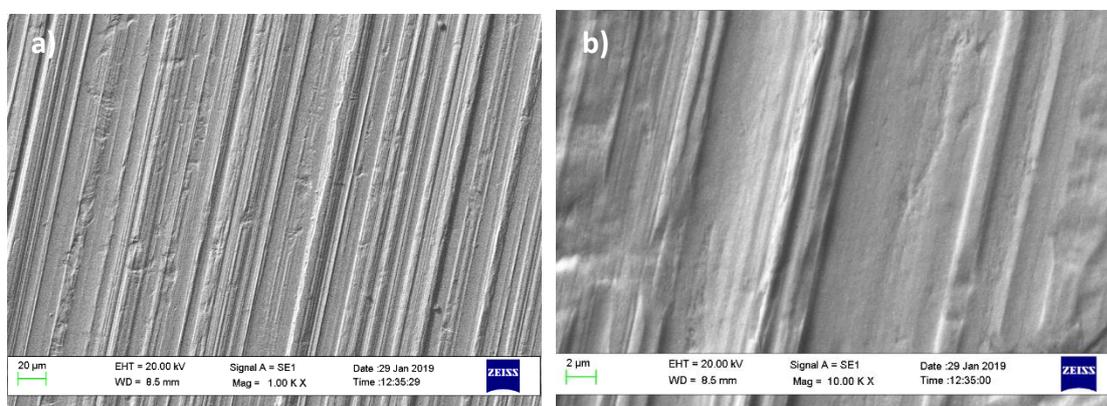


Figura 3.1: Immagini SEM della superficie della lastrina di Cu dopo pretrattamento: ingrandimento a 1000x (a) e a 10000x (b)

Non sono visibili strutture relative alla presenza di ossidi di rame, come confermato dagli spettri Raman nei quali non sono presenti i picchi caratteristici di Cu_2O e CuO a $218/523/623$ e $298/347/591 \text{ cm}^{-1}$, rispettivamente [152].

- Ciclovoltammetrie:

Nella figura 3.2 sono illustrate le tre CV effettuate tra -0.4 e 0.8V vs SCE in soluzione di NaOH $0,1 \text{ M}$ con una velocità di scansione di 5 mV/s . Nella prima scansione (CV1 – curva nera) è visibile un picco con massimo a circa $-0,07\text{V}$ vs SCE con una densità di corrente di circa 1 mA/cm^2 .

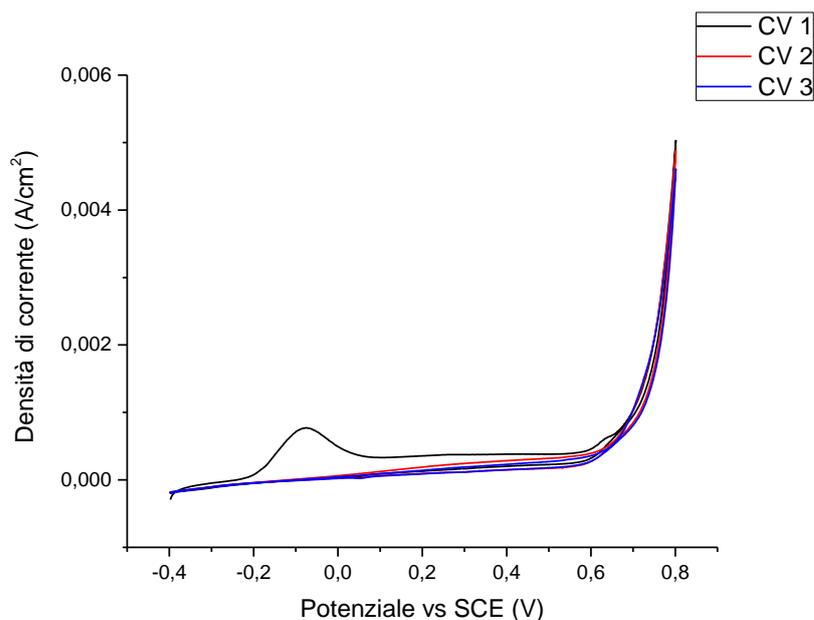


Figura 3.2: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Cu in una soluzione 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

In letteratura ci sono più interpretazioni riguardo ai fenomeni che potrebbero avvenire sulla superficie dell'elettrodo, una di queste è descritta dal meccanismo illustrato di seguito [128], [152] nel quale si ha una prima fase di ossidazione elettrochimica di Cu a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (eq. 3.1) seguita da una fase di disidratazione reversibile che porta a CuO (eq. 3.2) [153], [154]:



Dunque, è plausibile affermare che in questo processo anodico sulla superficie del Cu si formi un film multistrato di ossidi e/o idrossidi di Cu(II) [155].

A potenziali attorno a 0,6V vs SCE, la densità di corrente inizia ad aumentare esponenzialmente, raggiungendo il valore di 5 mA/cm². Questo aumento repentino è dovuto alla reazione di OER (oxygen evolution reaction), con ossidazione degli OH⁻ presenti sulla superficie dell'elettrodo a dare O₂ (eq 3.3) [128], il potenziale di inizio della scarica di corrente è definito *onset*.



All'interno dell'intervallo di potenziale $0,6 \text{ V} < E < 0,80 \text{ V}$ vs SCE si ritiene che possa avvenire la formazione dell'*higher oxide* (Cu_2O_3 o rame sesquiossido - Cu(III)), precursore degli ossi-idrossidi CuOOH , che si suppone catalizzino la reazione di ossidazione del glucosio [154], [156], [157]. Tuttavia, nella scansione non è visibile alcun picco che ne evidenzi la formazione, probabilmente a causa della ridotta area superficiale. Altri studi invece teorizzano che questa reazione avvenga a potenziali più elevati di quelli scansionati nella ciclovoltammetria, risultando quindi non visibile [128]. La scansione inversa non evidenzia alcun picco di riduzione, da questo si può dedurre che il rame si sia ossidato irreversibilmente all'interno dell'intervallo di potenziali scansionati [157]. A dimostrazione di ciò, nei 2 cicli di scansioni successivi non è più visibile il picco a $-0,07 \text{ V}$.

Nella CV in soluzione di glucosio 10 mM in NaOH $0,1 \text{ M}$ (figura 3.3) si può osservare che la scarica di corrente inizia a valori di potenziale inferiori rispetto a quanto osservato nella figura 3.2, con l'onset a circa $0,2 \text{ V}$ vs SCE, producendo un picco anodico con massimo intorno a $0,4 \text{ V}$ vs SCE e 10 mA/cm^2 . Questo picco viene attribuito all'ossidazione del glucosio in soluzione. Un secondo picco anodico è presente a $0,6 \text{ V} < E < 0,7 \text{ V}$, auspicabilmente prodotto da una successiva ossidazione di prodotti intermedi generati dall'ossidazione precedente. In letteratura è riportato che è possibile che l'elettro-ossidazione del glucosio su elettrodo di Cu avvenga con la formazione di picchi multipli [128], [158].

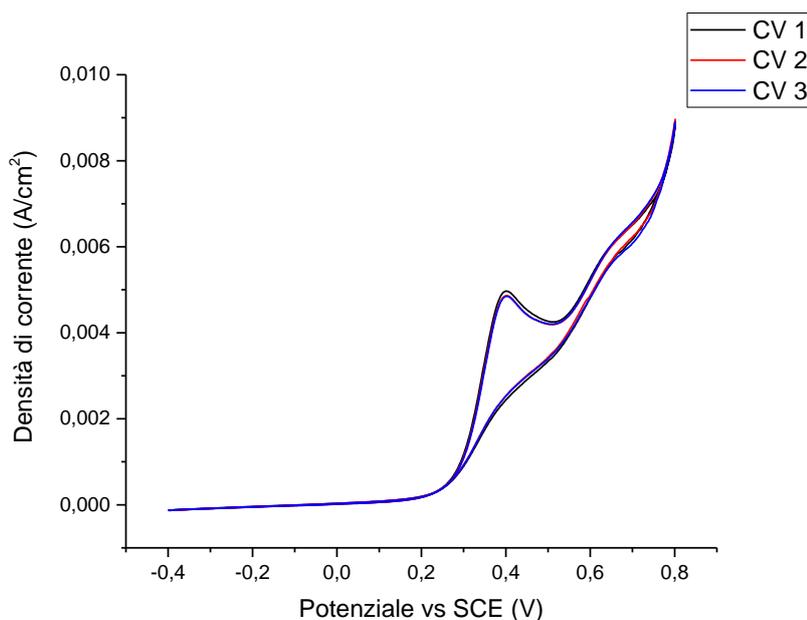


Figura 3.3: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Cu in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH $0,1 \text{ M}$: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Nelle scansioni di ritorno non ci sono picchi di riduzione, tuttavia sono di nuovo presenti i due picchi di ossidazione del glucosio, con correnti registrate minori a causa dell'avvelenamento dell'elettrocatalizzatore [159].

3.1.2. Lastrina di Nichel

- Caratterizzazione:

Così come per quanto osservato per la lastrina di Cu, anche per quella di Ni le immagini SEM in figura 3.4 mostrano la superficie striata, probabilmente dovuta ai processi di solidificazione e produzione del materiale. Tuttavia, la lastrina si presenta qualitativamente più regolare di quella del Cu, le striature risultano meno profonde, questo comportamento potrebbe condurre ad avere delle aree elettroattive diverse.

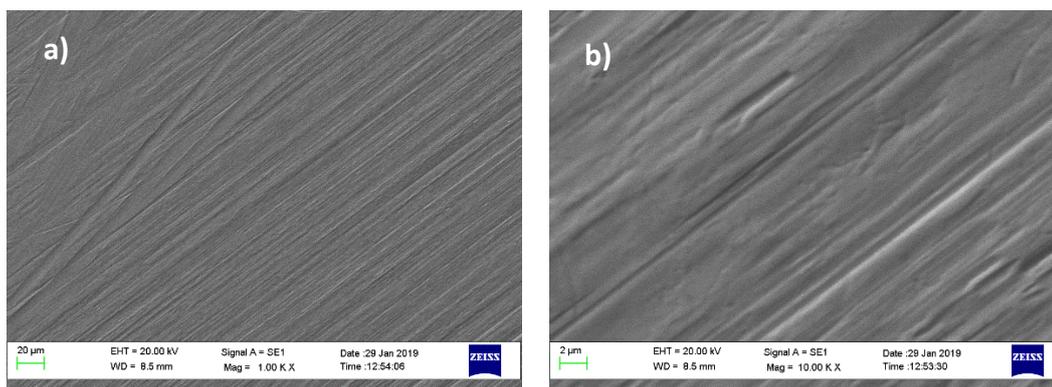


Figura 3.4: Immagini SEM della superficie della lastrina di Ni dopo pretrattamento: ingrandimento a 1000x (a) e a 10000x (b)

Anche in questo caso lo spettro Raman della lastrina di Ni pretrattata conferma l'assenza di ossidi di Ni in superficie.

- Ciclovoltammetria

Nella ciclovoltammetria in soluzione di NaOH 0,1 M (figura 3.5a) per tutte le scansioni è presente solo la scarica di corrente dovuta all'evoluzione di O₂ con l'onset a circa 0,6 V.

Eventuali processi ossidoriduttivi del Ni non sono visibili senza un opportuno ingrandimento a causa della loro bassa intensità.

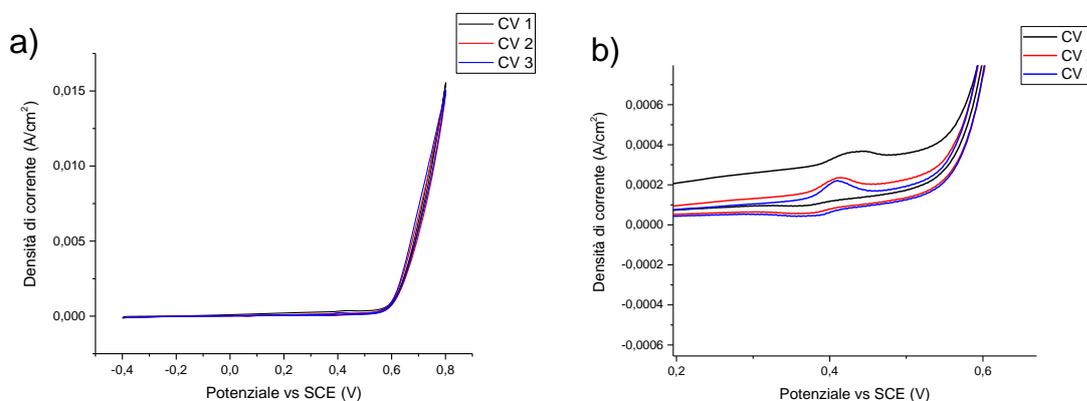
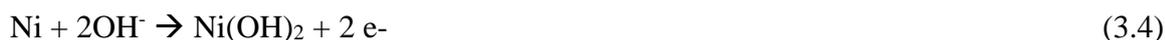


Figura 3.5: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Ni in una soluzione 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a) ed ingrandimento nella zona tra 0,2 e 0,6V vs SCE (b)

In effetti, ingrandimenti della zona tra 0,2 e 0,6 V (figura 3.5b) mostrano una formazione minima della coppia di picchi redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, ascrivibile al picco a circa 0,4V vs SCE. La bassa densità di corrente registrata per questo passaggio è dovuta alla bassa area superficiale della lastrina di Ni.

In questo caso il passaggio da Ni(0) a Ni(II) non avviene per via elettrochimica, ma a causa della passivazione del Ni(0) in ambiente alcalino, secondo la reazione 3.4 [115]:



Dal confronto con la lastrina di Cu (figura 3.6), si nota come l'onset della OER per la lastrina di Ni sia a valori di potenziali più bassi rispetto al Cu e sviluppi una densità di corrente 3 volte maggiori, ragion per cui è possibile affermare che, nelle condizioni di reazione usate, il Ni è più attivo del Cu rispetto all'OER [160].

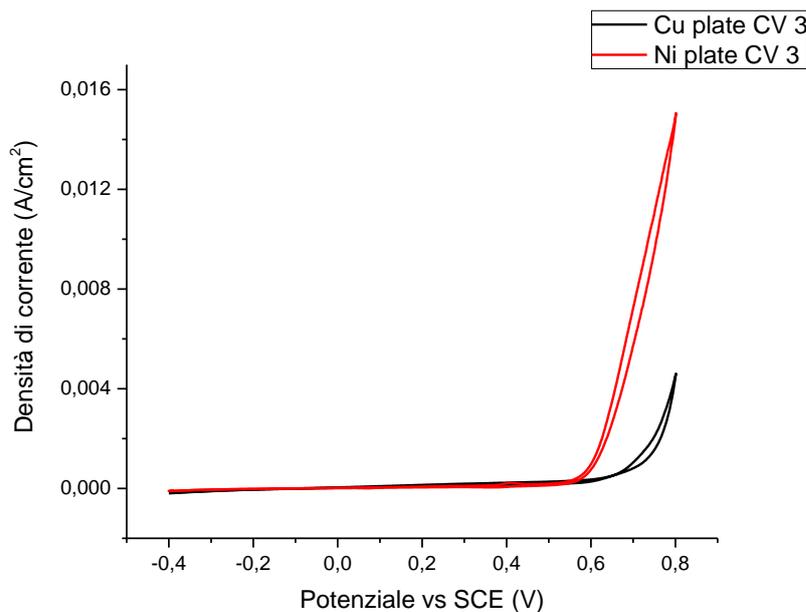


Figura 3.6: Confronto tra voltammetrie cicliche (scan 3) per l'elettrodo di Ni - linea rossa e quello di Cu - linea nera, in una soluzione 0,1 M di NaOH.

La prova effettuata nella soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M (figura 3.7) evidenzia la formazione del picco d'ossidazione del glucosio, con l'onset a circa 0,3 V e il massimo a 0,54 V vs SCE con densità di corrente sviluppata di 3,5mA/cm². A differenza di quanto osservato per la lastrina di rame, questo picco risulta meno intenso e spostato a potenziali più anodici, inoltre non c'è traccia di un secondo picco di ossidazione..

Nelle scansioni inverse, come visibile dall'ingrandimento in figura 3.7b, avviene un fenomeno di isteresi provocato dagli ioni OH⁻ rimasti adsorbiti all'interfaccia elettrodo/elettrolita, che continuano ad essere ossidati anche dopo l'inversione della scansione. Questo processo avviene perché la fase di adsorbimento/desorbimento degli ioni OH⁻ sulla superficie dell'elettrodo è più lenta della reazione di ossidazione stessa [161]. Inoltre, l'ossidazione del glucosio continua ad avvenire anche durante la scansione inversa fino a circa 0,4 V [162].

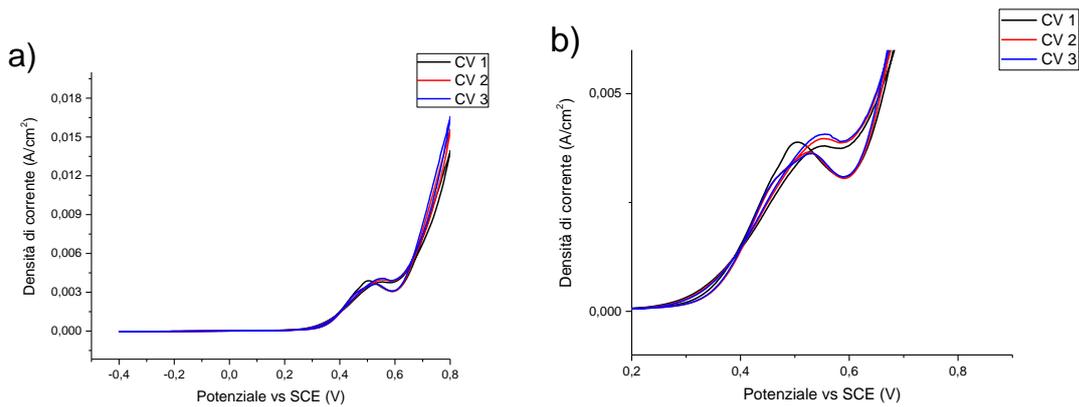


Figura 3.7: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Ni in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a) ed ingrandimento (b)

3.1.3. Lastrina di $Ni(OH)_2/Cu$

- **Caratterizzazione:**

Attraverso le immagini SEM (in figura 3.8a) si può notare la formazione di uno strato di idrossido, come conseguenza dell'aumento del pH sulla superficie dell'elettrodo durante l'applicazione del potenziale catodico di -0,9 V vs SCE per 100 s [163], [164].

Le crepe si possono formare durante il processo di asciugatura a 40 °C e in conseguenza dell'evoluzione di H_2 al potenziale di riduzione utilizzato per la deposizione. Lo spessore dello strato corrisponde circa a 1-2 μm (figura 3.8b).

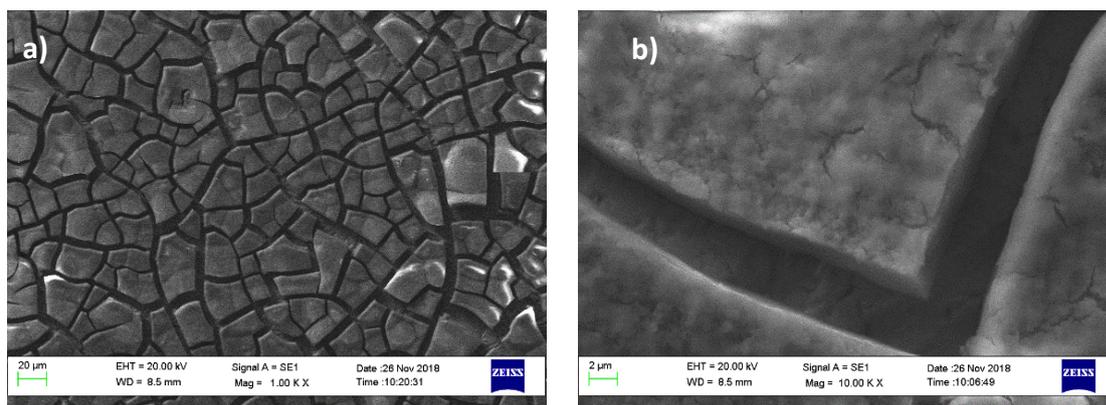


Figura 3.8: Immagini SEM della superficie della lastrina di $Ni(OH)_2/Cu$ a differenti ingrandimenti: (a) 1000x, (b) 10000x

Dall'analisi XRD effettuata per valutare lo strato elettrodepositato non viene rilevato nulla di rilevante. Questo sta ad indicare la sottigliezza dello strato di copertura.

L'analisi Raman (figura 3.9) ha evidenziato il picco a 468 cm^{-1} , che può essere ascritto allo stretching del legame Ni-O(H). Questo picco si osserva per entrambe le forme cristalline del Ni(OH)_2 (α e β), tuttavia per le specie di $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ cade a numeri d'onda più bassi (440 cm^{-1}) e con risoluzioni maggiori (intensità superiore ed ampiezza inferiore) [165]; i segnali presenti a 712 e 1045 cm^{-1} indicano entrambi la presenza di nitrati incorporati negli strati elettrodepositati ed in particolare il secondo lo stretching simmetrico del legame N-O dell' NO_3^- [166], [145], [145]. Il picco a 1010 cm^{-1} , visibile solo in alcune zone dell'elettrocatalizzatore e spalla di quello a 1045 cm^{-1} , è caratteristico della forma di $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [114]. A frequenze più elevate si osserva il picco a 3643 cm^{-1} , rappresentativo dello stretching del legame O-H dell' H_2O intercalata tra strati di materiale elettrodepositato [114], generalmente presente nello spettro della fase α [114], [167].

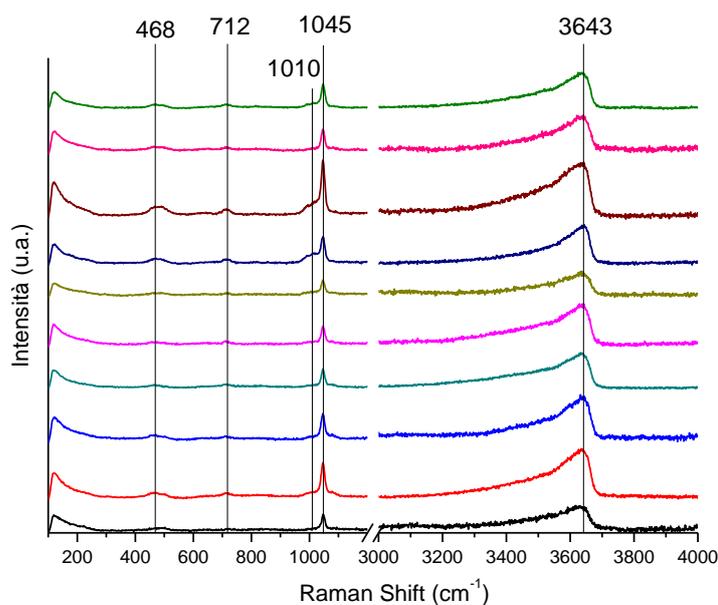


Figura 3.9: Spettri Raman acquisiti in diverse zone dell'elettrodo di $\text{Ni(OH)}_2/\text{Cu}$ tra 100 e 4000cm^{-1}

- **Ciclovoltammetrie:**

In figura 3.10 vengono illustrate le CV effettuate sull'elettrocatalizzatore di Ni idrossido elettrodepositato su Cu, in soluzione basica di NaOH $0,1\text{ M}$ in assenza di glucosio. In ogni scansione è presente un picco anodico che inizia all'incirca a $0,4\text{ V}$ e che non mostra un vero e proprio massimo, ma piuttosto un decremento della velocità con cui la corrente aumenta, e che prosegue fino a potenziali di circa $0,6\text{ V}$ vs SCE con densità di

corrente di 6-7 mA/cm². Questo viene poi sovrastato dalla formazione di O₂, sviluppando correnti di 28 mA/cm² a 0.8V vs SCE.

Nelle scansioni di ritorno invece è visibile un picco catodico con massimo a 0,26 V e densità di corrente -4,4 mA/cm².

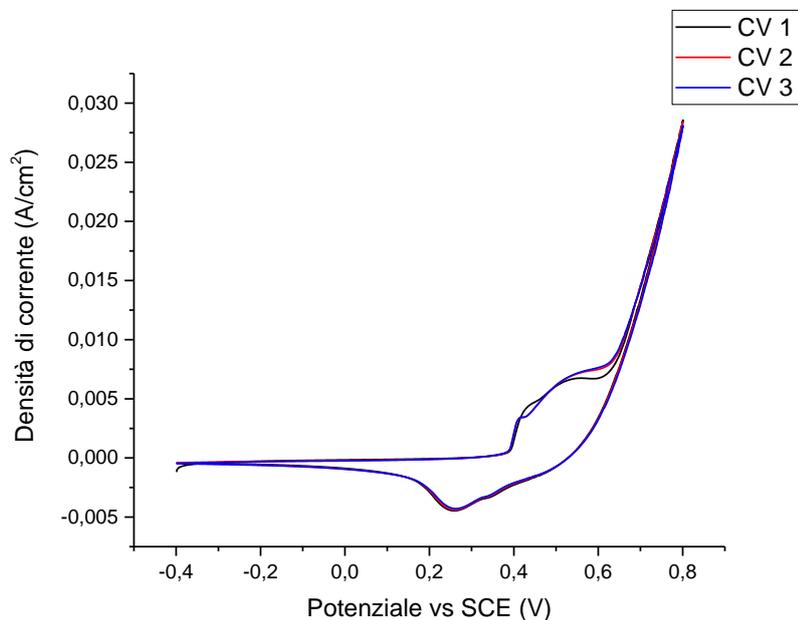


Figura 3.10: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Ni(OH)₂/Cu in una soluzione 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Entrambi i picchi sono attribuibili alla coppia redox Ni(II)/(III) in condizioni basiche: il picco anodico rappresenta il rilascio di elettroni dovuto all'elettrossidazione del Ni(OH)₂ a nickel ossi-idrossido (NiOOH) e il picco catodico di ritorno è associato al processo inverso in ambiente alcalino [168]. Il processo redox che coinvolgono le specie Ni(II) e Ni(III) è descritto dalle reazioni 3.5, 3.6 [169]:



Questa coppia di picchi redox non è visibile nelle voltammetrie cicliche per la lastrina di Nichel (figura 3.5) perché questa non presenta abbastanza specie di Ni²⁺ per dare picchi d'intensità apprezzabile. In questo catalizzatore invece il Ni è presente solo come Ni²⁺, ciò rende il processo redox più intenso e quindi apprezzabile. A differenza della lastrina di Cu, dove è ben visibile il picco anodico relativo all'ossidazione del Cu a Cu(II), questo

non risulta visibile per la lastrina di Ni(OH)₂, il che suggerisce una buona copertura del supporto da parte del materiale elettrodepositato.

La presenza di glucosio 10mM, in figura 3.11, modifica l'andamento delle scansioni. Il picco attribuito al passaggio Ni(II)-Ni(III) viene coperto dal picco di ossidazione del glucosio; si viene a formare un'unica banda più stretta tra 0,4 V e 0,6 V, con un massimo a 0,45 V di 8,5 mA/cm². La massima densità di corrente scambiata per l'OER è di 23,5 mA/cm².

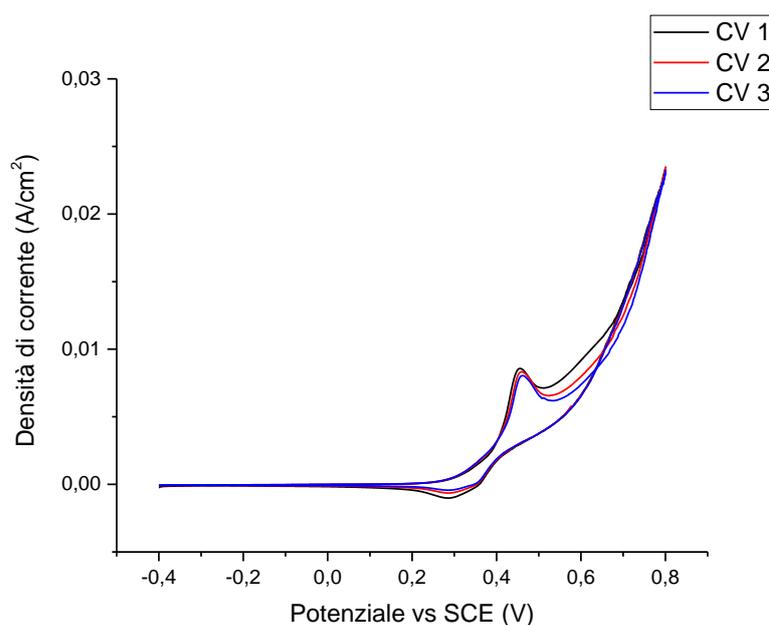


Figura 3.11: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Ni(OH)₂/Cu in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Il picco catodico con massimo a 0.29 V vs SCE è dovuto alla riduzione delle specie di Ni(III) ancora presenti e ha un'intensità ridotta rispetto a quanto osservato in assenza di glucosio: -1 mA/cm² vs -4,4 mA/cm².

Con il glucosio in soluzione di NaOH, le specie di Ni (III) presenti sulla superficie dell'elettrodo possono ossidare rapidamente il glucosio a gluconolattone [170]. Il percorso della reazione parte dalla formazione della specie NiOOH attraverso la 3.5, quindi la specie Ni(III) media l'ossidazione del glucosio secondo la reazione 3.7:



Non viene rilevato alcun picco di ossidazione relativo a processi che coinvolgano il Cu, tuttavia non vuol dire che non partecipi all'ossidazione. Data l'area superficiale inferiore rispetto alle particelle di Ni(OH)₂ depositate e la minore quantità di siti attivi disponibili, la densità di corrente sviluppata è inferiore di quella della coppia redox Ni(II)/Ni(III), tale da non risultare apprezzabile.

3.1.4. Lastrina di NiAl/Cu

- Caratterizzazione:

L'elettrocatalizzatore di NiAl/Cu è stato elettrodepositato usando una soluzione di Ni(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃ con concentrazione totale 0,06_M e rapporto molare Ni/Al = 3/1, applicando il potenziale catodico di -0,9 V per un tempo di 100 s cercando di depositare uno strato di tipo idrotalcite $[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, con $\text{A}^{n-} = \text{NO}_3^-$. Questo tipo di materiali sono stati usati per il sensing del glucosio [120].

In figura 3.12 si può osservare la deposizione di uno strato di circa 2 μm di spessore contenente crepe, come per il Ni(OH)₂. L'EDS (figura 3.12b - punto 2) mostra nello strato superiore un rapporto Ni/Al di circa 1:1. In figura 3.12b si nota inoltre la presenza di un secondo strato inferiore a quello esposto, che presenta morfologia simile e un maggiore rapporto atomico Ni/Al di circa 3,6 (figura 3.12b – punto 1).

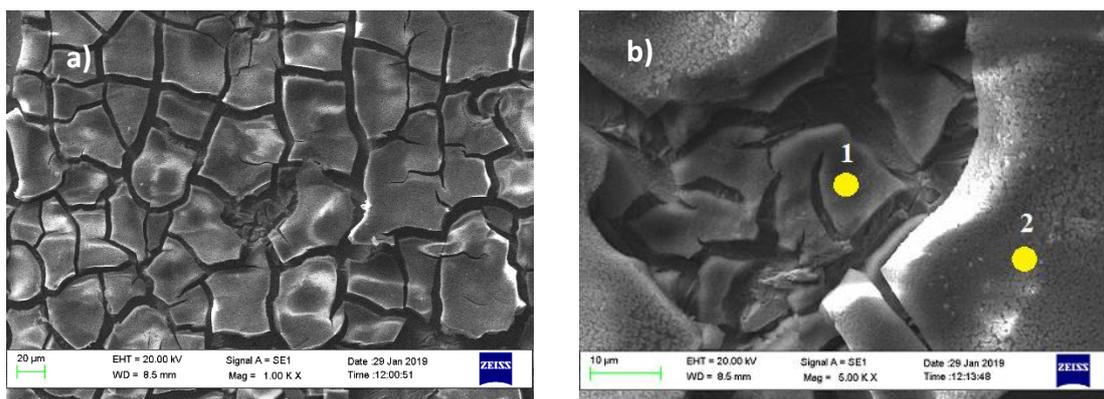


Figura 3.12: Immagini SEM e analisi EDS della superficie della lastrina di NiAl/Cu a differenti ingrandimenti: 1000x (a), 5000x (b)

L'analisi Raman dell'elettrodo (in figura 3.13) mostra il segnale a 480 cm⁻¹ attribuibile alla formazione di specie di Cu(OH)₂, segnale di bassa intensità e visibile solo in alcune

zone della superficie della lastrina [152], mentre i segnali a 715 e 1050 cm^{-1} sono dovuti ai nitrati intercalati negli strati dell'idrotalcite [166]. Come per l'elettrodo di $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cu}$, in ogni zona del campione analizzata si riscontra un ampio segnale a 3642 cm^{-1} relativo allo stretching degli O-H dell' H_2O fisisorbita o intercalata fra gli strati e tipica delle strutture idrotalcitiche [171]. Allo stato attuale però questi elementi non sono sufficienti a confermare la formazione dell'idrotalcite di Ni/Al.

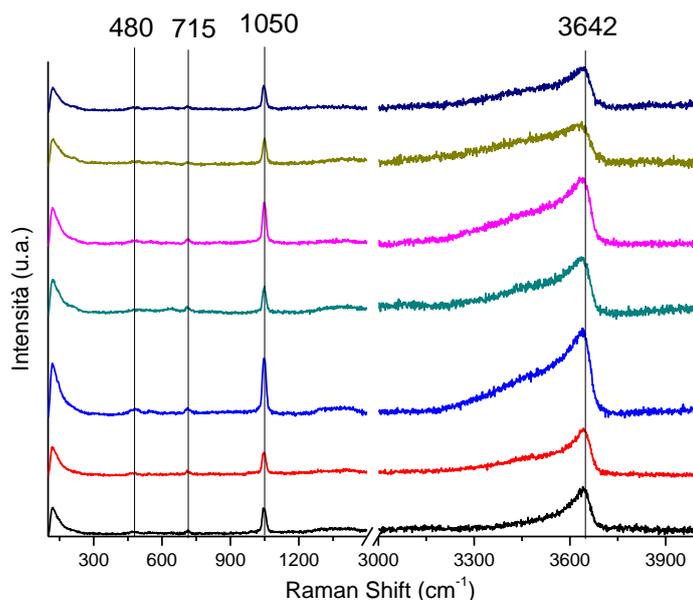


Figura 3.13: Spettri Raman acquisiti in diverse zone dell'elettrodo di NiAl/Cu tra 100 e 4000 cm^{-1}

- **Ciclovoltammetrie**

La ciclovoltammetria in NaOH 0,1 M dell'elettrodo di NiAl/Cu (in figura 3.14) mostra il sistema caratteristico di picchi tra 0,4-0,6 V vs SCE nella prima scansione, spostato a 0,4-0,5 V vs SCE nelle ultime due e descritto dalle eq. 3.5 e 3.6 [161]. Il picco anodico raggiunge nella prima scansione densità di corrente di circa 4 mA/cm^2 , mentre nelle ultime due circa 2,5 mA/cm^2 vs 6-7 mA/cm^2 sviluppati dalla lastrina di $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nonostante le minori correnti registrate, l'andamento delle scansioni è paragonabile a quello dell'elettrocatalizzatore di $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ (figura 3.10). Nella prima CV (curva nera) si verifica il picco di ossidazione che inizia a circa 0,49 V vs SCE, con la corrente che si stabilizza intorno a 0,60 V vs SCE e 3,88 mA/cm^2 . Il corrispondente picco catodico nella scansione di ritorno è visibile a 0,4 V vs SCE di -1,5 mA/cm^2 vs -4,4 mA/cm^2 per il

Ni(OH)₂/Cu. Nelle scansioni successive l'onset riferito alla reazione 3.5 è spostato verso 0,5 V con densità di corrente di 2,3 mA/cm².

Il picco ossidativo registra densità di corrente maggiori nella prima scansione rispetto alle successive ed inoltre è spostato a potenziali più positivi, è possibile che in questa fase avvenga una modifica iniziale della superficie dell'elettrodo, con cui il sistema si stabilizza per i cicli successivi.

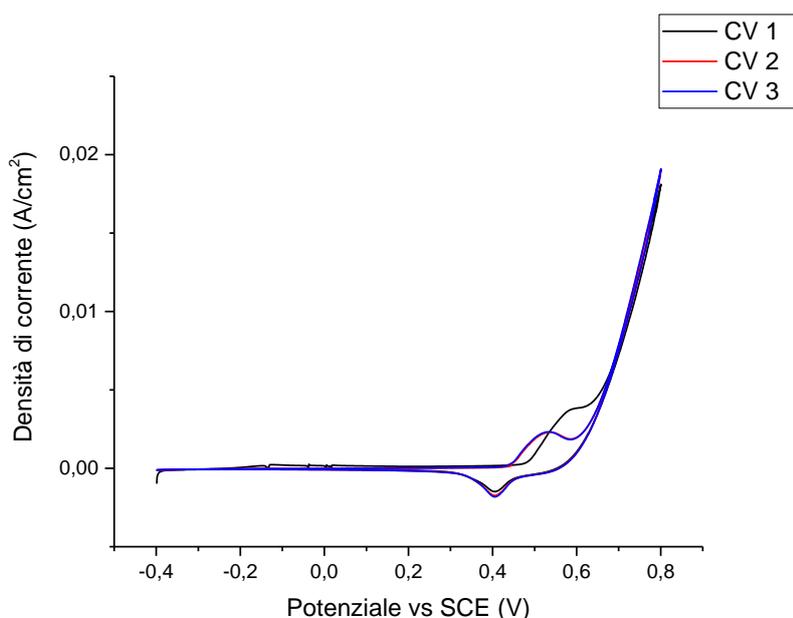


Figura 3.14: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di NiAl/Cu in una soluzione 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Alcuni studi hanno rivelato che gli strati dell'idrotalcite sembrano favorire il passaggio del Ni(OH)₂ a NiOOH: il rilascio elettronico dalle specie di Ni(II) provoca la diffusione di specie OH⁻ dall'esterno verso l'interno in modo da mantenere l'elettroneutralità [161], [172]. Il processo redox in ambiente basico può essere espresso come segue (reazione 3.8):



Nella CV in figura 3.15 è visibile il sistema di picchi relativi all'ossidazione del glucosio. Il primo raggiunge un massimo di 4,73 mA/cm² a 0,42 V ed il secondo cresce d'intensità all'aumentare del potenziale, fino a circa 0,7 V vs SCE.

In questo caso non è possibile affermare con certezza quali siano le specie realmente coinvolte nell'ossidazione e quale sia il loro ruolo, infatti la presenza del doppio picco

suggerisce in qualche modo la possibile partecipazione del supporto di Cu alla reazione, questo è probabilmente dovuto ad una copertura minore del supporto o alla minore presenza di fase elettroattiva rispetto alla lastrina di Ni(OH)₂; tuttavia il coinvolgimento del sistema redox Ni(II)/Ni(III) è suggerito dalla presenza del picco catodico di ritorno, attribuibile alla riduzione delle specie di Ni(III) (figura 3.16).

Il meccanismo che coinvolge i centri di Ni come mediatori è descritto nelle reazioni 3.8 e 3.9:

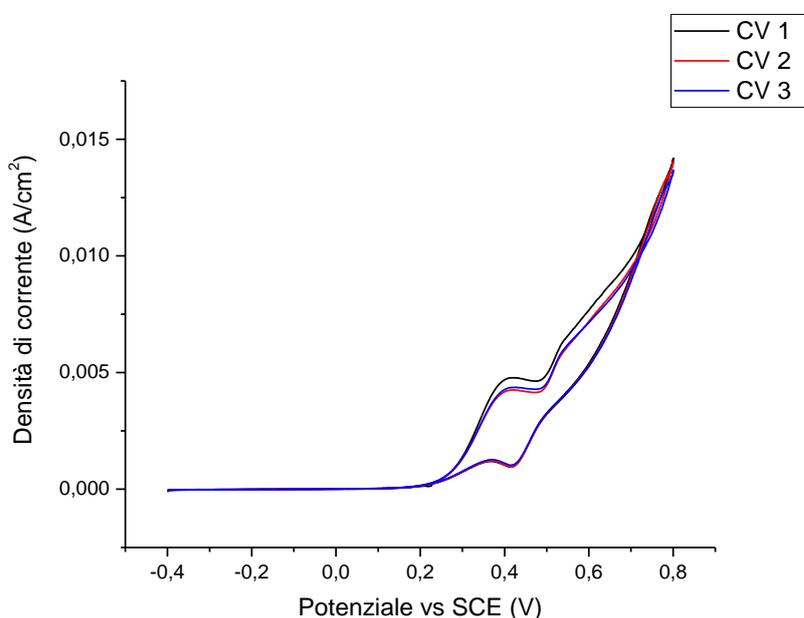


Figura 3.15: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di NiAl/Cu in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

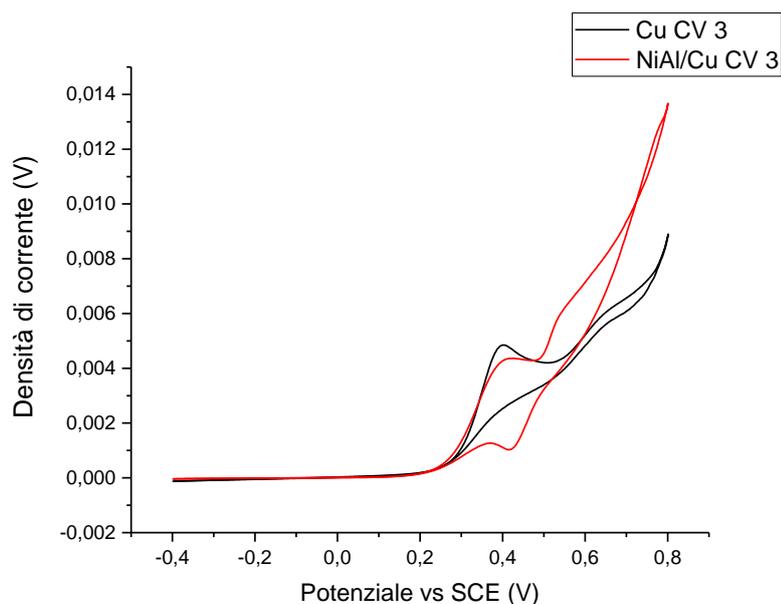


Figura 3.16: Confronto tra voltammetrie cicliche (scan 3) per l'elettrodo di NiAl/Cu - linea rossa e quello di Cu - linea nera in una soluzione 10 mM di glucosio in 0,1 M di NaOH.

Confrontando le CV in soluzione di NaOH 0,1 M per le lastre trattate in questa sezione (figura 3.17a) è emerso che l'onset per la reazione di evoluzione di O_2 risulta spostato verso potenziali inferiori nell'ordine $Ni(OH)_2 < NiAl/Cu \approx Ni < Cu$. Con i massimi nella densità di corrente sviluppata che seguono lo stesso ordine.

In presenza di glucosio (figura 3.17b), i catalizzatori supportati su Cu mostrano un onset abbastanza simile e anticipato rispetto alla lastrina di Ni, invece le maggiori densità di corrente vengono registrate per la lastrina di $Ni(OH)_2$. Tuttavia, in questo caso la presenza dei picchi di ossidazione delle specie di Ni(III) e dei doppi picchi sulle lastre a base di rame, rende difficile stabilire qualitativamente quale catalizzatore sia più attivo per la reazione in esame.

Con i dati a disposizione possiamo presumere che l'attività mostrata verso la OER, assieme alla corrente di picco sviluppata in presenza di glucosio rendano il Ni, in particolare come $Ni(OH)_2$, un buon candidato per il suo utilizzo nella GOR.

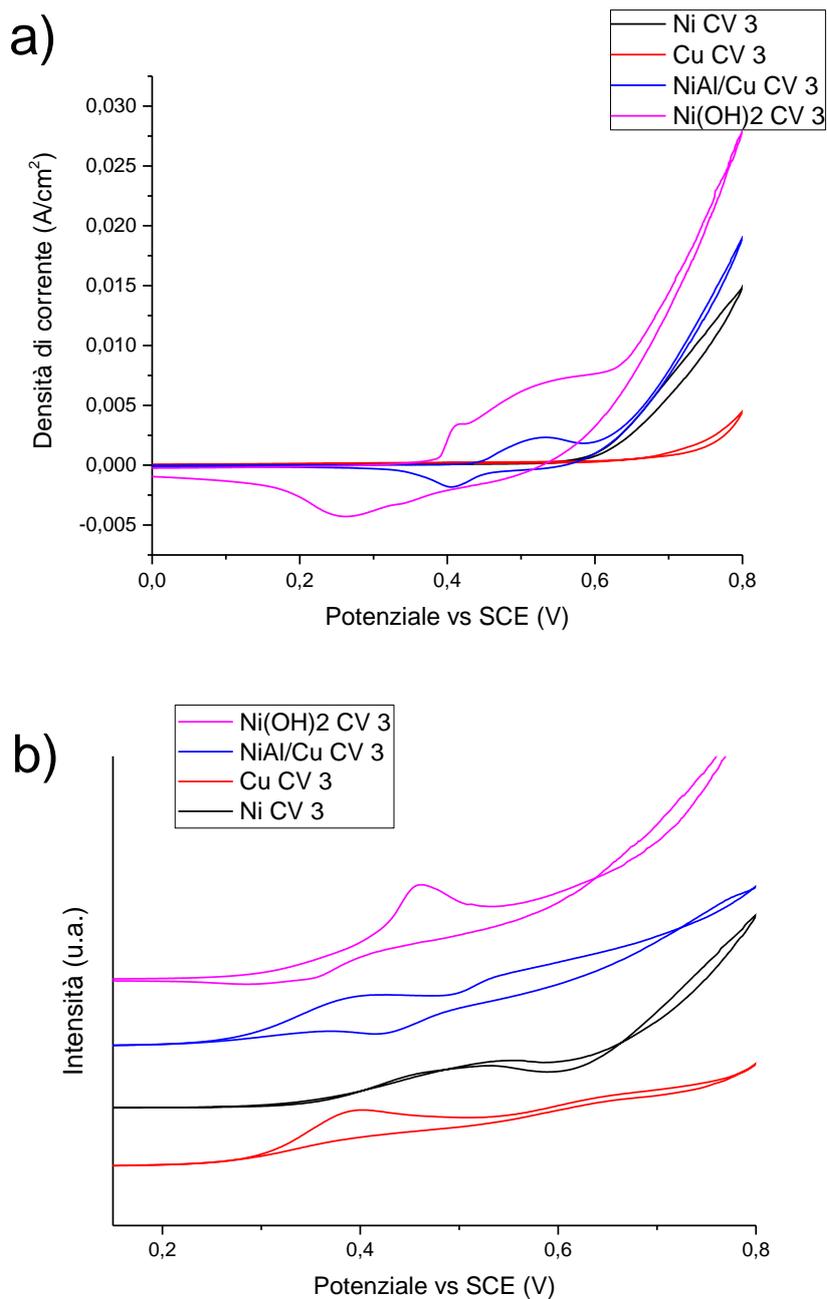


Figura 3.17: Confronto tra voltammetrie cicliche (scan 3) in NaOH 0,1 M (a) e in soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M (b) per gli elettrodi di: Ni, Cu, Ni(OH)₂/Cu e NiAl/Cu

3.1.5. Lastrina rGO/Cu

In questa sezione vengono illustrate ed analizzate le caratteristiche e le risposte alla voltammetria ciclica in soluzioni di NaOH e di glucosio di elettrodi preparati per elettrodeposizione a partire da una dispersione acquosa di ossido di grafene (GO) su un supporto di rame, con l'obiettivo di formare uno strato di grafene ossido ridotto (rGO), sulla superficie dell'elettrodo. Per l'elettrodeposizione sono stati usati 25 ml di una

dispersione acquosa di GO allo 0,4% p/p (4000 ppm), applicando un potenziale catodico di -0,9 V vs SCE per 25 s.

I gruppi carbossilici e idrossilici presenti sulla superficie del GO ne permettono la stabilità in dispersioni acquose, attraverso deboli forze di Wan der Waals con l'ambiente circostante [173].

Gli strati di rGO prodotti dopo la sintesi, mostrano una migliore conduttività rispetto al GO ed elevata area superficiale, ma sono anche conosciuti per migliorare l'adesione di materiali depositati, contribuendo a incrementare l'attività e la stabilità chimica delle specie [174]. Sulla base di queste considerazioni, l'integrazione di strutture di metalli e di ossidi metallici su rGO viene riportata in letteratura come valida alternativa a sensori di glucosio enzimatici [175].

- Caratterizzazione:

Le immagini SEM in figura 3.18 evidenziano l'avvenuta formazione di uno strato carbonioso sulla superficie del Cu, come confermato dall'analisi EDS effettuata in diverse zone della lastrina, in cui il tenore di carbonio nel campione varia dal 30 al 40% p/p circa.

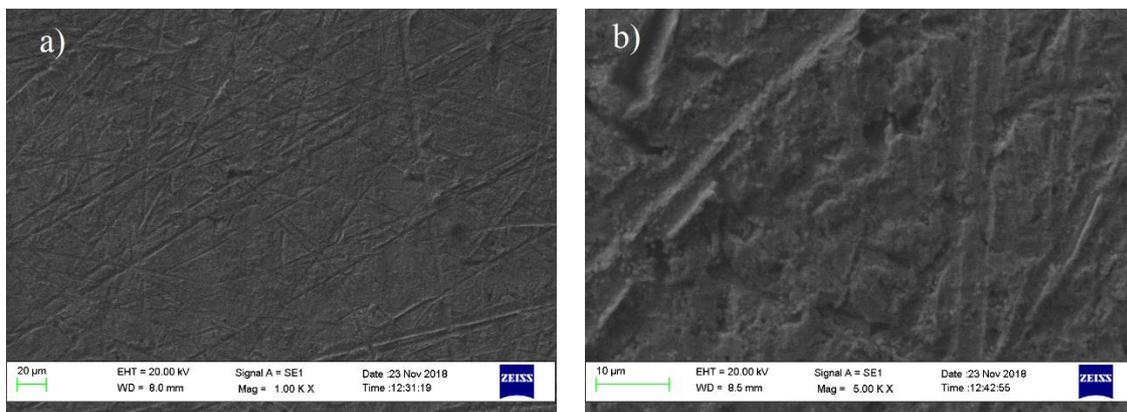


Figura 3.18: Immagini SEM della superficie dell'elettrocatalizzatore di rGO/Cu, dopo la sintesi, a vari ingrandimenti: (a) 1000x; (b) 5000x

Gli spettri Raman in figura 3.19 per il GO e 3.20 per la lastrina rGO/Cu evidenziano i picchi caratteristici dei sistemi grafenici: per il GO a 1359 cm^{-1} si osserva la banda D, dovuta a *breathing modes* (modalità di espansione/contrazione dell'anello) dei carboni

sp^2 , questa banda risulta di solito maggiore con l'aumento delle strutture difettive in superficie (vacanze o dislocazioni) e quello a 1595 cm^{-1} della banda G, dovuto allo stretching delle coppie di atomi di carbonio sp^2 degli anelli grafenici [176].

A frequenze più alte si possono osservare i picchi delle bande di sovratono: 2D a 2710 cm^{-1} , D + G a 2941 cm^{-1} e 2D' a 3181 cm^{-1} , la cui intensità è proporzionale alla presenza di difetti. In generale, se la banda 2D si presenta in un picco singolo, si è in presenza di un singolo strato, mentre quando la banda 2D risulta di minore intensità e accompagnata dalle bande D + G e 2D', è plausibile pensare che il materiale depositato sia composto da due o più strati.

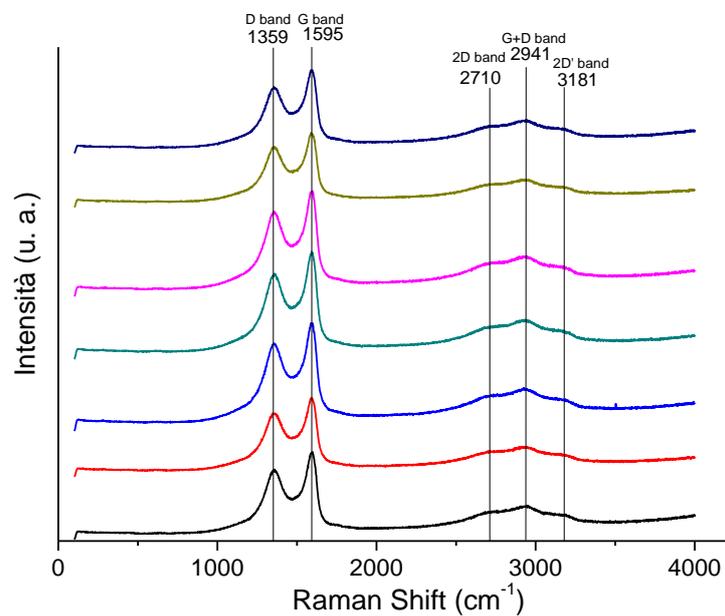


Figura 3.19: Spettri Raman acquisiti per il GO 100 e 4000 cm^{-1}

Le stesse bande si osservano in figura 3.20 per il catalizzatore rGO/Cu: a 1359 cm^{-1} la banda D, a 1595 cm^{-1} la banda G, a 2702 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} rispettivamente le bande di sovratono 2D, D+G, 2D'

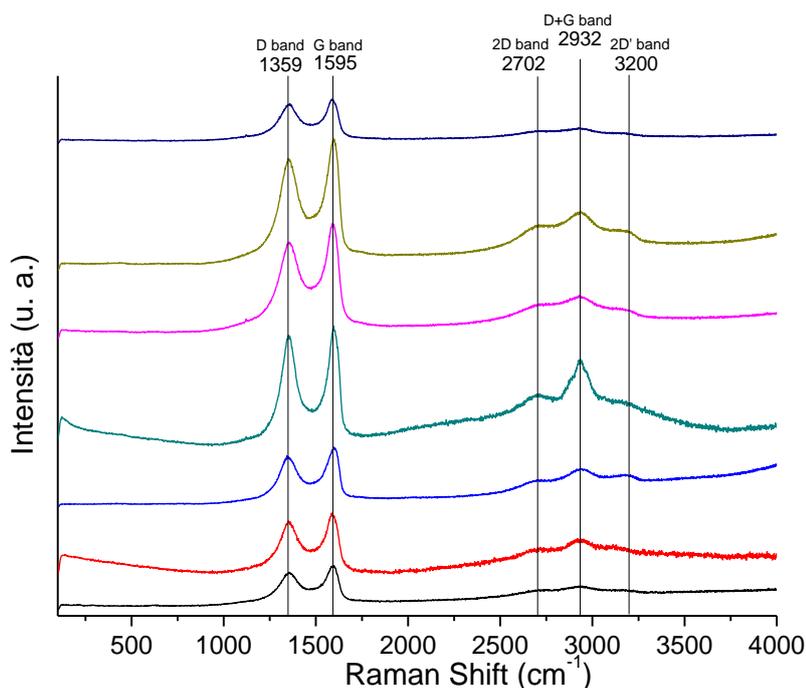


Figura 3.20: Spettri Raman acquisiti in diverse zone dell'elettrodo di rGO/Cu tra 100 e 4000 cm^{-1}

Confrontando le immagini non si osservano particolari differenze eccetto l'aumento di intensità della banda D nella lastrina rGO/Cu e in alcuni casi delle bande di sovratono.

Per una ulteriore verifica sono stati effettuati degli spettri IR mediante ATR sulla soluzione di GO (figura 3.21-a) e sulla lastrina di rGO/Cu (figura 3.21-b).

Lo spettro del GO (a) presenta la banda attribuita principalmente allo stretching dei legami O-H dell'acqua tra 3000 e 3600 cm^{-1} e il relativo bending a 1628 cm^{-1} . La banda a 1069 cm^{-1} è assegnabile allo stretching dei gruppi C-OH alcolici, a 1388 cm^{-1} le vibrazioni di stretching di gruppi -COH carbossilici a 1279 cm^{-1} quello del C-O epossidico [177], [178].

Osservando lo spettro dell'rGO depositato sulla lastrina di Cu (b) è possibile notare la mancanza della banda relativa allo stretching dei legami O-H tra i 3000 e i 3600 cm^{-1} , e del bending a 1628 cm^{-1} . Grazie a questo sono resi visibili il picco a 1700 cm^{-1} (di bassa intensità) che mostra una piccola quantità di gruppi carbossilici residui (stretching dei legami C=O) e quello a 1563 cm^{-1} attribuibile alla vibrazione di legami C=C. I picchi a 1366 cm^{-1} attribuibile allo stretching del C-OH carbossilico e a 1234 cm^{-1} relativo ai legami C-O-C epossidici ancora presenti, così come quello a 1046 cm^{-1} relativo allo stretching del legame C-OH [177]. Tutti comunque di minore intensità rispetto allo spettro a.

Sulla base dei risultati delle analisi Raman e ATR è plausibile affermare che la deposizione dell'ossido di grafene ridotto sia avvenuta, tuttavia non è stato possibile indagare più precisamente sull'entità della effettiva riduzione del GO.

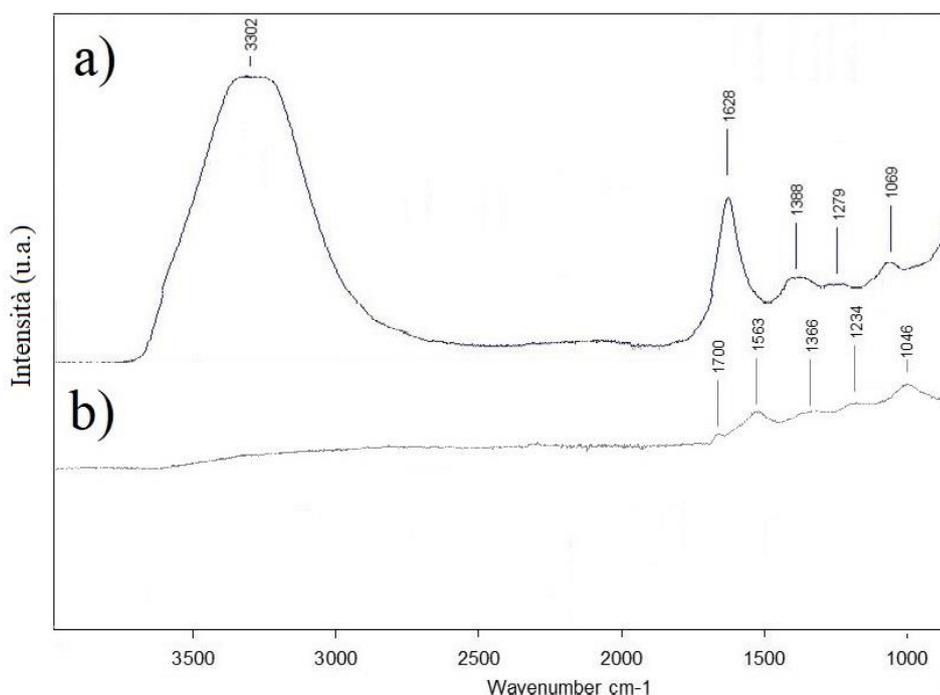


Figura 3.21: Spettro IR effettuato per la soluzione di GO (a) e dopo l'elettrodeposizione sulla lastrina di rame per ottenere rGO/Cu (b) tra 1000 e 4000 cm^{-1}

- Ciclovoltammetrie:

In figura 3.22 vengono mostrate le ciclovoltammetrie effettuate in soluzione di NaOH 0,1 M, utilizzando l'elettrodo di rGO/Cu. Nella prima scansione si osserva un picco ossidativo a -0,12 V con densità di corrente circa $0,5 \text{ mA/cm}^2$ attribuibile all'ossidazione del supporto di Cu secondo le reazioni 3.1 e 3.2 e in evidenza anche per la lastrina di Cu (figura 3.2). Dato che il processo di ossidazione del Cu superficiale è irreversibile, all'interno dei potenziali scansionati, il picco di riduzione non è più visibile nelle altre due CV.

L'onset per la OER in presenza di rGO è più basso rispetto alla lastrina di Cu, inoltre la densità di corrente raggiunta risulta più elevata.

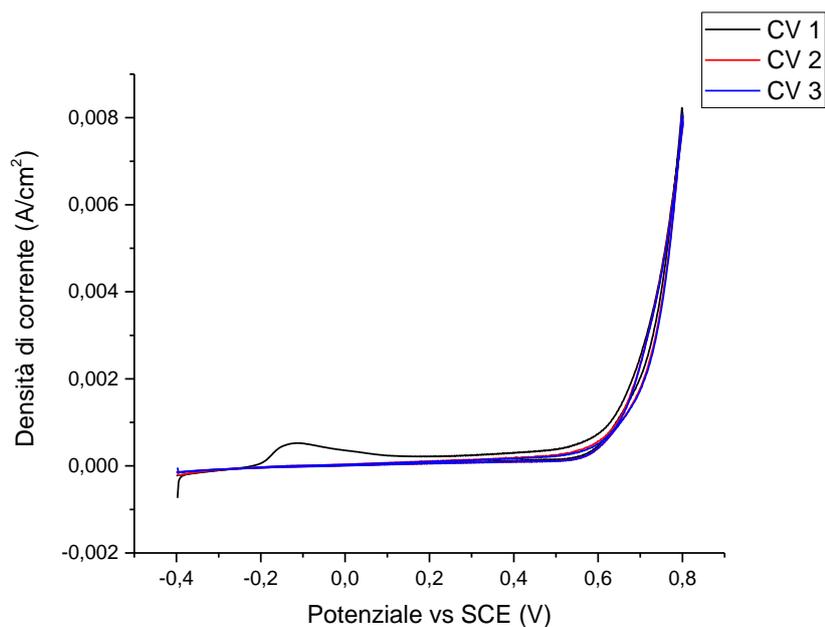


Figura 3.22: Voltammetria ciclica per l'elettrodo rGO/Cu in una soluzione 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

La ciclovoltammetria in presenza di glucosio (figura 3.23) si presenta molto simile a quella ottenuta con l'elettrodo di Cu, facendo registrare un doppio picco di ossidazione a potenziali di circa 0,37 V e 0.6 V vs SCE rispettivamente. Rispetto alla lastrina di Cu, il secondo picco è visibile solo nella sua parte iniziale, in quanto parzialmente coperto dalla scarica della OER.

Da questo dato si può presumere che la reazione di ossidazione del glucosio, effettuata con questo catalizzatore, vada incontro ad un decorso simile a quello già osservato per la lastrina di Cu e che quindi la presenza dell'ossido di grafene ridotto non apporti miglioramenti apparenti all'attività catalitica.

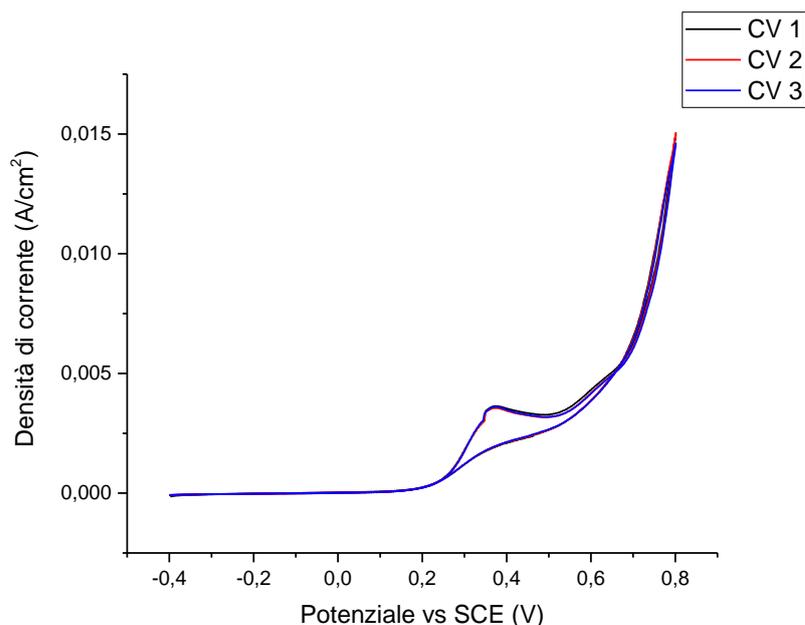


Figura 3.23: Voltammetria ciclica per l'elettrodo rGO/Cu in una soluzione 10mM di glucosio in 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Le lastrine di rGO/Cu sono state anche utilizzate come supporto per l'elettrodeposizione successiva di Nichel e Oro come fasi attive.

3.1.6. Lastrina Ni/(rGO/Cu)

- Caratterizzazione:

Le immagini SEM della superficie della lastrina (figura 3.24a) mostrano la deposizione di uno strato di materiale non uniforme e poco stabile di Ni simile per morfologia a quello depositato sulla lastrina di Cu. Dall'EDS questo strato risulta costituito superficialmente da una percentuale in peso del 25,6% circa in Ni e del 7,6% di carbonio con un rapporto atomico 1/1 circa (figura 3.24b – punto1). Tuttavia, a causa della debole adesione del materiale elettrodepositato sulla superficie dell'elettrocatalizzatore, è stato possibile analizzare anche lo strato sottostante da cui è risultata una percentuale in peso di C del 4,2% e 1,2% di Ni, con un rapporto atomico C/Ni di circa 17:1 (figura 3.24b – punto 2).

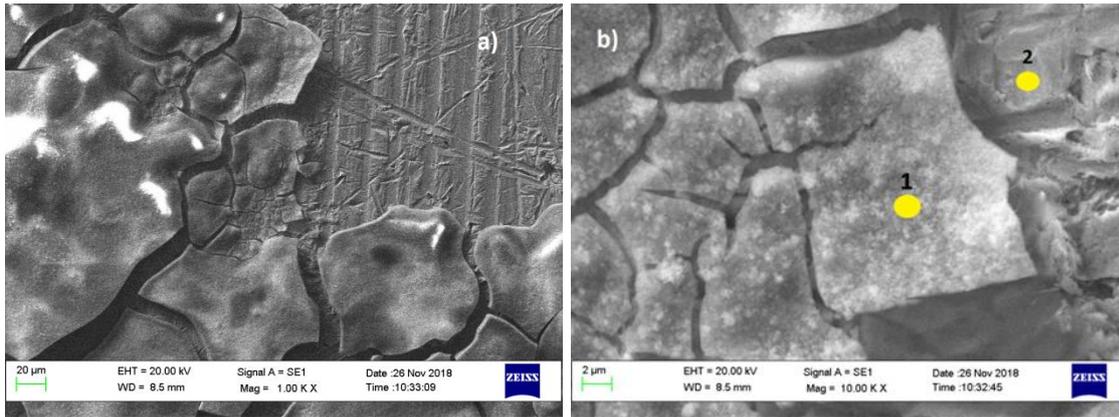


Figura 3.24: Ingrandimenti SEM della superficie dell'elettrocatalizzatore fresh di Ni/(rGO/Cu): (a) 1000x; (b) 10000x

L'analisi Raman del campione (in figura 3.25) evidenzia i picchi caratteristici dell'ossido di grafene ridotto, cioè quello a 1351 cm^{-1} della banda D e quello a 1591 cm^{-1} della banda G, oltre ai picchi 2D a 2700 cm^{-1} , D + G a 2930 cm^{-1} e 2D' a 3150 cm^{-1} [176].

A raman shift più bassi si possono osservare picchi relativi a ossidi di rame Cu_2O : 150 , 218 , 523 e 640 cm^{-1} [152]. A giudicare dall'analisi Raman, non vengono mostrate bande o picchi relativi alla presenza di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [114], probabilmente a causa della sua bassa quantità.

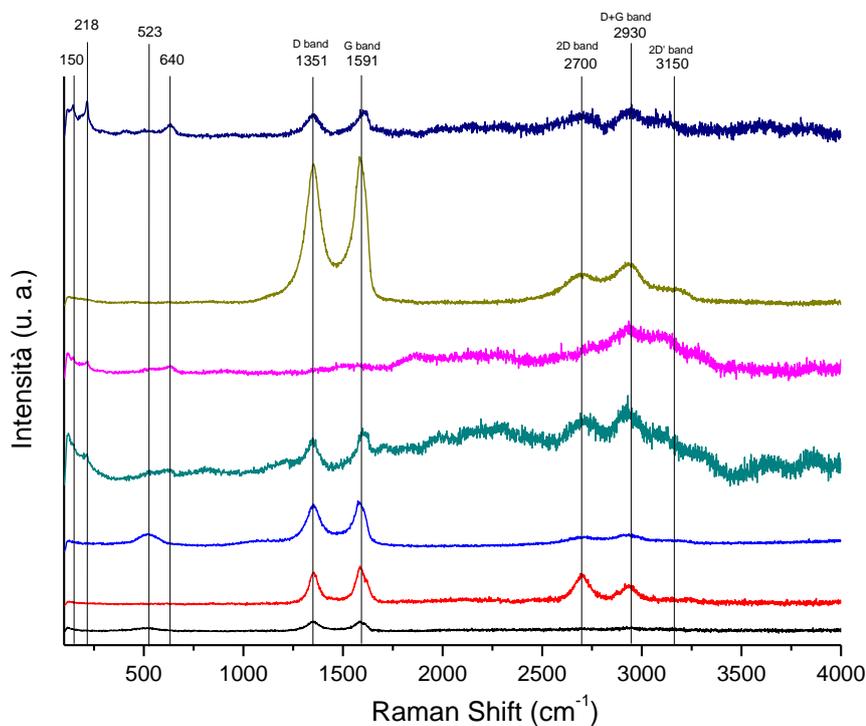


Figura 3.25: Spettro Raman effettuato in diverse zone dell'elettrodo di Ni/(rGO/Cu) tra 100 e 4000 cm^{-1}

- Ciclovoltammetrie:

Nella figura 3.26 viene mostrata la CV per la soluzione 0,1 M di NaOH: nella prima scansione (CV1 – curva nera) è presente il picco ossidativo del Cu nel supporto a -0.11 V vs SCE di intensità 1,22 mA/cm². A 0.39 V la corrente inizia ad aumentare producendo un picco di ossidazione molto simile per forma a quelli già osservati per gli elettrodi di Ni/Cu e di Ni-Al/Cu. Questo picco anodico può essere attribuito al passaggio Ni(II)/Ni(III). A conferma di questo, la scansione di ritorno manifesta il picco catodico delle specie di Ni(III) di riduzione a potenziale di 0,22 V. Nelle successive ciclovoltammetrie il picco sembra calare d'intensità, fenomeno attribuibile ad una modifica della superficie dell'elettrodo, come ad esempio la perdita di materiale in superficie. Quest'ultima ipotesi può essere sostenuta dal fatto che durante i 3 cicli la densità di corrente sviluppata è sempre minore rispetto a quella del precedente.

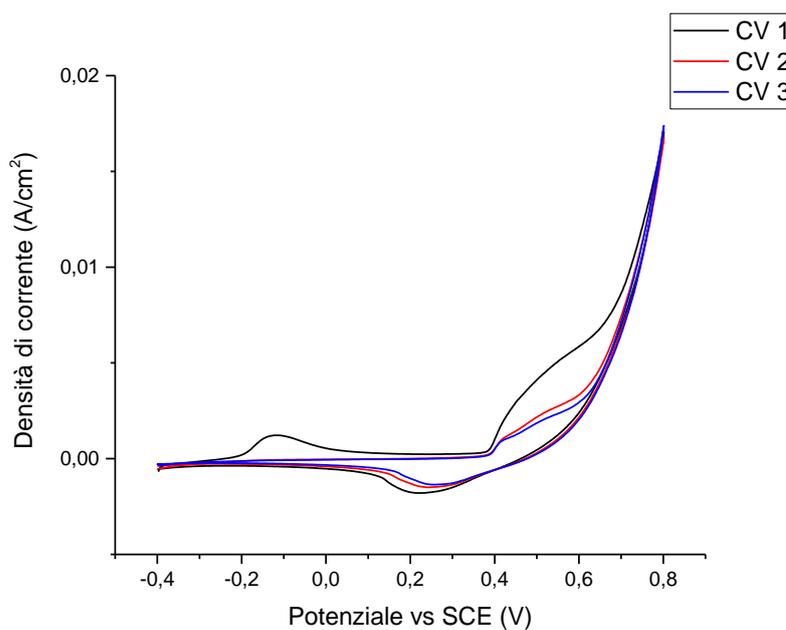


Figura 3.26: Voltammetria ciclica per l'elettrodo Ni/(rGO/Cu) in una soluzione di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

In presenza di glucosio (figura 3.27) le CV rivelano un andamento molto simile a quello mostrato dalla lastrina rGO/Cu, con la presenza di due picchi ossidativi a 0.38 V e 0.49V vs SCE, dovuti all'ossidazione del glucosio. Non si osservano i picchi di riduzione osservati nell'immagine precedente causati dalla riduzione delle specie di Ni(III). Questo

fenomeno potrebbe essere spiegato dalla perdita del materiale elettrodepositato in superficie durante le prove o la completa riduzione di tutte le specie di Ni(III) presenti all'elettrodo, durante il processo di ossidazione del glucosio, tale da giustificare l'assenza del picco riduttivo nella scansione verso potenziali negativi.

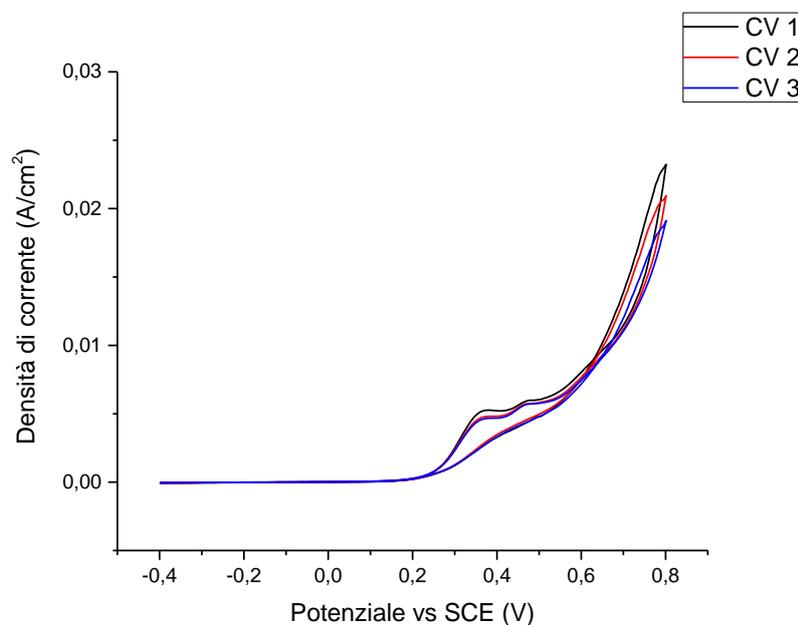


Figura 3.27: Voltammetria ciclica per l'elettrodo Ni/(rGO/Cu) in una soluzione 10mM di glucosio in 0,1 M di NaOH: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

3.1.7. Lastrina Au/(rGO/Cu)

La lastrina di Au/(rGO/Cu) è stata prodotta tramite elettrodeposizione di una soluzione acquosa di H₂AuCl₄ (0,05M) applicando il potenziale di -0,9 V vs SCE per 25 secondi.

- Caratterizzazione

Le immagini SEM in figura 3.28-a mostrano disomogeneità nella copertura del rGO sulla lastrina. In particolare, l'immagine 3.28-a, è acquisita sfruttando gli elettroni retrodiffusi, in cui la colorazione passa da grigio chiaro a grigio scuro con il diminuire del peso atomico dell'elemento coinvolto (quindi il carbonio risulta più scuro del Cu). L'EDS evidenzia che nelle zone più scure (figura 3.28a – punto 2) la quantità di carbonio depositata è maggiore (15,5% in peso), mentre è presente una minore quantità di Au

(4,5% p/p) con un rapporto atomico C/Au pari a circa 55. Le zone più chiare (figura 3.28a - punto 1) invece hanno un tenore di carbonio più basso (circa 2% p/p) e presentano più Au elettrodepositato (16,6% p/p), con rapporto atomico C/Au di circa 2. Dall'andamento dell'EDS sembra quindi che la presenza di rGO sfavorisca l'adesione delle particelle d'oro.

L'ingrandimento nella zona scura (3.28-b) mostra la presenza di particelle d'oro di dimensioni attorno a 100 nm disperse sulla superficie dell'rGO.

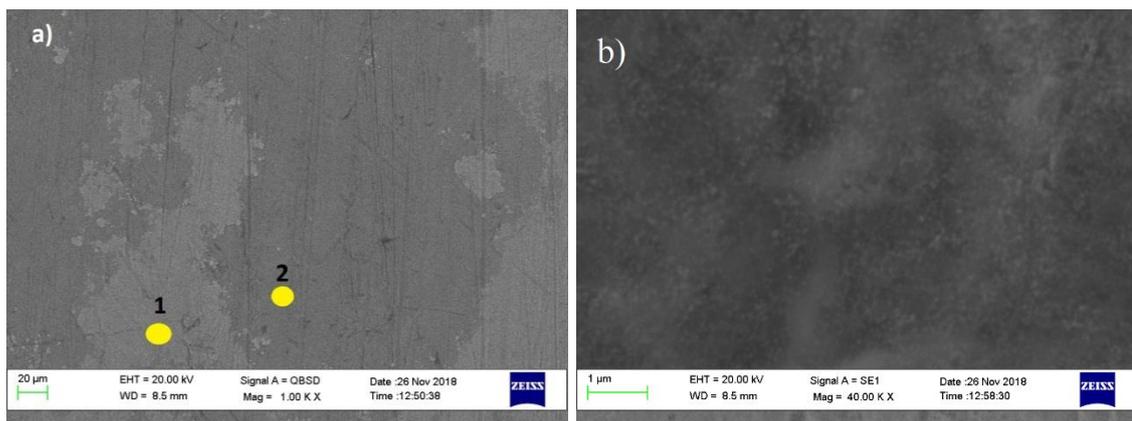


Figura 3.28: Immagini SEM e analisi EDS della superficie della lastrina di Au-(rGO)/Cu elettrodepositato su Cu a differenti ingrandimenti: (a) 1000x e relativi dati acquisiti - (b) 40000x

Anche gli spettri Raman (figura 3.29) confermano quanto già osservato al SEM, infatti è possibile osservare come le bande caratteristiche dell'ossido di grafene ridotto (D, G, 2D, D + G e 2D', rispettivamente a 1362, 1595, 2700, 2932 e 3141 cm^{-1} [176]), risultino più o meno intense nelle diverse zone, a conferma di una deposizione non perfettamente omogenea. Oltre a ciò sono presenti a 623 cm^{-1} e a 207 cm^{-1} i picchi relativi al Cu_2O , mentre a 290 cm^{-1} c'è il picco del CuO , osservabile solo in alcuni punti della lastrina [152].

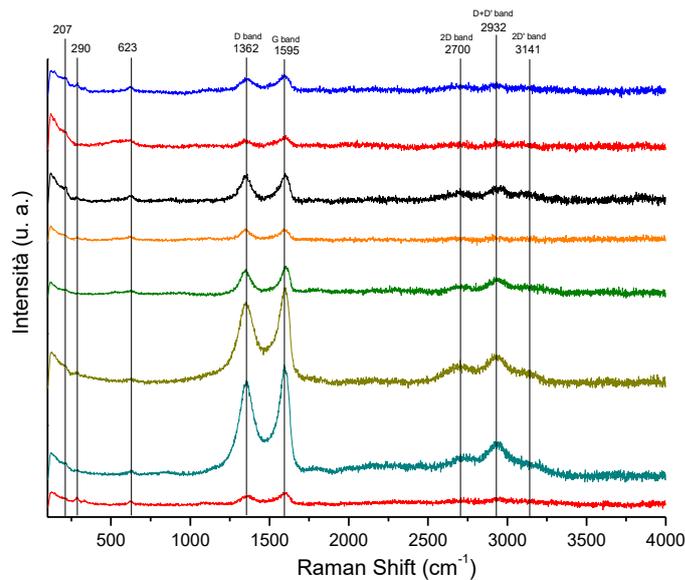


Figura 3.29: Spettri Raman acquisiti in diverse zone dell'elettrodo di Au/rGO/Cu tra 100 e 4000 cm^{-1}

- Ciclovoltammetrie:

La prima scansione (CV1 – curva nera) in figura 3.30a mostra un picco di ossidazione molto allungato, che inizia a potenziale -0,19 V e raggiunge il suo massimo a -0,12 V vs SCE con densità di corrente di $1,77 \text{ mA/cm}^2$. Ingrandendo la zona compresa tra -0,1 e 0,4V (figura 3.30b) appare visibile un secondo picco, a circa 0,05 V vs SCE, che si sposta via via a potenziali più positivi nelle scansioni successive.

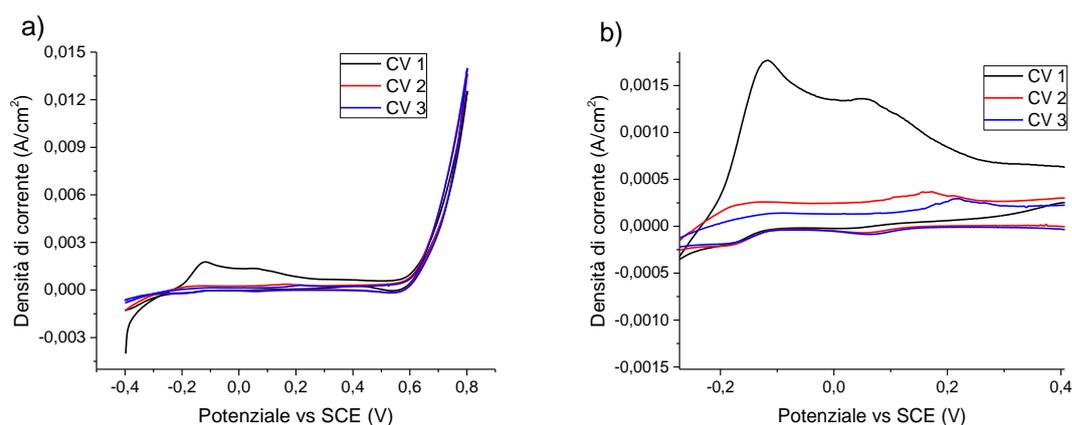


Figura 3.30: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Au-(rGO)/Cu in una soluzione 0,1 M di NaOH (a): scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu e ingrandimento (b)

Questo picco anodico è attribuibile alla formazione della specie $\text{Au-OH}_{\text{ads}}$, che in letteratura viene riportata a potenziali compresi tra -0,1 e 0,3 V vs SCE. Il processo porta alla formazione del *pre-monostrato* (così detto perché è uno step precedente all'ossidazione dell'oro) sulla superficie delle particelle d'oro, il quale si ipotizza sia la componente catalitica alla base dell'ossidazione del glucosio [97], [179].

In figura 3.31-a vengono confrontate le prime scansioni di ciclovoltammetria per gli elettrodi a base di rGO/Cu e la lastrina di Cu. Per tutti gli elettrocatalizzatori è visibile il picco di ossidazione del Cu, ma solo quello di Au/(rGO/Cu) mostra questo andamento attribuito alla presenza di Au (figura 3.31b).

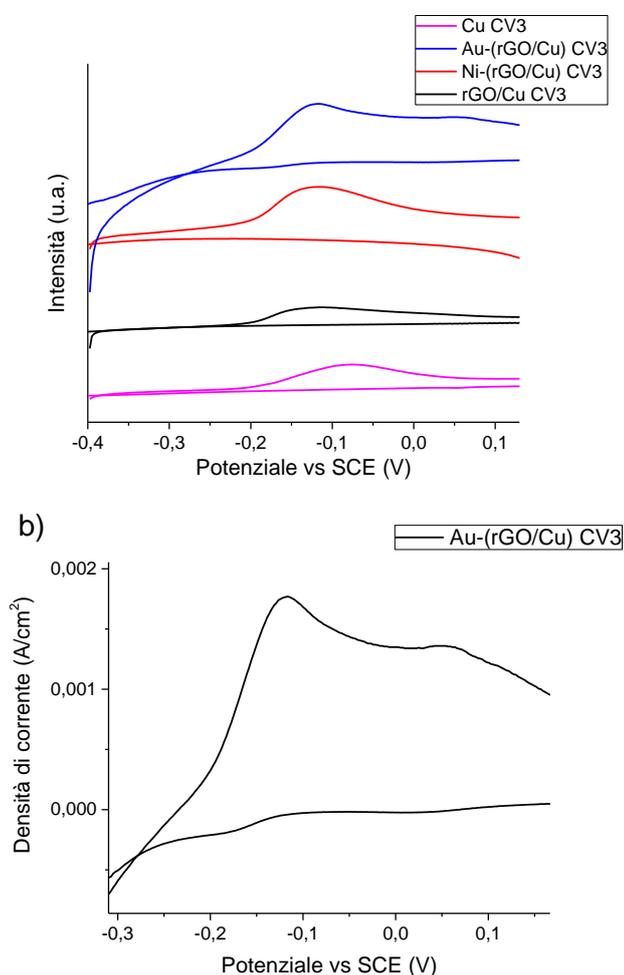


Figura 3.31: Confronto tra voltammetrie cicliche per la lastrina di Cu e gli elettrodi a base di rGO in soluzione di NaOH 0,1 M: (a) rGO/Cu vs lastrina di Cu; (b) rGO/Cu vs Au(rGO/Cu); (c) Ni-(rGO/Cu) vs Au-(rGO/Cu); (d) ingrandimento per la lastrina di Au-rGO/Cu/Cu

In presenza di glucosio (figura 3.32) le scansioni evidenziano due picchi di ossidazione, con massimo a 0,4 V e 0,6 V vs SCE.

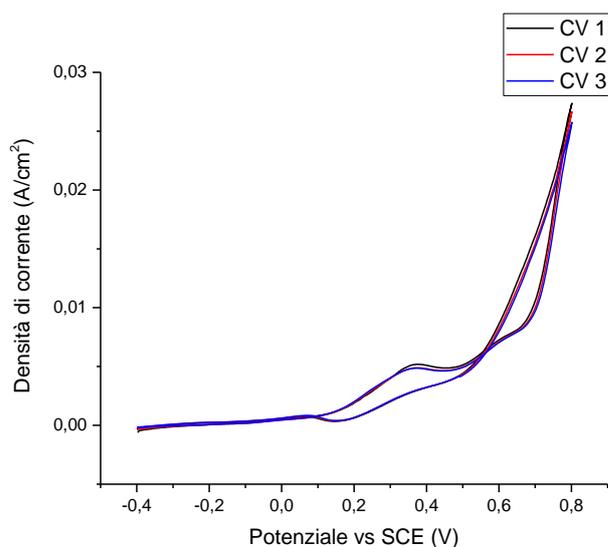


Figura 3.32: Voltammetria ciclica per l'elettrodo di Au-(rGO)/Cu in una soluzione 10mM di glucosio in 0,1 M di NaOH (a): scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu

Gli studi pregressi sui catalizzatori a base di oro nell'ossidazione elettrochimica del glucosio attribuiscono il picco di ossidazione alla conversione del glucosio a gluconolattone (l'estere ciclico dell'acido gluconico), un processo che coinvolge lo scambio di $2 e^-$, che viene indicato a potenziali di $\cong 0,4$ V, mentre a potenziali più alti avverrebbe l'ulteriore ossidazione di intermedi di reazione [180].

A differenza di quanto visto con nelle altre lastrine, nella scansione inversa osserviamo lo stesso fenomeno già osservato in figura 3.7 per la lastrina di Ni, con la scansione inversa che "incrocia" quella di andata a potenziali intorno a 0,6 V vs SCE. Questo fenomeno è dovuto a ioni OH^- adsorbiti all'interfaccia elettrodo/elettrolita che continuano ad essere ossidati nella scansione inversa. Ciò avviene perché il processo di adsorbimento/desorbimento di queste specie è più lento della reazione di ossidazione stessa [161].

Confrontando le diverse lastrine di rGO/Cu sin qui studiate con la lastrina di rame nuda è emerso che la presenza del GO sembra favorire la reazione di evoluzione di ossigeno. Infatti, come mostrato in figura 3.33 in presenza di rGO, l'onset della scarica di OER anticipa, passando da circa 0.65 a circa 0.6V vs SCE, portando ad un incremento della densità di corrente sviluppata. Lo stesso avviene in presenza di Ni/rGO/Cu e Au/rGO/Cu.

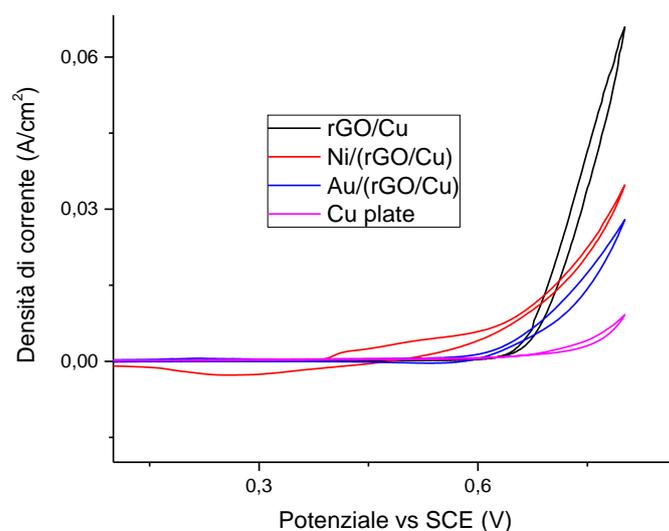


Figura 3.33: Confronto tra voltammetrie cicliche dei catalizzatori di Cu, rGO/Cu, Ni/rGO/Cu, Au/rGO/Cu in soluzione di NaOH 0,1 M

L'attività catalitica di ciascuna nei confronti del glucosio è influenzata dalla presenza del rame, che porta alla formazione dei due picchi osservati in tutte le scansioni dei catalizzatori a base di rGO (figura 3.34). È interessante notare come il massimo del primo picco di ossidazione sia abbastanza simile per tutti gli elettrocatalizzatori, mentre l'onset del picco per Au/rGO/Cu sia spostato verso potenziali meno anodici. Per la lastrina Ni/rGO/Cu avviene lo stesso fenomeno ma per il secondo picco ossidativo. Quindi in entrambi i casi la presenza della fase attiva, Ni o Au, va a variare l'attività del catalizzatore per la reazione in esame.

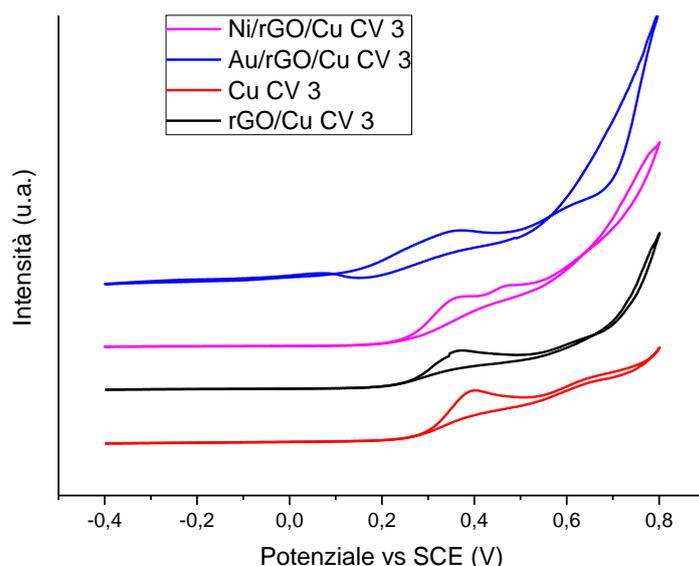


Figura 3.34: Confronto fra le CV in soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M per le diverse lastre a base di rGO/Cu e lastrina di Cu: (a) Cu vs rGO/Cu, (b) Cu vs Au-(rGO/Cu), (c) Cu vs Ni-(rGO/Cu), (d) Au-(rGO/Cu) vs Ni-(rGO/Cu)

3.2. Elettrocatalizzatori 3D: schiume di Cu e Ni

Terminate le prove con i catalizzatori 2D si è passati all'utilizzo dei sistemi 3D, per cercare di sfruttarne i vantaggi, come l'elevata area superficiale. Gli elettrocatalizzatori testati sono le schiume a base di rame e di nichel utilizzati tal quali.

- Caratterizzazione del catalizzatore di Cu fresco

Le immagini SEM mostrano la superficie e la struttura della schiuma di Cu. In particolare, in figura 3.35a vengono mostrate la struttura a cella aperta e la macroporosità, che le conferiscono l'elevata area superficiale rispetto a sistemi 2D. Ad ingrandimenti più elevati è possibile osservare la struttura bulk caratteristica dei metalli e i bordi di grano (Figura 3.35-b), inoltre sono visibili strutture cristalline cubiche e poliedriche tipiche degli ossidi di rame.

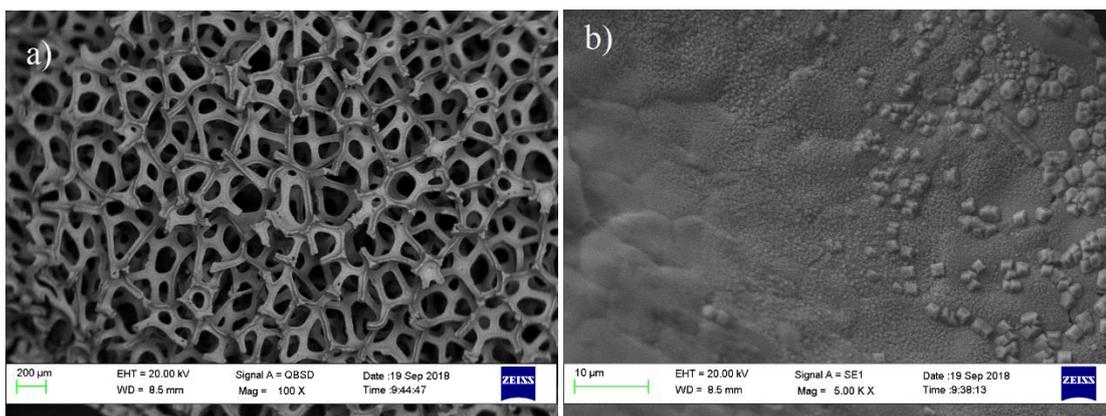


Figura 3.35: Immagini SEM della superficie della schiuma di Cu dopo pretrattamento: ingrandimento a 100x (a) e a 5000x (b)

La presenza di questi ossidi è confermata dall'analisi Raman (figura 3.36), che evidenzia la presenza dei picchi caratteristici del Cu_2O a 150, 215, 415, 523 e 636 cm^{-1} [152], visibili in varie zone della superficie analizzata.

La presenza di ossidi sulla superficie, a differenza di quanto visto per la lastrina di Cu, è dovuta molto probabilmente alla maggiore superficie attiva della schiuma esposta all'aria e alla presenza di difetti, che la rendono molto più incline all'ossidazione.

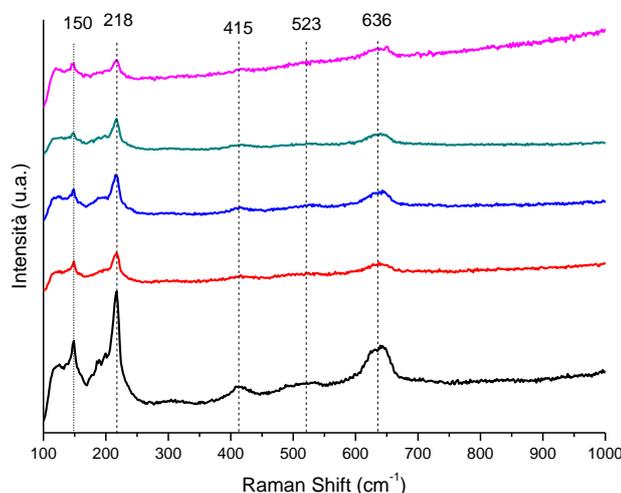


Figura 3.36: Spettri Raman acquisiti in diverse zone della schiuma di Cu fresh

- Ciclovoltammetrie:

Le CV in NaOH 0,1 M (in figura 3.37a,b) mostrano un intenso picco ossidativo tra -0,2 V e 0,2 V con un massimo di corrente di 2,6 mA/cm^2 . L'ossidazione, visibile solo nella prima scansione, è osservabile anche per la lastrina di Cu (figura 3.2). Come già visto, in

questi range di potenziali avviene il passaggio tra Cu(0)/Cu(II) (eq. 3.1-3.2) [181], [182]. In questo caso, la densità di corrente del picco è nettamente maggiore, rispetto alla lastrina di Cu, per effetto dell'elevata area superficiale della schiuma macroporosa, che quindi possiede un numero più elevato di siti attivi. Questa caratteristica permette di osservare la formazione del picco anodico a circa 0,3 V vs SCE attribuibile alla formazione delle specie di rame (III) CuOOH.

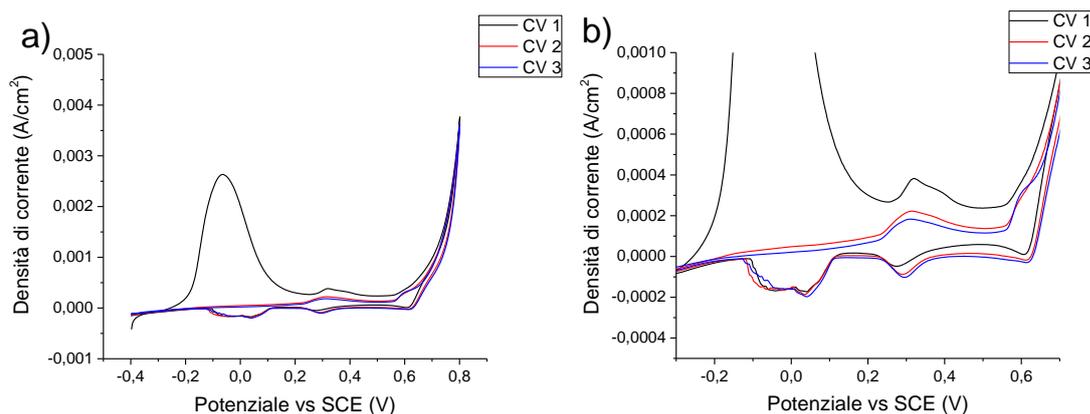


Figura 3.37: Voltammetria ciclica per la schiuma di Cu in una soluzione di NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a), ingrandimento tra -0,3 V e 0,7 V vs SCE(b)

A potenziali di circa 0,6V vs SCE ha inizio la scarica di corrente dell'evoluzione di O₂, in quello stesso punto è presente come spalla il terzo picco anodico attribuibile alla formazione di specie di CuOOH [181].

Nelle scansioni inverse sono visibili 2 picchi catodici di bassa intensità: il primo a 0,3 V ed il secondo, a potenziali compresi tra -0,2 e 0,2 V, che è a sua volta sdoppiato in due picchi. Considerando che nelle scansioni successive non vi è più traccia del primo picco anodico, il più intenso, si può affermare che la prima ossidazione del Cu sia irreversibile nell'intervallo di potenziali scansionati (così come già visto per la lastrina di Cu). Perciò possiamo ipotizzare che il picco intorno a 0,3 V sia dovuto alla riduzione di specie di Cu(III)-OOH [181], [183] e il secondo potrebbe essere dovuto alla riduzione di specie derivanti dalla formazione di O₂ durante la OER che non sono riuscite a diffondere fuori dai pori o dalla superficie prima della scansione inversa.

Nella scansione effettuata in presenza di glucosio (figura 3.38a) l'unico picco visibile è quello dovuto alla sua ossidazione, compreso tra 0,3 e 0,7 V vs SCE. La sua intensità è massima durante la prima scansione (14,4 mA/cm²) e cala gradualmente in quelle successive.

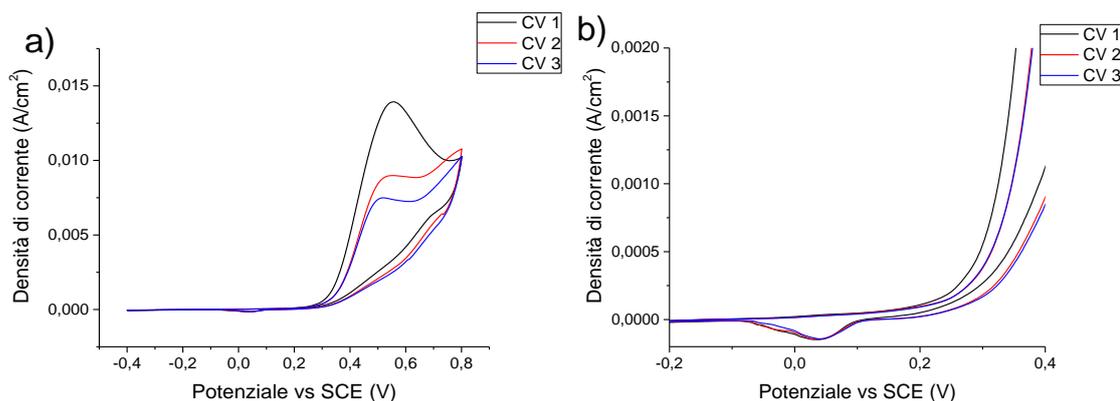


Figura 3.38: Voltammetria ciclica per l'elettrodo schiuma di Cu in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a), ingrandimento tra -0,2 V e 0,4 V vs SCE (b)

Anche in questo caso le scansioni inverse mostrano la formazione di un picco riduttivo di intensità irrilevante, inferiore ai 0,5 mA, a potenziali compresi tra -0,1 e 0,1 V vs SCE nell'ingrandimento in figura 3.38b attribuito di nuovo alla possibile riduzione dell' O_2 .

Come mostrato nell'immagine 3.39, rispetto alla lastrina di Cu la schiuma mostra l'onset di ossidazione del glucosio a potenziali maggiori di circa 0,1 V, inoltre non si osserva più il doppio picco di ossidazione.

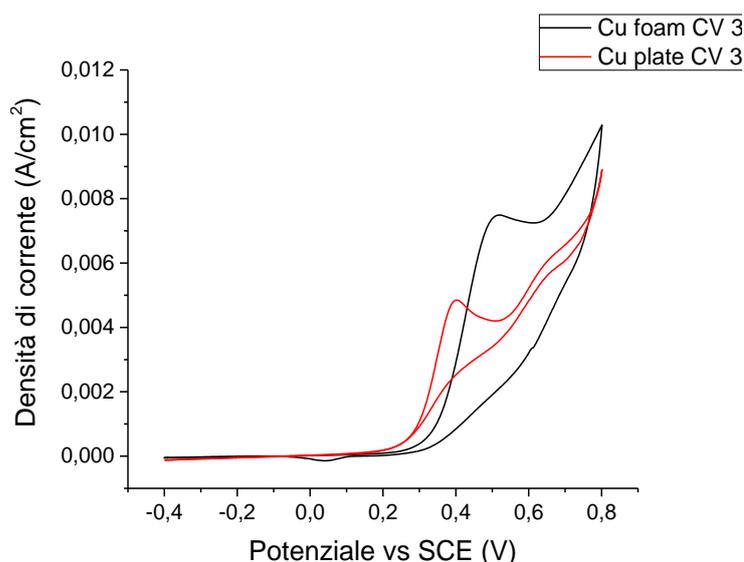


Figura 3.39: Confronto tra voltammetrie cicliche per gli elettrodi schiuma di Cu – linea nera e lastrina di Cu – linea rossa in NaOH 0,1 M

- Caratterizzazione del catalizzatore di Ni fresco:

Le immagini SEM per la schiuma di Ni evidenziano la sua struttura macroporosa (figura 3.40a) e la sua superficie (figura 3.40b), con la presenza di bordi di grano che costituiscono la struttura metallica del Ni e la sua caratteristica rugosità

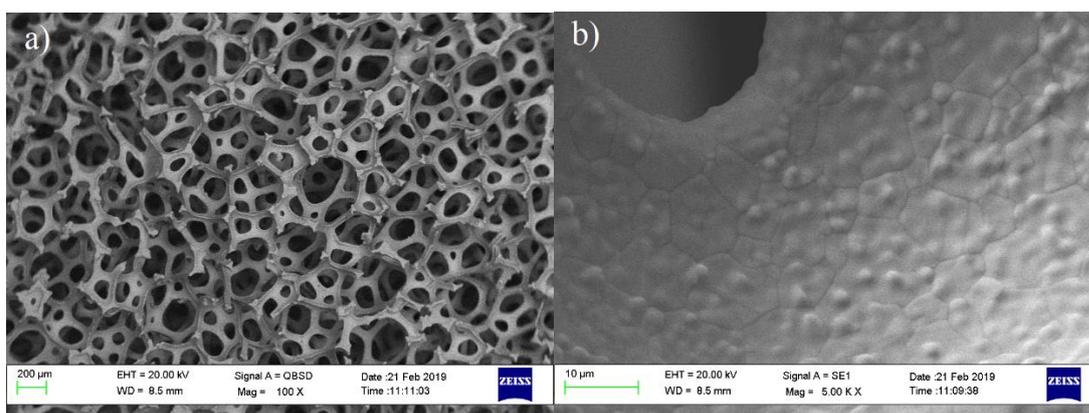


Figura 3.40: Immagini SEM della superficie della schiuma di Ni dopo pretrattamento: ingrandimento a 100x (a) e a 5000x (b)

Non sono visibili strutture relative alla presenza di ossidi di Ni, come confermato dagli spettri Raman, data la sua minore propensione all'ossidazione rispetto al Cu.

- Ciclovoltammetrie:

Le scansioni in soluzione di NaOH 0,1 M (figura 3.41a) un picco tra 0,2 e 0,5 V vs SCE di 1,27 mA/cm² attribuibile alla coppia redox Ni(II)/Ni(III) [168]. Non sono presenti picchi di ossidazione di Ni(0) a Ni(II) però è noto che, come il Cu, anche il Ni subisce un effetto di ossidazione a Ni(OH)₂ quando immerso in soluzioni alcaline [115], [184]. Questo rende conto della presenza degli idrossidi sulla superficie del catalizzatore, che vengono poi ossidati nelle ciclovoltammetrie.

Nell'ingrandimento in figura 3.41b, il picco in questione sembra essere costituito da due picchi, forse a causa della formazione di diverse specie di Ni(III) a partire dalle diverse forme cristalline del Ni(OH)₂, come illustrato nelle reazioni 3.10 e 3.11 [185], [186]:





La scarica di corrente dell'O₂ è molto intensa e l'onset è a circa 0,5V vs SCE.

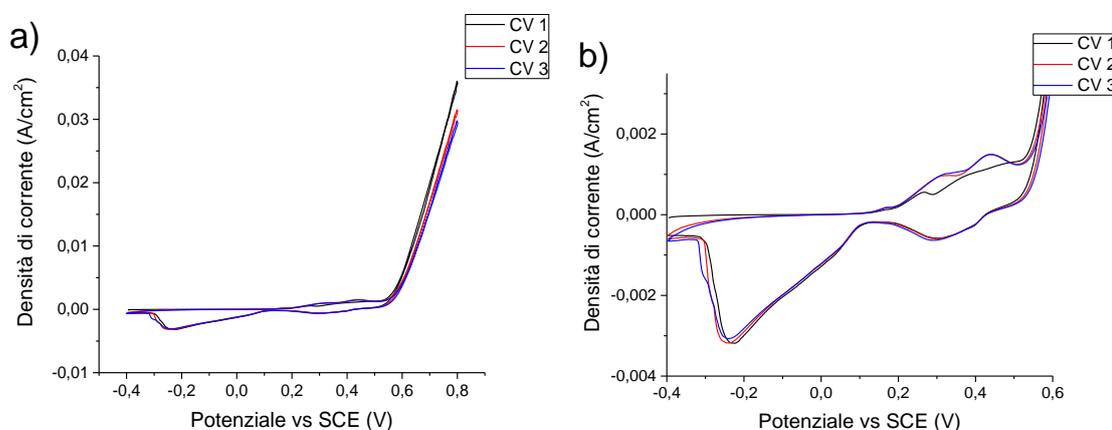


Figura 3.41: Voltammetria ciclica per l'elettrodo schiuma di Ni in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a), ingrandimento tra -0,4 V e 0,6 V vs SCE (b).

Nella scansione inversa si registra un primo picco catodico a potenziali tra 0,5 e 0,2 V ed un secondo picco catodico a potenziali molto inferiori con massimo tra -0,2 e -0,3 V, con la corrente catodica che inizia ad aumentare già a circa 0,1 V. Il primo è attribuibile alla riduzione degli ossi-idrossidi di Ni(III) formati. Il secondo picco, sia per la densità di corrente catodica sviluppata, che per la forma e il potenziale a cui si sviluppa (da 0,1 a -0,2 V), non è attribuibile né a un ulteriore passaggio di specie di Ni (III) ridotte né al passaggio da Ni(II) a Ni(0), che in letteratura è riportato a potenziali inferiori [187], oltretutto nelle scansioni successive non risulta visibile alcun picco di ossidazione attribuibile all'ossidazione da Ni(0) a Ni(II).

Per cui si è ipotizzato che anche in questo caso, data l'area superficiale elevata della schiuma, delle specie O₂ rimaste adsorbite all'elettrodo durante la scarica di ossigeno, non siano passate in soluzione e vengano ridotte durante la scansione di ritorno.

In presenza di glucosio (figura 3.42) le scansioni mostrano tra 0,2 e 0,35 V il passaggio da Ni(OH)₂ a NiOOH, visto anche nell'immagine precedente, che precede l'onset dell'ossidazione del glucosio a circa 0,3 - 0,4 V vs SCE [115], [162].

Dalle scansioni inverse si può notare lo sviluppo di una corrente catodica che come nella CV in NaOH inizia a circa 0,2 V e raggiunge il suo massimo tra -0,1 e -0,2 V attribuibile alla riduzione dell'O₂ rimasto sul catalizzatore.

Per la schiuma di Nickel le densità di corrente registrate durante il picco di ossidazione del glucosio si sono rivelate molto inferiori a quelle per la schiuma di Cu, questo indica in teoria una minore attività verso l'ossidazione del glucosio.

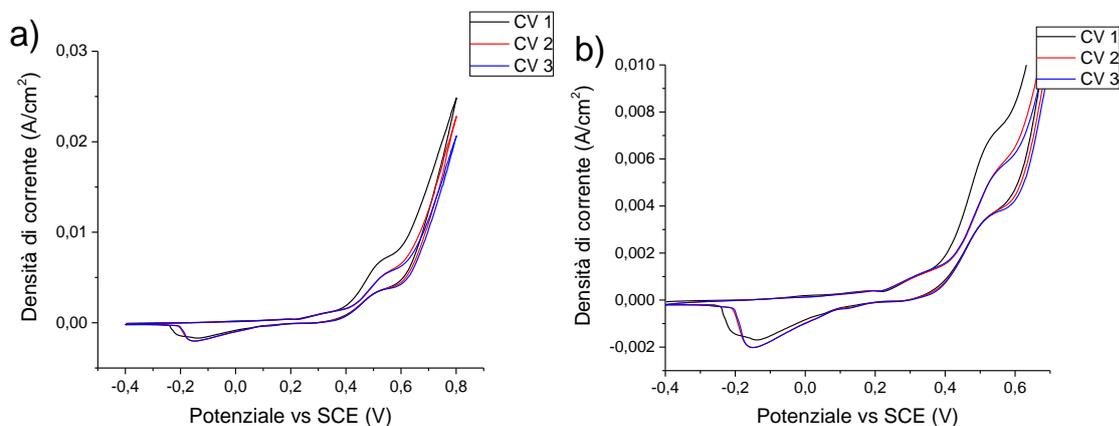


Figura 3.42: Voltammetria ciclica per l'elettrodo schiuma di Ni in una soluzione di glucosio 10 mM in NaOH 0,1 M: scan 1 - linea nera; scan 2 - linea rossa; scan 3 - linea blu (a) ed ingrandimento tra -0,4 V e 0,7 V vs SCE (b)

- Prove catalitiche:

Le Cronoamperometrie per le due schiume (mostrate in figura 3.43) sono state effettuate utilizzando 3 diversi potenziali target: 0,4 V, 0,5 V, 0,6 V vs SCE, scelti in base a quanto osservato dalle ciclovoltammetrie effettuate.

Essendo prove spot, l'impulso è stato applicato per un tempo di 1500s, ritenuto sufficiente per indagare sulla possibile attività catalitica degli elettrocatalizzatori nei confronti di un decorso selettivo della GOR verso la formazione di acido gluconico e acido glucarico, utilizzando 25 ml di una soluzione 0,010 M di glucosio.

L'efficienza faradica per l'acido gluconico è stata calcolata considerando un processo ossidoriduttivo che coinvolge due elettroni, mentre per l'acido glucarico è stato considerato il trasferimento totale di 6 e⁻: 2 e⁻ per dare GO ed altri 4 e⁻ per la successiva ossidazione a dare GA. Il processo segue il decorso indicato nelle reazioni seguenti (3.12, 3.13):



La miscela di reazione è stata poi analizzata tramite analisi HPLC.

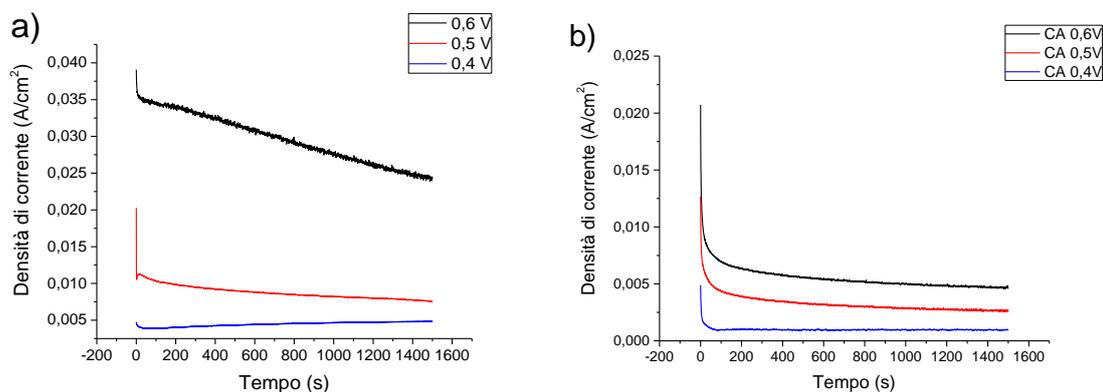


Figura 3.43: Cronoamperometrie effettuate per la schiuma di Cu (a) e di Ni (b) per 1500 s in una soluzione di glucosio 10mM a potenziali 0,6 V – linea nera, 0,5 V – linea rossa e 0,4 V – linea blu.

Le cronoamperometrie mostrano come all'aumentare del potenziale aumenti il passaggio di corrente. La densità di corrente diminuisce nel tempo a causa del calo della concentrazione di reagente nel bulk della soluzione. Alcune curve invece presentano praticamente da subito un plateau, come nel caso della schiuma di Ni, in questo la diffusione del reagente nel doppio strato è il processo limitante.

Inoltre, come era lecito aspettarsi dalle ciclovoltammetrie, la schiuma di Cu sviluppa densità di corrente nettamente superiori rispetto a quella di Ni.

Data la facilità con cui il glucosio tende ad isomerizzare e degradare in ambiente alcalino [37], [38], le soluzioni di glucosio sono state utilizzate poco dopo la loro preparazione. Allo stesso modo l'analisi delle soluzioni di reazione con HPLC è stata effettuata subito dopo ogni prova cronoamperometrica, per evitare che la degradazione del glucosio falsasse i risultati ottenuti. I dati relativi a conversione, selettività ed efficienza faradica (FE) sono riportati rispettivamente per la schiuma di Cu e quella di Ni ad ogni potenziale usato nella tabella 3.1.

Tabella 3.1: Conversione, selettività ed efficienza faradica ottenute per la schiuma di Cu e di Ni per ciascun potenziale indagato.

	Cu foam			Ni foam		
	Conv.	Sel.	FE	Conv.	Sel.	FE
0,4 V						
Glucosio	21	/	/	10	/	/
Ac. Gluconico	/	4	2	/	8	9
Ac. Glucarico	/	/	/	/	/	/
0,5 V						
Glucosio	31		/	19		/
Ac. Gluconico	/	3	1	/	9	7
Ac. Glucarico	/	/	/	/	/	/
0,6 V						
Glucosio	64	/	/	25	/	/
Ac. Gluconico	/	1,5	0,4	/	28	15
Ac. Glucarico	/	/	/	/	3	5

I dati ottenuti mostrano che per la schiuma di Cu, a fronte di una maggiore conversione di glucosio, la selettività in acido gluconico decresce all'aumentare del potenziale, così come la FE, mentre non si ottiene acido glucarico. Da letteratura infatti, è stato evidenziato come i maggiori prodotti per la reazione di ossidazione del glucosio, utilizzando Cu come elettrodo, siano i formiati CHO_2^- . Questo suggerisce che il meccanismo di reazione per la GOR su elettrodi di Cu coinvolga principalmente la rottura dei legami C-C, per formare prodotti con un numero di carbonio minore di 6, piuttosto che passare attraverso l'ossidazione parziale dei vari derivati a sei atomi di carbonio [158]. I dati ottenuti dall'analisi HPLC confermano questa tesi, mostrando che i sottoprodotti principali ottenuti sono appunto C1 e C2 come acido formico ed acido ossalico.

Nonostante le basse densità di corrente fatte registrare, è il Ni che produce i migliori risultati, arrivando con basse conversioni ad ottenere fino al 28% di selettività in acido gluconico, con FE del 15% e circa il 3% in selettività per l'acido glucarico a 0,6 V vs SCE, con FE del 5% circa.

- Caratterizzazione dei catalizzatori dopo reazione:

La caratterizzazione delle schiume è stata effettuata dopo il termine dell'intero ciclo catalitico che comprende le CV e le CA a diversi potenziali.

Le immagini SEM delle schiume di Cu e Ni (figura 3.44) dopo reazione non mostrano variazioni significative rispetto alle immagini prima di reazione, tuttavia le analisi EDS mostrano per entrambi i catalizzatori la presenza di ossigeno. Presumibilmente dovuta alla formazione degli ossidi di Cu e Ni osservato anche attraverso le ciclovoltammetrie.

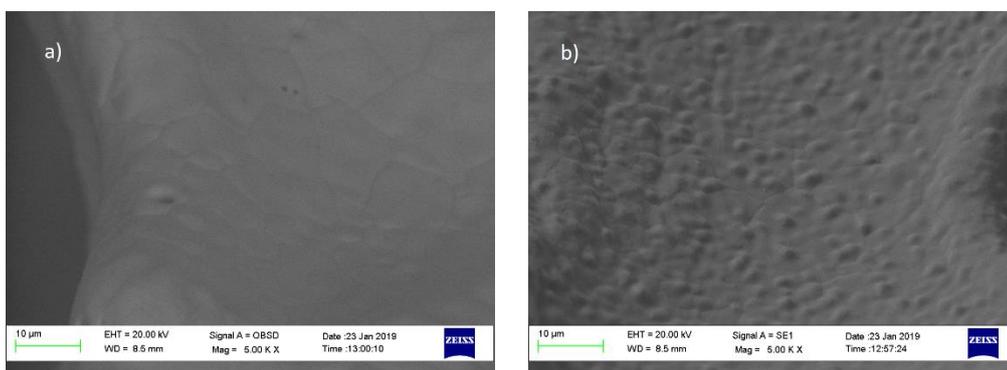


Figura 3.44: Immagini SEM della superficie della schiuma di Cu (a) e Ni (b) dopo i test catalitici.

Gli spettri Raman della schiuma di Cu (figura 3.45), mostrano l'avvenuta formazione di ossidi di Cu(II) come CuO, evidente dai picchi a 298 cm^{-1} e 345 cm^{-1} caratteristici di questa specie [152], mentre il picco a 630 cm^{-1} può essere attribuito sia alla presenza di CuO che al Cu_2O .

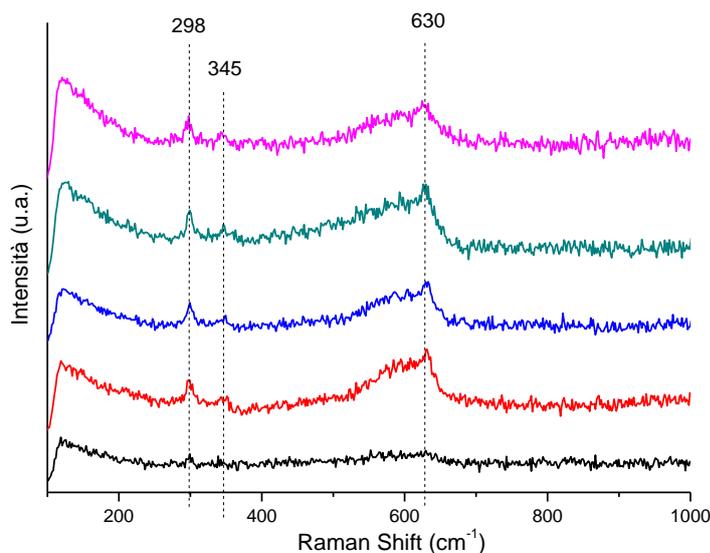


Figura 3.45: Spettri Raman acquisiti in diverse zone dell'elettrodo di Cu tra 100 e 2000 cm^{-1} , nell'immagine viene magnificata la zona tra 100 e 1000 cm^{-1}

Sugli spettri Raman della schiuma di Ni (figura 3.46) è visibile il picco a 992 cm^{-1} , caratteristico della fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, mentre le bande a 3498, 3570 e 3608 sono caratteristiche dello stretching dei legami OH dell'acqua all'interno del reticolo, intercalata tra gli strati o superficiale per entrambe le fasi α e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [188].

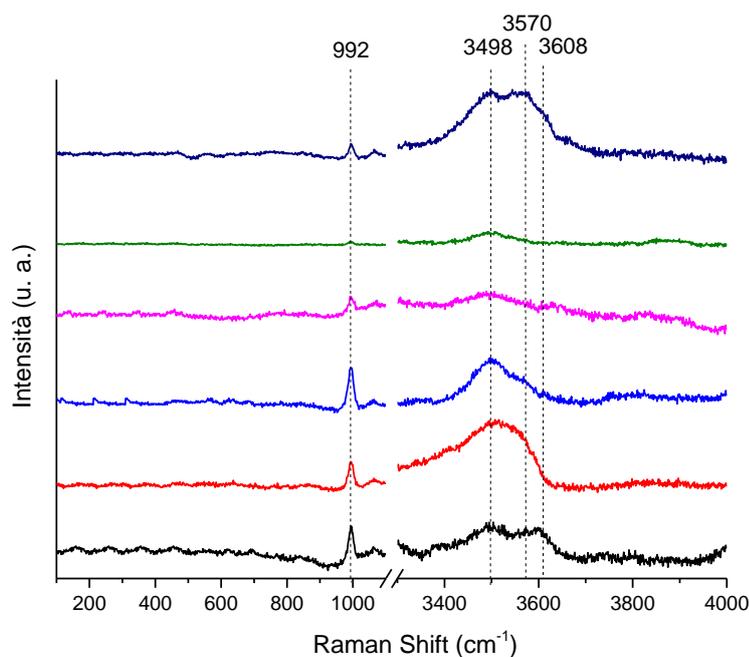


Figura 3.46: Spettri Raman effettuati in diverse zone dell'elettrodo di Ni tra 100 e 4000 cm^{-1}

4. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono state studiate ed indagate le prestazioni catalitiche di elettrocatalizzatori ritenuti candidati adatti a promuovere la reazione di elettroossidazione del D-glucosio ad acido gluconico e acido glucarico.

In generale, durante le voltammetrie cicliche, ogni elettrocatalizzatore testato ha mostrato un riscontro elettrochimico nei confronti del glucosio in soluzione.

Dalle ciclovoltammetrie condotte in NaOH è possibile affermare che il Ni è più attivo del Cu rispetto alla OER. Infatti dal confronto delle lastrine di Cu, Ni, Ni(OH)₂ e (Ni-Al)/Cu si è osservato che il Ni sposta l'onset per la reazione di evoluzione di O₂ verso potenziali meno anodici rispetto al Cu e l'aumento dell'area superficiale del Ni causato dall'elettrodeposizione accentua questo effetto. Inoltre, anche la presenza di rGO favorisce l'attività delle lastrine verso la OER, incrementando la corrente sviluppata.

L'attività di tutti i catalizzatori supportati su Cu, verso l'ossidazione del glucosio, è influenzata dal supporto, mentre la presenza di grafene ossido ridotto non sembra portare ad un aumento dell'attività catalitica per la reazione. Tutte le ciclovoltammetrie mostrano la presenza del doppio picco anodico dovuto all'ossidazione del glucosio e la successiva ossidazione di intermedi di reazione caratteristico della lastrina di Cu. Le uniche eccezioni sono rappresentate dai catalizzatori di Ni e Ni(OH)₂/Cu. In particolare, la seconda mostra un solo picco avente intensità di corrente più alta rispetto alle altre, probabilmente grazie all'elevata area superficiale delle particelle di fase attiva, che prevale sull'effetto del Cu nel supporto. Tuttavia, anche la presenza di Au sposta l'onset per l'ossidazione del glucosio a potenziali inferiori rispetto alla lastrina di Cu, ma la perdita di materiale elettrodepositato osservata rende gli elettrocatalizzatori a base di grafene non adatti all'applicazione nella reazione in esame.

Dalle valutazioni effettuate sugli studi voltammetrici, è stato concluso che probabilmente il Ni(OH)₂ e il Cu sembrano essere i migliori candidati tra le varie opzioni esaminate.

Per questo motivo lo studio è proseguito con l'utilizzo di schiume di Ni e Cu, aventi una maggiore area superficiale rispetto alle lastrine. Le scansioni effettuate in NaOH e glucosio hanno confermato quanto già visto con le lastrine ed inoltre hanno messo in evidenza la formazione delle specie di Cu(III) e Ni(III), responsabili dei processi ossidativi, non visibili nelle lastrine a causa dell'area superficiale modesta.

Si è deciso di svolgere le crono amperometrie a potenziali di 0,4, 0,5 e 0,6V vs SCE in quanto dalle ciclovoltammetrie si è visto che il picco di ossidazione del glucosio cade all'incirca in questo range di potenziali per tutti i catalizzatori.

I risultati ottenuti con i test di cronoamperometria sulle schiume metalliche di Cu e di Ni hanno evidenziato che a fronte di densità di corrente elevate la schiuma di Cu ha mostrato scarse selettività ed efficienza faradica. Si può quindi concludere affermando che la carica trasferita all'elettrodo, viene utilizzata per trasformare il reagente in un'ampia gamma di molecole a più basso peso molecolare, tra cui prevalgono ossalati e formiati.

La schiuma di Ni invece, pur mostrando una minore conversione di glucosio (la massima del 25% circa a 0,6 V vs SCE), ha messo in mostra selettività migliori, soprattutto nella formazione di acido gluconico, con un valore massimo raggiunto \cong 28% a potenziale di 0,6 V (a cui è associata una FE del 15%). L'andamento di selettività in GO cresce con il potenziale e a 0,6 V è possibile osservare anche una minima formazione di GA con selettività ed FE inferiori al 5%.

Questo risultato conferma la schiuma di Ni come il miglior candidato per il proseguimento delle ricerche riguardo un percorso che porti alla realizzazione di un catalizzatore selettivo per la GOR e per raggiungere prestazioni simili, o auspicabilmente superiori, a quelli già impiegati per questo processo e che utilizzano MnO_2/Ti .

Bibliografia

1. BP Statical Review of World Energy, 2018.
2. IEA, Internation Energy Agency: Oil 2018, <https://www.iea.org/oil2018/>, 5 marzo 2018.
3. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), “Fourth Assessment Report”.
4. Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Norsov, T. F. Jaramillo, *Sci.*, vol. 355, pp. 1-12, 2017.
5. “<http://www.sapere.it/sapere/strumenti/studiafacile/geografia-economica/Le-risorse-naturali/Le-fonti-energetiche/Le-fonti-non-rinnovabili-.html>” [Online].
6. F. Trifirò, F. Trifirò, “Introduzione” in *La chimica in soccorso dell'umanità*, Bologna, Bononia University Press, pp. 9-29, 2018.
7. Direttiva 2009/28/CE, F. Rosillo-Calle, “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*”, Trieste: Progetto Novimpresa, 2006.
9. BP Statitital review of energy, 2007.
10. C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 1090-1100, 2001.
11. N. A. Bailey, V. S. Jassal, R. Verghi, C. White, *J. Chem. Soc.*, pp. 2815-2822, 1987.
12. H. M. Jung, J. H. Choi, S. O. Lee, Y. H. Kim, J. H. Park, J. Park, *Organometallics*, vol. 21, pp. 5674-5677, 2002.
13. C. P. Casey, X. Jiao, I. A. Guzei, *Organometallics*, vol. 29, pp. 4829-4836., 2010.
14. F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, pp. 1412–1421, 2010.
15. M. T. Holtzapple, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, (2nd Edition), 2003, p. 3060–3071.
16. P. Bhaumink, P. L. Dhepe, *RSC Green Chem.*, vol. 44, pp. 1-46, 2016.
17. M. Trebostad, “*Renewable chemicals from lignin - A conceptual evaluation of thermochemical processes for production of valuable chemicals from lignin*”, Norwegian Univercity of Life Science, 2016.
18. P. L. Dhepe, P. Bhaumik, “Conversion of Biomass into sugars” in *Biomass sugars for non-fuels applications*, vol. 44, Dmitry Murzin, Olga Simakova, pp. 1-43, 2015.

19. M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Hara, A. Fukuoka, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 2312–2317, 2014.
20. Q. Zhang, M. Benoit, K. De Oliveira Vigier, J. Barrault, G. Jegou, M. Philippe, F. Jerome, *Green Chem.*, vol. 15, p. 963–969, 2013.
21. H. Ooshima, K. Aso, Y. Harano, T. Yamamoto, *Biotechnol. Lett.*, vol. 6, pp. 289–294, 1984.
22. L. Olsson, M. Galbe, G. Zacchi, in *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production, in Biofuels.*, vol. 108, Springer Berlin Heidelberg, pp. 41–65, 2007.
23. Y. Sun, Jiayang Cheng, *Bioresour Technol*, vol. 83, pp. 1-11, 2002.
24. G. Brodeur, E. Yau, K. Badal, J. Collier, K. B. Ramachandran, S. Ramakrishnan, *Enzym Res.*, pp. 1-17, 2011.
25. Gollapalli L.E., Dale B.E., Rivers D.M., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 100, pp. 23-35, 2002.
26. Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 9-37, 2009.
27. Y. S. Cheng, Y. Zheng, C. W. Yu, T. M. Dooley, B. M. Jenkins, J. S. VanderGheynst, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, vol. 162, n. 6, pp. 1768–1784, 2010.
28. T. Vancov, S. McIntosh, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, n. 17, p. 6718–6727, 2010.
29. D. G. MacDonald, N. Bakhshi, J. F. Mathews, A. Roychowdhury, P. Bajpai, M. Moo-Young, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 25, n. 8, pp. 2067-2076, 1983.
30. K. J. Zeitsch, “*The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*”, New York NY Usa: Elsevier Science, 2000.
31. J. E. Carrasco, MA. C. S´aiz, A. Navarro, P. Soriano, F. S´aez, J. M. Martinez, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, Vol. 45-46, pp. 23-34, 1994.
32. A. B. Bjerre, A. B. Olesen, T. Fernqvist, A. Ploger, A. S. Schmidt, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 49, n. 5, pp. 568-577, 1996.
33. A. S. Schmidt, S. Mallon, A. B. Thomsen, S. Hvilsted, J. M. Lawther, *J wood chem technol*, vol. 22, n. 1, pp. 39-53, 2002.
34. H. B. Davies G., *Structure*, vol. 3, pp. 853-859, 1995.
35. Y. Yan, G. Jiang, *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 8, pp. 553-569, 2014.
36. D. W. Hwang, S. Lee, M. Seo, T. D. Chung, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1033, pp. 1-34, 2018.
37. E. J. McDonald, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 45, n. 3, pp. 200-203, 1950.

38. P. A. Shaffer, T. E. Friedemann, *J. Biol. Chem.*, vol. 86, pp. 345-374, 1930.
39. R. S. Assary, T. Kim, J. J. Low, J. Greeley, L. A. Curtiss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 16603-16611, 2012.
40. I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopizky, A. Springer, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, pp. 647, 2008.
41. P. Pal, R. Kumar, S. Banerjee, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 104, pp. 160-171, 2016.
42. S. Anastasiadis, I. G. Morgunov., *Chem. Eng. Prog.*, vol. 104, pp. 160-171, 2016.
43. S. Ramachandran, P. Fontanille, A. Pandey, *C. Larroche, Recent Pat. Biotechnol.*, vol. 1, n. 2, p. 1-14, 2007.
44. H. D. Wilt, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, vol. 11, pp. 370-378., 1972.
45. P.N. Kundu, A. Das, *Indian J. Exp. Biol.*, vol. 22, pp. 279, 1984.
46. H.S. Isabell, H.L. Frush, F.J. Bates, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 24, pp. 375-378, 1932.
47. S. Hisashi, O. Shingi, F. Shigeo, Brevetto 0142725, 12 agosto 1987.
48. Y. Wang, S. Van de Vyver, K. K. Sharma, Y. Román-Leshkov, *Green Chem*, vol. 16, n. 2, pp. 719-726, 2014.
49. P. J. Miedziak, H. Alshammari, S. A. Kondrat, T. J. Clarke, T. E. Davies, M. Morad, D. J. Morgan, D. J. Willock, D. W. Knight, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Green Chem*, vol. 16, n. 6, pp. 3132-3141, 2014.
50. Y. Cao, X. Liu, S. Iqbal, P. J. Miedziak, J. K. Edwards, R. D. Armstrong, D. J. Morgan, J. Wang, G. J. Hutchings, *Catal Sci Technol*, vol. 6, n. 1, pp. 107-117, 2016.
51. S. Rautiainen, P. Lehtinen, M. Vehkamäki, K. Niemelä, M. Kemell, M. Heikkilä, T. Repo, *Catal. Commun.*, vol. 74, pp. 115-118, 2016.
52. M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n. 43, pp. 5812-5815, 2004.
53. C. Baatz, U. Pruse, *J. Catal.*, vol. 249, n. 1, pp. 34-40, 2007.
54. H. Zhang, N. Toshima, *Catal Sci Technol*, vol. 3, n. 2, pp. 268-278, 2013.
55. A. Mirescu, U. Prüße, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, n. 1-4, pp. 644-652, 2007.
56. S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, vol. 206, n. 2, pp. 242-247, 2002.
57. S. Rautiainen, P. Lehtinen, J. Chen, M. Vehkamäki, K. Niemelä, M. Leskelä, T. Repo, *RSC Adv*, vol. 5, n. 25, pp. 19502-19507, 2015.
58. B. T. Kusema, B. C. Campo, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 386, n. 1-2, pp. 101-108, 2010.

59. E. Smolentseva, B. T. Kusema, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, D. Y. Murzin, F. Castillon, S. Fuentes, A. Simakov, *Appl. Catal. Gen.*, vol. 392, n. 1-2, pp. 69–79, 2011.
60. B. T. Kusema, J. P. Mikkola, D. Y. Murzin, *Catal Sci Technol*, vol. 2, n. 2, pp. 423–431, 2012.
61. B. T. Kusema, B. C. Campo, O. A. Simakova, A. R. Leino, K. Kordás, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Y. Murzin, *ChemCatChem*, vol. 3, n. 11, pp. 1789–1798, 2011.
62. A. Villa, S. Campisi, C. E. Chan-Thaw, D. Motta, D. Wang, L. Prati, *Catal. Today*, vol. 249, pp. 103–108, 2015.
63. Y. Zhou, S. Wang, B. Ding, Z. Yang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 47, n. 2, pp. 182–186, 2008.
64. Bioenergy, IEA, task 42: “*Bio-based chemicals, value added product from bioraffineries*”.
65. F. H. Isikgora, C. R. Becer, *Polym. Chem.*, vol. 25, pp. 1-50, 2015.
66. R. Aryapratama, M. Janssen, *J. Clean. Prod.*, vol. 164, pp. 434-443, 2017.
67. S. Van de Vyver, Y. Romàn-Leshkov, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, p. 1465, 2013.
68. T. R. Boussie, E. L. Dias, Z. M. Fresco, V. J. Murphy, J. Shoemaker, R. Archer, H. Jiang, “Production of adipic acid and derivatives from carbohydrate-containing materials”. Brevetto WO2010144862, 2010.
69. F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, “Sustainable industrial processes”, Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
70. C. Weber, C. Brückner, S. Weinreb, C. Lehr, C. Essl, E. Boles, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 78, pp. 8421-8430, 2012.
71. Rivertop Renewables, Market wired, <http://www.marketwired.com/press-release/rivertop-renewables-begins-commercial-production-of-rioser-detergent-builder-2061934.htm>, 7 ottobre 2015.
72. Rennovia, Markets: Enabling Biobased Nylons, Polyurethanes, Plasticizers, and other sustainable materials, <http://www.rennovia.com/markets/>.
73. S. K. Brar, S. J. Sarma, K. Pakshirajan, “Sugar-Derived Industrially Important C6 Platform Chemicals,» in *Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry*”, Elsevier, pp. 229-240.
74. “Biorefineries-blog:biorefineries-bioproducts”, <https://biorrefineria.blogspot.com/2015/12/glucaric-acid-biorefineries.html>, dicembre 2015.

75. W. N. Haworth, W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.*, pp. 65-76 , 1944.
76. C. L. Mehlretter and C. E. Rist, *Agric. and Food Chem.*, vol. 1, pp. 779-783, 1953.
77. C. L. Mehlretter, "D-Glucaric Acid" , *Methods in Carbohydrate Chemistry*, New York, Academic Press, 1962, pp. 46-48.
78. K. Saeed, P. Priecel, J. A. Lopez-Sanchez, *Chimica oggi*, vol. 35, n. 5, pp. 7-11, 2017.
79. T. N. Smith, K. Hash, C.-L. Davey, H. Mills, H. Williams e D. E. Kiely, *Carbohydr. Res.*, vol. 350, pp. 6–13, 2012.
80. J. M. Dirkn, H. S. van der Baan, M. Van Den Broen J., *Carbohydr. Res.*, vol. 59, n. 1, pp. 63–72, 1977.
81. R. Venema F., A. Peters J., H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, vol. 77, n. 1, pp. 75–85, 1992.
82. J. Lee; B., Saha G., Vlachos D., *Green Chem*, vol. 18, n. 13, pp. 3815–3822, 2016.
83. X. Jin, M. Zhao, M. Vora, J. Shen, C. Zeng, W. Yan, Thapa P. S., B. Subramaniam, Chaudhari R. V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n. 11, pp. 2932–2945, 2016.
84. X. Jin, M. Zhao, J. Shen, W. Yan, L. He, P. S. Thapa, S. Ren, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *J. Catal.*, vol. 330, pp. 323–329, 2015.
85. J. F. Thaburet, N. Merbouh, M. Ibert, F. Marsais e G. Queguiner, *Carbohydr. Res.*, vol. 330, n. 1, p. 21–29, 2001.
86. M. Ibert, F. Marsais, N. Merbouh, C. Brückner, *Carbohydr. Res.* , vol. 337, n. 11, ppp. 1059–1063, 2002.
87. J.C. Colmenares, A. Magdziarz, A. Bielejewska, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 11254, 2011.
88. J. Masa, W. Schuhmann, *Nano Energy*, vol. 29, pp. 466–475, 2016.
89. R. L. Doyle, M. E.G. Lyons, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*, Springer International Publishing Switzerland , 2016.
90. W. Zhu, R. Zhang, F. Qu, A. M. Asiri, X. Sun, *ChemCatChem* , vol. 9, pp. 1721, 2017.
91. S. Giménez, J. Bisquert, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, Springer, 2016, pp. 41-104.
92. C. A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, *Chem. Rev.*, vol. 115, pp. 13362–13407, 2015.

93. B. Marselli, J. García-Gómez, P. A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Conminellis, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, pp. 79-83, 2003.
94. C. Comninellis, G. Chen, M. Panizza, *Electrochemistry for the Environment*, New York: Springer, 2010.
95. Martínez-Huitle C. A., Andrade L. S., *Quim. Nova*, vol. 34, pp. 850-858, 2011.
96. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, pp. 769-776., 2008.
97. K. E. Toghill, R. G. Compton, *Int. J. Electrochem. Sci.* , vol. 5, pp. 1246 - 1301, 2010.
98. S. Park, H. Boo, T. D. Chung, *Anal. Chim. Acta* , vol. 46, p. 556 , 2006.
99. Y. B. Vasil'ev, O. A. Khazova, N. N. Nikolaeva, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* , vol. 196, pp. 105, 1985.
100. D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* , vol. 14, pp. 403, 1984.
101. M. W. Hsiao, R. R. Adzic, E. G. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* , vol. 143 , pp. 759, 1996.
102. G. Kokkinidis, J. M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* , vol. 242, pp. 221, 1988.
103. L. D. Burke, *Electrochim. Acta* 39, pp. 1841, 1994.
104. B. Beden, F. Largeaud, K. B. Kokoh, C. Lamy, *Electrochim Acta* , vol. 41, n. 5, pp. 701-709, 1996.
105. Hui-Fang C., Jian-Shan Y., Xiao L., Wei-De Z., Fwu-Shan S., *Nanotechnol.*, vol. 17, n. 9, pp. 2334, 2006.
106. A. Brouzgou, P. Tsiakaras, *Top. Catal.*, vol. 58, pp. 1311–1327, 2015.
107. H. Xiao, M. and G. Zhao, *Cat.*, vol. 6, n. 1, pp. 5, 2016.
108. Y. Hu, J. Jin, P. Wu, H. Zhang, C. Cai, *Electrochim Acta* , vol. 56, n. 1, pp. 491-500, 2010.
109. H. Bode, K. Demhelt, J. Witte, vol. 11, pp. 1079, 1966.
110. R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 8, pp. 67, 1978.
111. J. F. Wolf, L. S. R. Yeh, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* , vol. 26 , p. 409, 1981.
112. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 31, pp. 39, 1971.

113. P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. De Guibert, *J. Power Sources*, vol. 8 , pp. 229, 1982.
114. D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, *Proc. R. Soc. A* , vol. 471, pp. 1-65, 2015.
115. Y. Miao, L. Ouyang, S. Zhou, L. Xu, Z. Yang, M. Xiao, R. Ouyang, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 53, p. 428-439, 2014.
116. H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* , vol. 366, pp. 1, 1969.
117. K. E. Toghill, L. Xiao, N. R. Stradiotto, R. G. Compton, *Electroanal.*, vol. 22, pp. 491, 2010.
118. Q. Yi, W. Huang, W. Yu, L. Li, X. Liu, *Electroanal.*, vol. 20, pp. 2016, 2008.
119. D. Tonelli, E. Scavetta, M. Giorgetti, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, pp. 603-614, 2013.
120. I. Gualandi, Y. Vlamidis, L. Mazzei, E. Musella, M. Giorgetti, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, pp. 143-155, 2019.
121. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* , vol. 2 , pp. 1396, 1972.
122. N.I. Zaabaa, K.L. Foa, U. Hashima, S.J.Tanb,c, W. W. Liua, C.H. Voon, *Procedia Eng.*, vol. 184, pp. 469- 477, 2017.
123. D. R. Dreyer, H. P. Jia, A. D. Todd, J. Geng, C. W. Bielawski, *Org. Biomol. Chem*, vol. 9, pp. 7292-7295., 2011.
124. B. Yuan, C. Xu, D. Deng, Y. Xing, L. Liu, H. Pang, D. Zhang, *Electrochim. Acta*, vol. 88 , pp. 708-712, 2013.
125. M. Shanmugam, K. Kim, *J. Electroanal. Chem.* , vol. 776 , pp. 82-92, 2016.
126. Y. Y. Shao, J. Wang , M. Engelhard, C. M. Wang , Y. M. Lin, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 743, 2010.
127. S. Kerzenmacher, J. Ducree, R. Zengerle, F. von Stetten, *J Power Sources* , vol. 182, n. 1, p. 66–75, 2008.
128. J. T. C. Barragan, S. Kogikoski Jr., E. T. S. G. da Silva, L. T. Kubota, *Anal. Chem.*, vol. 90, pp. 3357-3365, 2018.
129. S. Kerzenmacher, J. Ducree, R. Zengerle, F. von Stetten, *J. Power Sources*, vol. 182, n. 1, pp. 1-17, 2008.
130. Rao M.L.B., Drake R.F., *J Electrochem Soc*, vol. 116, n. 3, pp. 334–337, 1969.
131. S. Ernst, J. Heitbaum, C.H. Hamann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,» vol. 84, pp. 50–55, 1980.

132. Bolzan AE, Iwasita T, Vielstich W., *J. Electrochem. Soc.* , vol. 134, pp. 3052-3058, 1987.
133. B. Kokoh, J. M. Leger, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* , vol. 37, pp. 1333, 1992.
134. D. Bin, H. Wang, J. Li, H. Wang, Z. Yin, J. Kang, B. He, Z. Li, *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 170-178, 2014.
135. M. Ibert, P. Fuertès, N. Merbouh, C. Fiol-Petit, C. Feassond, F. Marsai, *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3589-3594, 2010.
136. N. Merbouh, J.M. Bobbit, C. Bruckner, *J. Carbohydr. Chem*, vol. 21, p. 65, 2002.
137. Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, vol. 7, n. 9, pp. 1696-1702., 1995.
138. A. G. M. da Silva, T. S. Rodrigues, S. J. Haigh, *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 7135-7148, 2017.
139. G. Therese e P. Kamath, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 1195–1204, 2000.
140. L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. A. D’Urzo, *Int. J. Electrochem. Sci.*, , vol. 3, pp. 356-408, 2008.
141. U.S. Mohanty, “Electrodeposition: Properties, Processes and Applications”, New York: Nova Science, 2012.
142. U. S. Mohanty, *J. Appl. Electrochem* , vol. 41, pp. 257-270, 2011.
143. H. Matsushima, T. Nishida, Y. Konishi, Y. Fukunaka, Y. Ito, K. Kuribayashi, *Electrochim. Acta*, vol. 48, pp. 4119-4125, 2003.
144. X. Lu, C. Zhao, *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 6616, 2015.
145. P. H. Ho, E. Scavetta, F. Ospitali, D. Tonelli, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, *Appl Clay Sci*, vol. 151, pp. 109-117, 2018.
146. P. H. Ho, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, E. Bernardi, L. Nobili, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, *Electrochim. Acta* , vol. 222, pp. 1335- 1344, 2016.
147. K. D. Vernon-Parry, *Ill-Vs Review*, vol. 13, n. 4, pp. 40-44, 2000.
148. P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, *Int. J. Res. Eng. Technol.* , vol. 6, n. 1, pp. 50-64, 2016.
149. Perkin-Elmer-Inc.-www.perkinelmer.com-2005:
https://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf.
150. M. Taddia, “ATR”, in *Appunti di chimica analitica industriale*, pp. 46-47.

151. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, *J. Chem. Educ.*, vol. 95, pp. 197-206, 2018.
152. Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. S. Yeo, *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 2473-2481, 2016.
153. A. Sarkar, S. D. Giri, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n. 3, pp. 252-259, 2016.
154. J. M. Marioli., T. Kuwana, *Electrochim. Acta*, vol. 37, pp. 1187-1197, 1992.
155. I. Zaafarany, H. Boller, *Curr. World Environ.*, vol. 4, n. 2, pp. 277-284, 2009.
156. K. Kano, M. Torimura, Y. Esaka, M. Goto, T. J. Ueda, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 372, pp. 137-143, 1994.
157. Y. Xie, C. O. Huber, *Anal. Chem.*, vol. 63, n. 17, pp. 1714-1719, 1991.
158. M. Z. Luo, R. P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 387, p. 87-94, 1995.
159. N. B. Panah, I. Danaee, M. Payehghadr, *Acta Chim. Slov.*, vol. 65, p. 312-318, 2018.
160. J. S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, pp. 1-26, 2018.
161. Y. Vlamidis, S. Fiorilli, M. Giorgetti, I. Gualandi, E. Scavetta, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 976-985, 2016.
162. I. Danaeea, M. Jafariana, F. Forouzandeha, F. Gobal, M.G. Mahjani, *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 6602-6609, 2008.
163. P. Ho, E. Scavetta, D. Tonelli, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, *Inorg.*, vol. 6, p. 74, 2018.
164. I. Gualandi, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, *Electrochim. Acta*, vol. 152, p. 75-83, 2015.
165. S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, *J. Power Sources*, vol. 87, p. 125-136, 2000.
166. A. Ianoul, T. Coleman, S. A. Asher, *Anal. Chem.*, vol. 74, pp. 1458-1461, 2002.
167. D. S. Hall, C. Bock, B. R. MacDougalla, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n. 3, pp. 235-243, 2013.
168. N. Pal, B. Saha, S. K. Kundhu, A. Bhaumik, S. Banerjee., *New J. Chem.*, vol. 39, pp. 8035-8043, 2015.
169. C. Z. Zhao, C. L. Shao, M. H. Li, K. Jiao, *Talanta*, vol. 71, pp. 1769-1773, 2007.
170. H. Guo, Z. Huang, Y. Zheng, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 10703-10712, 2015.
171. J. T. Klopogge, R. L. Frost, *J. Solid State Chem.*, vol. 146, pp. 506-515, 1999.
172. E. Scavetta, M. Giorgetti, B. Ballarin, I. Carpani, F. Cogo, D. Tonelli, *J. New Mat. Electrochem. System*, vol. 7, pp. 43-50, 2004.

173. Q. Ke, J. Wang, *J Materiomics* , vol. 2, pp. 37-54, 2016.
174. G. Nie, X. Lu, J. Lei, L. Yang, C. Wang, *Electrochim. Acta*, vol. 154, p. 24–30, 2015.
175. J. C. Claussen, A. Kumar, D.B. Jaroch, M.H. Khawaja, A.B. Hibbard, D.M. Porterfield, T.S. Fisher, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 3399-3405, 2012.
176. R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz, *Materials* , vol. 11, p. 1050, 2018.
177. B. Majumdar, D. Sarma, T. Bhattacharya, T. K. Sarma, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, p. 9286–9294, 2017.
178. Y. J. Liou, W. J. Huang, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, n. 11, p. 1088–1091, 2014.
179. M. Pasta, R. Ruffo, E. Falletta, C.M. Mari, C. Della Pina, *Gold Bull.*, vol. 43, n. 1, pp. 57-64, 2010.
180. S. B. Aoun, *J. Mater. Environ. Sci.* , vol. 4, n. 6, pp. 887-892, 2013.
181. J. M. Marioli., T. Kuwana, *Electrochim. Acta*, vol. 37, n. 7, pp. 1187-1197, 1992.
182. S. D. Giri, A. Sarkar, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n. 3, pp. 252-259, 2016.
183. A. M. Shams El Din, F. M. Abd El Wahab, *Electrochim. Acta*, , Vol. , pp. , vol. 9, pp. 113-121, 1964.
184. A. Seghioer, J. Chevalet, A. Barhoun, F. Lantelme, *J. Electroanal. Chem.* , vol. 442, p. 113–123, 1998.
185. K. Chen, D. Xue, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, vol. 4, p. 50–55, 2014.
186. M. E. G. Lyons, R. L. Doyle, I. Godwin, M. O'Brien, L. Russell, *J. Electrochem. Soc.* , vol. 159, n. 12, pp. 932-944, 2012.
187. S. T. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, pp. 1-21, 1989.
188. D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall, *Proc. R. Soc. A*, vol. 471, pp. 1-65, 2015.