

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

**Ossidazione fotocatalitica di HMF con
catalizzatori a base di TiO_2 promosso da metalli**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Salvatore Alessandro d'Antoni

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORE

Dott.ssa Alice Lolli

Dott. Danilo Bonincontro

Parole chiave

Valorizzazione Biomasse

Foto-ossidazione catalitica di HMF

TiO₂ in microemulsione a fase inversa

Nanoparticelle Au, Au/Cu, Pd, Au/Pd supportate

Spray Freeze Granulation

Sommario

Scopo della tesi	1
Capitolo 1 Biomasse e HMF	5
1.1 Introduzione	5
1.2 Cosa si intende per Biomasse.....	8
1.3 Molecole piattaforma	11
1.4 Le tipologie di Biomassa.....	18
1.4.1 Introduzione	18
1.4.2 Saccaridi	19
1.4.3 Lignina	25
1.4.4 Proteine.....	27
1.5 Sintesi e applicazioni HMF	29
Capitolo 2 Ossidazione Fotocatalitica.....	37
2.1 Introduzione	37
2.2 Fotochimica	38
2.3 Fotocatalisi	39
2.4 Ossidazione fotocatalitica di alcoli	41
2.5 TiO ₂	42
2.6 Catalizzatori metallici supportati su TiO ₂	47
Capitolo 3 Parte sperimentale	53
3.1 Introduzione	53
3.2 Materie Prime Utilizzate	54
3.3 Sintesi Nanoparticelle Metalliche.....	55
3.4 Preparazione TiO ₂ in microemulsione	58
3.5 Preparazione Catalizzatori Decorati	59
3.5.1 Incipient Wetness Impregnation	59
3.5.2 Spray-Freeze-Granulation	60
3.6 Caratterizzazione dei materiali preparati	62
3.6.1 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle e ossidi	62
3.6.2 Caratterizzazione dei Catalizzatori.....	67
3.7 Prove Fotocatalitiche	70
3.7.1 Reazione Fotocatalitica	70
3.7.2 Analisi della miscela Post-reazione	72
3.7.3 Analisi dei gas post reazione	73
Capitolo 4 Risultati e discussione	76

4.1	Introduzione	76
4.2	Studio delle proprietà fotocatalitiche dei diversi Ossidi di Titanio	77
4.2.1	Caratterizzazione degli ossidi di Titanio	78
4.2.2	Proprietà fotocatalitiche degli ossidi di titanio.....	82
4.3	Studio delle proprietà fotocatalitiche dei catalizzatori decorati.....	84
4.3.1	Sintesi e caratterizzazione delle nanopaticelle metalliche.....	84
4.3.2	Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori decorati.....	89
4.3.3	Test fotocatalitici sui catalizzatori decorati	91
4.4	Studio delle proprietà fotocatalitiche dei catalizzatori preparati per Spray-Freeze-Granulation (SFG).....	98
4.4.1	Preparazione catalizzatori mediante Spray-Freeze-Granulation.....	98
4.4.2	Caratterizzazione dei sistemi ottenuti mediante Spray Freeze Granulation.....	101
4.4.3	Test Fotocatalitici.....	106
CONCLUSIONI		116

Scopo della tesi

La fiducia che è stata fino ad oggi riposta nelle risorse di origine fossile, risulta evidente dall'eccessivo consumo che ne viene perpetuato e dagli ingenti investimenti nel loro sviluppo di cui ci siamo fatti carico sin dalla prima scoperta fino ad oggi. Fiducia che in questo ultimo ventennio ha cominciato a vacillare, poiché queste risorse non essendo rinnovabili, sono destinate ad esaurirsi,¹ ma anche perché sono state riconsiderate, con l'avvento della green chemistry, per il loro impatto ambientale negativo.

Quindi se da un lato queste risorse vanno incontro al loro inevitabile consumo dall'altra si fa largo una crescente richiesta di nuove fonti di energia e materia. La soluzione al problema sembra essere l'impiego di materiali rinnovabili. In questo contesto emerge l'importanza della Biomassa come materia prima alternativa più attraente, in quanto fonte di carbonio più diffusa e disponibile oltre al petrolio e al carbone.

Tuttavia, ad oggi lo sfruttamento di queste materie prime risulta ancora non sostenibile dal punto di vista economico, prevalentemente a causa della mancanza di processi industriali ottimizzati.

Dal punto di vista teorico, le biomasse lignocellulosiche rappresentano un'ottima opportunità per ottenere prodotti chimici e carburanti. Le molecole derivanti dagli scarti lignocellulosici, infatti, possono essere usate come molecole di partenza per industrie chimiche di qualsiasi tipo, da quelle farmaceutiche a quelle plastiche. Queste molecole sono già parzialmente funzionalizzate; ciò significa che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi rispetto ai building blocks provenienti dal petrolio, con conseguente diminuzione di scarti e sottoprodotti.² Una delle molecole piattaforma identificate tra le più importanti per la produzione di diversi prodotti chimici, è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF),³ proveniente dalla disidratazione di polisaccaridi esosi, da cui si può ottenere tramite ossidazione selettiva, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni⁴ in quanto potenziale sostituto dell'acido tereftalico nella produzione del PET e molti altri prodotti.

L'ossidazione selettiva dell'HMF è stata studiata principalmente mediante catalisi eterogenea, utilizzando catalizzatori a base di oro^{5,6}, ma le recenti novità nell'ambito della fotocatalisi hanno incentivato il nostro interesse nell'intraprendere degli studi in questa

direzione. La fotocatalisi presenta in sé diversi vantaggi che la rendono preferibile rispetto alla normale catalisi termica, infatti sfrutta la radiazione solare per attivare i fotocatalizzatori e permettere la conversione dei reagenti; i processi catalitici inoltre vengono generalmente condotti a bassa temperatura ed a pressione pressoché atmosferica.

L'utilizzo della fotocatalisi è stato ampiamente studiato negli anni più recenti, per la depurazione dell'acqua e la degradazione di inquinanti gassosi, portando a diverse applicazioni industriali. Risulta però di estremo interesse verificare la possibilità di ottimizzare la reattività di questi sistemi in modo da implementare processi fotocatalitici selettivi per la produzione di prodotti chimici.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato, quindi, lo studio dell'attività fotocatalitica nella reazione di ossidazione selettiva dell'HMF, di catalizzatori a base di TiO_2 -m decorata con nanoparticelle metalliche. In particolare, il lavoro ha comportato la preparazione dei seguenti materiali:

- ossido di titanio preparato con la tecnica della microemulsione (TiO_2 -m) e decorato mediante Incipient Wetness Impregnation (IWI) con nanoparticelle mono- e bimetalliche (sia lega che core-shell) di metalli nobili (Au,Cu,Pd);
- ossidi misti di titanio e silice (TiO_2 -m: SiO_2) in rapporti molari diversi (1:3 e 1:5) decorati con nanoparticelle mono- e bimetalliche (sia lega che core-shell) di Au e Cu e prodotti mediante Spray-Freeze-Granulation (SFG).

Il lavoro svolto ha avuto come obiettivi principali:

- L'ottimizzazione della sintesi di TiO_2 mediante microemulsione (10 gr)
- L'ottimizzazione della sintesi delle nanoparticelle di Au, Au/Cu, Au/Pd e Pd a diverso rapporto molare, mediante un processo, in acqua, a basso impatto ambientale. Tale metodo di sintesi è basato sull'azione riducente combinata del sistema glucosio-NaOH ed è stato messo a punto in lavori precedenti.^{7,8,9,10,11} Le nanoparticelle sintetizzate sono state utilizzate come decoranti sull'ossido di titanio preparato per microemulsione (TiO_2 -m)
- L'ottimizzazione dei rapporti tra gli ossidi e le nanoparticelle nella sospensione da processare allo SFG basandosi su lavori precedenti¹²

- La caratterizzazione delle sospensioni tramite DLS, Potenziale Z, XRD, e dei catalizzatori ottenuti tramite analisi BET, XRD, TEM, SEM, SEM-FEG, DRS e Spettroscopia Uv Vis.
- Lo studio dell'attività fotocatalitica dei materiali preparati nella fotossidazione selettiva in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-diformilfurano (DFF) irradiando con un simulatore solare LS0306 di LOT Quantum Design.

¹ BP Statistical Review of Energy, (2006).

² Gallezot, P. Green Chemistry, 9, 295, (2007).

³ Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Green Chem., 12, 539, 65, (2010).

⁴ J.J. Bozell and G.R. Petersen, *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US department of energy's "Top 10" revisited*. Green Chem., 12, 539, (2010).

⁵ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, J. Catal., 265, 109, (2009).

⁶ O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, ChemSusChem., 2, 1138, (2009).

⁷ Lolli A., *Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale*. Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. 2010-2011, Università di Bologna.

⁸ Tonini V., *Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle bimetalliche Pd/Au e Pd/Cu*. Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale A.A. 2011-2012, Università di Bologna.

⁹ Pasini, T., Piccinini M., Blosi M., Bonelli R., Albonetti S., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Sankar M., He Q., Kiely C. J., Hutchings G. J., Cavani, F. Green Chem., 13, 8, 2091, (2011).

¹⁰ Albonetti, S.; Pasini, T.; Lolli, A.; Blosi, B.; Piccinini, M.; Dimitratos, N.; LopezSanchez, J. A.,; Morgan, D. J.; Carley, A. F.; Hutchings G. J.; Cavani, F. Catal. Today, 195 (1) 120, (2012).

¹¹ Albonetti, S.; Blosi, M. Et al. WO Patent 2010/100107 Colorobbia Italia, (2010).

¹² A. Lolli, M. Blosi, S. Ortelli, A. L. Costa, I. Zanoni, D. Bonincontro, F. Carella, S. Albonetti, *Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: efficient catalysts and photocatalysts preparation*. Catalysis Today, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.022>.



Capitolo 1 Biomasse e HMF

1.1 Introduzione

Nell'ultimo secolo un ruolo di fondamentale importanza è stato ricoperto dai combustibili fossili e dal loro utilizzo sia come fonte di energia, sia come molecole base per la produzione di polimeri. Sfortunatamente l'utilizzo di queste risorse ha contribuito ad un significativo aumento dell'inquinamento, provocando danni all'ecosistema e quindi agli esseri viventi che lo popolano, bisogna inoltre considerare il fatto che queste risorse sono limitate e destinate ad esaurirsi, specialmente se il loro sfruttamento continua ad essere incontrollato.

Guidata in gran parte dalla forte crescita economica dell'India e della Cina, la domanda di petrolio è in costante aumento. Questa crescita della domanda, combinata alla diminuzione delle riserve, ha richiesto lo sviluppo di nuove fonti sostenibili di carburanti e prodotti chimici. Attualmente la biomassa è la materia prima alternativa più attraente, in quanto è la fonte di carbonio più diffusa e disponibile oltre al petrolio e al carbone.

La biomassa consta diverse classi di composti organici come carboidrati, lignina, acidi grassi, lipidi, proteine e altro. Tra questi, i carboidrati in particolare, si mostrano promettenti perché sono di gran lunga la più abbondante fonte naturale di carbonio.

Lo svantaggio principale dei carboidrati come materia prima è la sovrabbondanza di ossigeno all'interno delle loro strutture molecolari. Ci sono tre metodi principali per ridurre il contenuto di ossigeno dei carboidrati. Il primo consiste nella rimozione di piccole molecole altamente ossidate di carbonio, come CO_2 , formaldeide e acido formico. Un esempio è la conversione fermentativa di carboidrati in etanolo, butanolo e CO_2 . La seconda opzione è l'idrogenolisi, che in genere rimuove l'ossigeno dalla molecola formando acqua a spese di una molecola di idrogeno per ogni atomo di ossigeno. La terza opzione è la rimozione di acqua, esemplificata dalla disidratazione di carboidrati in un'ampia varietà di composti interessanti, in particolare furani e acido levulinico.

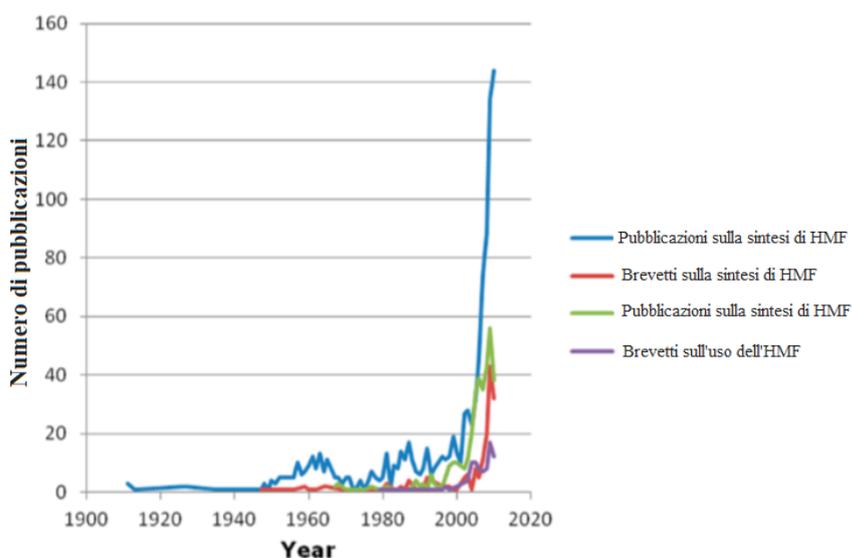
La classe di prodotti di disidratazione che riguarda tutti i composti di furano, risulta particolarmente interessante per la produzione di prodotti chimici e combustibili.

Bozell ha recentemente pubblicato una valutazione aggiornata sull'elenco dei 10 prodotti chimici biobased del dipartimento di energia degli Stati Uniti (DOE),¹ in cui le molecole derivanti dal furano come 5-idrossimetil-furfurale (HMF), furfurale e l'acido 2,5-furandicarbossilico sono menzionati nella "Top 10+4" come aggiunte alla lista DOE originale.² HMF spicca tra le molecole piattaforma per diverse ragioni: per primo mantiene tutti e sei gli atomi di carbonio che erano presenti negli esosi da cui proviene e inoltre vengono riportate alte selettività nella sua preparazione, in particolare dal fruttosio, pertanto il confronto con altre molecole piattaforma, come l'acido levulinico o bioetanolo è a favore dell'HMF.

La prima pubblicazione sulla disidratazione dello zucchero sotto condizioni acquose acide proviene dall'olandese Mulder e risale al 1840.³ Egli descrisse la formazione dell'acido formico e di ciò che venne più tardi identificato come acido levulinico,⁴ da saccarosio. Un altro importante prodotto di disidratazione dello zucchero è il furfurale, la cui formazione venne scoperta da Döbereiner all'inizio del XIX secolo attraverso l'azione dell'ossido di manganese e dell'acido solforico sugli zuccheri, come riportato da Newth.⁵ Le prime pubblicazioni sulla sintesi di HMF sono da parte di Düll⁶ e di Kiermayer⁷ durante il 1895.

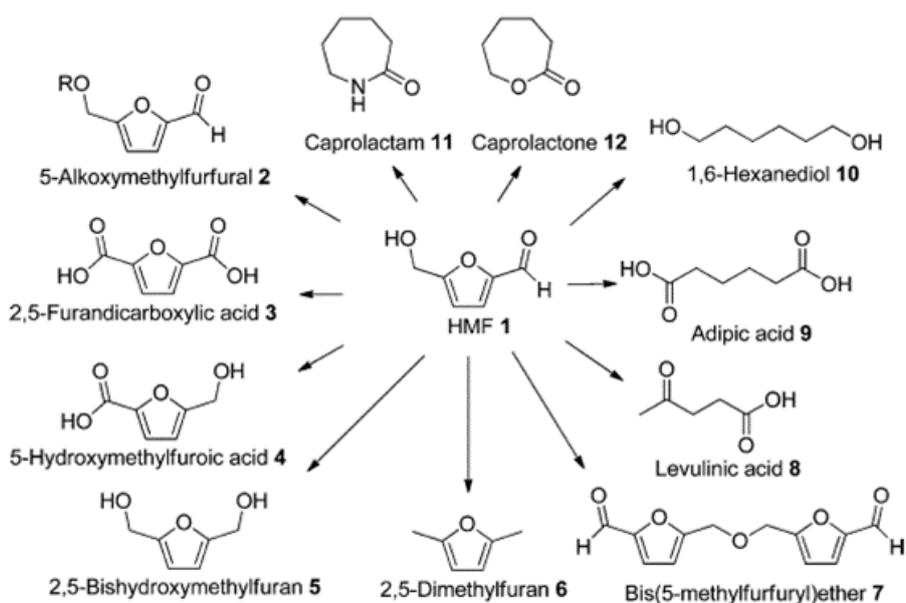
Da allora, c'è stato un interesse continuo e crescente nei derivati furanici come composti importanti nella nostra dieta e come materie prime con un grande potenziale nella produzione di prodotti chimici e di combustibili. Soprattutto gli ultimi anni, hanno visto un enorme aumento del numero di pubblicazioni sulla chimica dell'HMF come descritto nella Figura 1.1.

Figura 1.1 - Numero di pubblicazioni riguardanti HMF considerate su scala annuale



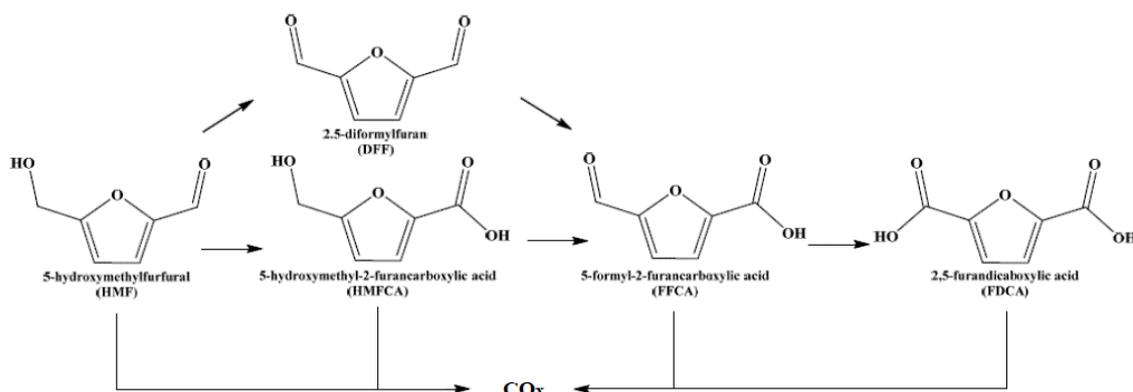
L'importanza dell'HMF risiede nei suoi molteplici utilizzi, che sono strettamente correlati alla natura dei gruppi funzionali introdotti e alla presenza dell'anello furanico (Figura 1.2). Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive in modo da ottenere un vasto assortimento di prodotti ad alto valore sintetico e di importante utilità in svariate situazioni.

Figura 1.2 - HMF come molecola piattaforma



L'attenzione verrà principalmente riposta sull'ossidazione selettiva dell'HMF (Figura 1.3) che può essere effettuata sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5 idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCa) e il 2,5-diformilfurano (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

Figura 1.3 - Prodotti di ossidazione parziale (DFF, HMFCa, FFCA, FDCA) e totale (CO₂ e CO) dell'HMF



1.2 Cosa si intende per Biomasse

Il termine biomassa comparve in Europa a causa dell'emergente crisi energetica e sotto la spinta di esigenze ambientali, quando si destò l'interesse per le fonti di energia rinnovabili. Secondo la Direttiva Europea 2009/28/CE:

si considera come biomassa la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acqua coltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani⁸.

Per chimica da biomassa, si intende perciò, quella chimica che sfrutta materie prime organiche rinnovabili quali: carboidrati (zuccheri, amidi, cellulosa ed emicellulosa), lignina, olii e grassi animali, proteine ed estratti da piante, come i terpeni⁹. È utile sottolineare che le biomasse non sono tutte uguali, ma bensì avendo origine diversa possono essere classificate proprio in base ad essa:

- **Fitomassa:** la biomassa proviene da piante;

- **Zoomassa:** la biomassa proviene da animali;
- **Biomassa microbica:** la biomassa proviene da microrganismi.

Tra queste tre provenienze la più preponderante e diversificata è quella vegetale, all'interno del quale la biomassa può essere a sua volta divisa in:

- **biomasse di prima generazione**, cioè provenienti dalle stesse colture dedicate all'alimentazione umana ed animale;
- **biomasse di seconda generazione**, ovvero quelle derivanti da scarti di varie attività;
- **biomasse di terza generazione**, ricavate da coltivazioni energetiche o alimentari, modificate geneticamente al fine di facilitarne l'impiego: ad esempio, in alcune piante, può essere variato il rapporto tra cellulosa, emicellulosa e lignina oppure può essere modificata la resistenza delle pareti cellulari contenenti zucchero, in modo tale da renderne più semplice l'estrazione;

Tuttavia, esistono anche altri criteri più semplici per caratterizzare le biomasse:

- **il contenuto di acqua** (biomassa fresca o secca)
- **vitalità** (presenza di organismi morti o vivi al suo interno)

Il valore aggiunto della Biomassa come fonte rinnovabile pulita è che essa non concorre al riscaldamento globale del pianeta e alle emissioni di CO₂; L'utilizzo delle biomasse per fini energetici non va a gravare sul fenomeno già preoccupante dell'effetto serra, poiché la quantità dell'anidride carbonica rilasciata in atmosfera durante la decomposizione, sia che essa avvenga per cause naturali sia che avvenga a seguito di processi di conversione energetica, combustione compresa, è più o meno equivalente a quella assorbita durante la crescita della biomassa stessa. Quindi, se le biomasse bruciate sono rimpiazzate con nuove biomasse, non vi è alcun contributo netto all'aumento del livello di CO₂ nell'atmosfera. Inoltre, essendo ampiamente disponibile ovunque, va considerata come una risorsa locale di valore, che permette di limitare i costi di produzione e di stoccaggio di energia. Questo avviene tutte le volte che si utilizzano residui, ovvero che si procede a produrre appositamente la biomassa (es. colture energetiche), cioè ad esempio estrarre materiale legnoso dai boschi secondo criteri adeguati (es. potature, estrazione di materiale legnoso

in eccesso per riduzione del rischio incendi, altre tecniche di esbosco, etc.)¹⁰ . Come previsto dal protocollo di Kyoto del 2005 dal punto di vista ambientale l'utilizzo delle biomasse porta quindi a conseguire risultati decisivi sul fronte del contenimento delle emissioni di elementi inquinanti in atmosfera (CO₂ e altri gas serra quali: metano, ossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi e esafluoruro di zolfo).

Ma per valutare i vantaggi derivanti dall'utilizzo di questo tipo di materie prime, bisogna correlarli non solo alla diminuzione di emissioni di CO₂, ma anche a un valore aggiunto per l'agricoltura, alla riduzione della dipendenza economica di alcuni Paesi dall'importazione di materie prime straniere. Inoltre, dato che la produzione di fonti rinnovabili è possibile in quasi tutti i territori, la capacità, in taluni casi, di sviluppare processi più semplici con l'auspicabile ottenimento di prodotti biodegradabili e il conseguente inserimento del prefisso "bio" al loro nome, costituisce oggi un grande valore aggiunto per molti prodotti commerciali.

Sembrerebbe, quindi, che l'unico punto a sfavore nello sfruttamento delle risorse da biomassa, sia la competizione delle colture dedicate con quelle destinate all'alimentazione, soprattutto in relazione al continuo aumento della popolazione mondiale che comporta una sempre crescente domanda e consumo di alimenti. Tuttavia, questo può considerarsi un problema reale per quanto riguarda la produzione di biocarburanti, ma non per i prodotti chimici che hanno un grado di produzione inferiore di almeno un ordine di grandezza.

Dalle biomasse alla chimica si può arrivare in diversi passaggi di cui il primo è sempre l'estrazione fisica dei principi attivi, isolando i singoli componenti e lasciandone inalterata la struttura originaria. Di seguito, attraverso processi chimici e/o biochimici e/o termici, si possono produrre le cosiddette "molecole piattaforma", corrispondenti alle "fondamenta" del petrolchimico, oppure si può arrivare direttamente ai prodotti finiti senza isolare gli intermedi.

Si possono identificare quattro strategie per sviluppare questa nuova chimica:

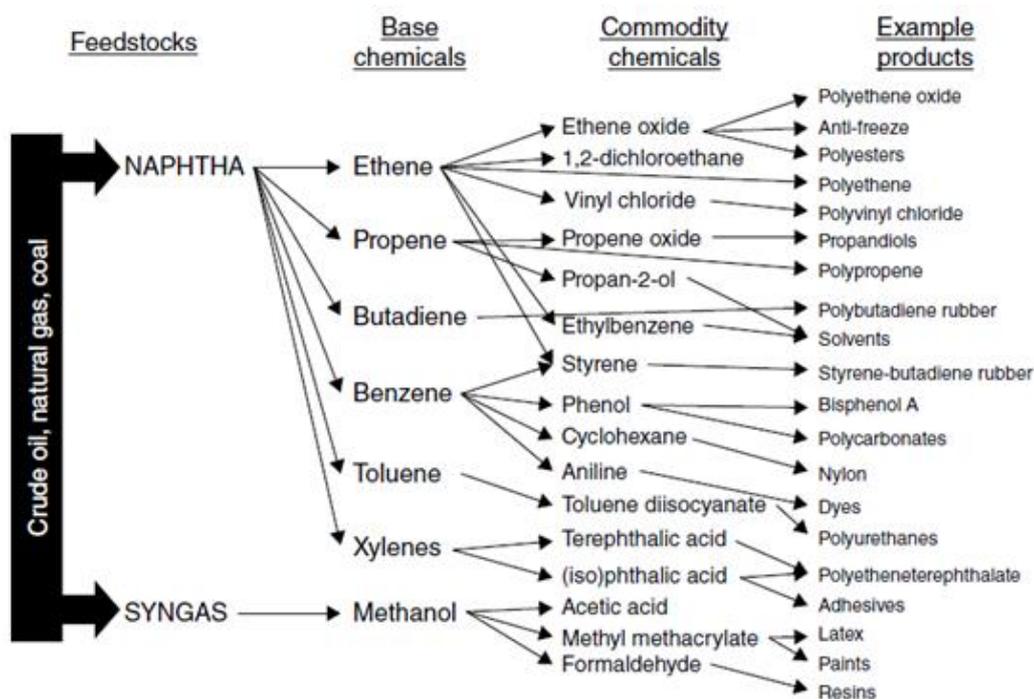
- 1) Ottenere gli stessi mattoni della petrolchimica a partire dalle molecole piattaforma;
- 2) Utilizzare le molecole piattaforma per produrre i primi intermedi della petrolchimica;

- 3) Ottenere i prodotti petrolchimici da nuovi secondi o successivi intermedi derivati dalle molecole piattaforma;
- 4) Sintetizzare prodotti alternativi a quelli ricavati da petrolio, partendo dalle molecole piattaforma e dai loro nuovi intermedi o dalle diverse biomasse.

1.3 Molecole piattaforma

La maggior parte dei prodotti chimici e materiali creati dall'industria chimica derivano da sette semplici "building-block molecules" (Figura 1.4), le "sostanze chimiche di base".

Figura 1.4 – Molecole Building-Block su cui si basano quasi tutti i prodotti dell'industria chimica.



Le sostanze chimiche di base derivano principalmente da risorse fossili (prevalentemente petrolio greggio e gas naturale) e sono ottenute tramite distillazione, cracking, reforming e frazionamento. Tutte e sette le sostanze chimiche di base sono prodotte su una scala globale annuale di oltre 10 milioni di tonnellate, tranne l'etene che è prodotto in eccesso di 100 milioni di tonnellate.¹¹ Tutti e sette sono anche disponibili a basso costo e quindi

economicamente convertibili in una serie di altri prodotti chimici e materiali (Figura 1.4). Ad eccezione del metanolo (MeOH), sono tutti dotati di eteroatomi con o semplicemente doppi legami, o anelli aromatici come gruppi funzionali. Di conseguenza, sono necessarie ulteriori modifiche chimiche, come l'ossidazione (da parte dell'aria), per introdurre la complessità chimica e consentire la produzione di un insieme più ampio di prodotti chimici di base. La produzione totale di queste sostanze chimiche di base ha superato i 360 milioni di tonnellate nel 2010; è stato stimato che circa 3,6 miliardi di tonnellate di petrolio grezzo sono stati consumati nello stesso anno, dimostrando che circa il 10% del petrolio greggio globale è destinato alla produzione chimica di base ¹². Lo zolfo e l'ammoniaca sono a loro volta spesso considerati prodotti chimici di base a causa della loro produzione su larga scala (rispettivamente 77 milioni e 134 milioni di tonnellate nel 2010) e alla loro connessione con le risorse fossili (gas idrogeno H₂ per la produzione di NH₃ da syngas e zolfo dalla desolforazione dei combustibili fossili). Tuttavia, bisogna considerare che il contenuto di zolfo della biomassa è inferiore a quello dei combustibili fossili tipici e potrebbe quindi portare a problemi di disponibilità in una futura industria chimica più dipendente dalla biomassa come materia prima.

Un'industria chimica di origine biologica di successo deve essere in grado di generare una quantità e una diversità di materiali di partenza e prodotti finali equivalente a quella generata dall'industria petrolchimica. È per questo motivo che vie sintetiche che portano a semplici “building-block chemicals” a partire dalla biomassa, per sostituire le sostanze chimiche di base ottenute dal petrolchimico, sono attualmente sottoposte a un'ampia ricerca da parte di numerosi gruppi di ricerca e aziende chimiche attraverso il globo. Organismi di finanziamento nazionali e internazionali stanno supportando in modo significativo gli sforzi di ricerca nel campo delle sostanze chimiche biologiche e sostenibili. Ci troviamo chiaramente nel bel mezzo di una rivoluzione basata sulla biologia, in cui le molecole piattaforma svolgeranno un ruolo fondamentale.

Cercando di indagare un po' più a fondo sulla natura del termine “molecola piattaforma” la maggior parte degli articoli di ricerca fa riferimento ai report del DOE USA. Tuttavia, c'è stato un mancato consenso riguardo alla definizione di “molecola piattaforma” e il DOE statunitense non ha fornito nessuna definizione in merito. Diversi articoli di ricerca, relazioni, brevetti e libri sono stati pubblicati utilizzando una serie di termini diversi in riferimento a building-block chemicals provenienti da biomassa, a cui qui ci riferiamo

come molecole piattaforma bio-based. Alcuni esempi dei termini che sono stati utilizzati sono elencati di seguito:

- molecole bio-piattaforma;¹³
- molecole piattaforma;¹⁴
- prodotti chimici piattaforma basati su biomassa;¹⁵
- molecole piattaforma derivate dalla biomassa;¹⁶
- prodotti chimici di base da biomassa;¹⁷
- Building-block chemicals dalla biomassa;¹⁸ e
- piattaforme (ad esempio piattaforma syngas, piattaforma trigliceridi).

Altri autori fanno riferimento a "piattaforme" piuttosto che a molecole piattaforma, questo termine viene usato quando nessuna molecola in particolare costituisce il building-block (ad es. trigliceridi con una composizione variegata di acidi grassi) o dove la composizione delle diverse molecole può variare (cioè rapporti variabili di H₂, CO di monossido di carbonio e CO₂ in gas di sintesi). Una piattaforma comprende quindi diversi prodotti building-blocks raggruppati insieme, risultando in un'ampia gamma di prodotti chimici a valle.

Il primo problema da evidenziare in alcuni dei termini usati per descrivere queste molecole è l'applicazione del prefisso "bio-" (cioè molecole bio-piattaforma). Secondo l'Oxford English Dictionary il prefisso bio viene utilizzato come relazione diretta con la "vita", e sebbene si possa sostenere che il suo uso in questo caso sia corretto, potrebbe portare a confusione quando si considerano altri usi del prefisso bio altrove. Alcuni sostengono che il prefisso bio sia valido solo per le molecole in cui l'interezza della loro via di produzione avviene attraverso processi biologici o per le molecole prodotte e utilizzate dalla natura, e quindi non è applicabile alle molecole che necessitano di un trattamento termico o chimico nella loro produzione. I problemi sorgono anche dal momento che il prefisso biologico viene applicato a prodotti, sostanze chimiche o materiali che sono biodegradabili. Un'alternativa più adatta potrebbe essere chiamare le molecole piattaforma "bio-based" o "bioderived", poiché questa terminologia implica che gli elementi costitutivi delle molecole hanno avuto origine da processi biologici, ma anche che sia stato necessario applicare trattamenti chimici o termici durante la loro produzione. Recenti progetti europei e internazionali e organismi governativi, accademici o industriali hanno adottato un

approccio simile nella definizione dei termini per i prodotti derivati da biomassa o prodotti a base biologica. Ad esempio, la legge sull'agricoltura degli Stati Uniti del 2002 definiva i prodotti biologici come:

prodotti commerciali o industriali (diversi da alimenti o mangimi) che sono composti in toto, o in una parte significativa, da sostanze biologiche, materiali agricoli rinnovabili (comprese piante, animali, e materiali marini), o materiali forestali.

Poiché l'interesse per l'economia basata sul bio ha continuato a crescere all'inizio del XXI secolo, nel 2007 la Commissione europea ha anche pubblicato una definizione per un prodotto a base biologica:¹⁹

un prodotto a base biologica è un prodotto non alimentare derivato da biomassa (piante, alghe, colture, alberi, organismi marini e rifiuti biologici da famiglie, animali e produzione alimentare). I prodotti a base biologica possono variare da sostanze chimiche ad alto valore aggiunto come prodotti farmaceutici, cosmetici, additivi alimentari, ecc., a materiali ad alto volume come biopolimeri o materie prime chimiche. Il concetto esclude i tradizionali prodotti a base biologica, come la pasta di legno e la carta, i prodotti in legno e la biomassa come fonte di energia.

La definizione della Commissione europea non fa riferimento alla misura in cui l'articolo o il prodotto deve essere bio-based, mentre l'US Farm Bill ha evidenziato che il prodotto dovrebbe essere composto interamente o in misura significativa da materiali a base biologica. Un recente aggiornamento nella definizione di biomassa da parte del Comitato europeo di normalizzazione (CEN) chiarisce ulteriormente il termine, considerando il fatto che i combustibili fossili stessi provengono originariamente da materiale biologico e hanno subito processi naturali nella loro trasformazione:

la biomassa è materiale di origine biologica escluso il materiale incorporato in formazioni geologiche e/o fossilizzato.

Queste definizioni rappresentano un utile indicatore per l'applicazione di "bio-based" rispetto al termine molecola piattaforma bio-based. È opinione degli autori che l'interscambio tra bio-based e bio-derived sia ammissibile in questo contesto, essenzialmente in riferimento alla fonte fondamentale di una sostanza derivante dalla

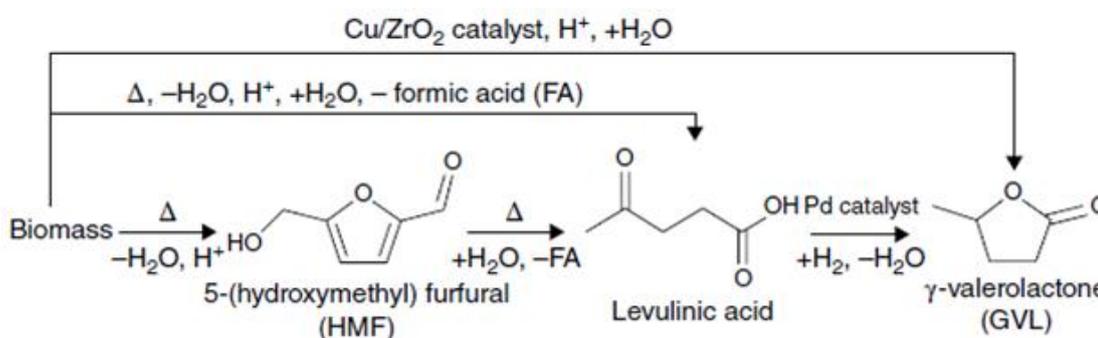
biomassa. Considerando i termini sopra, una breve definizione per una molecola piattaforma biologica sarebbe:

Una molecola piattaforma bio-based (o bio-derived) è un composto chimico i cui elementi costitutivi provengono interamente da biomassa (materiale di origine biologica, escluse fonti di carbonio fossile), e che può essere utilizzato come elemento di base per la produzione di altri prodotti chimici.

Tuttavia, se è necessario un confronto diretto tra una molecola piattaforma e una sostanza di derivazione fossile, è rilevante considerare la quantità della sostanza chimica prodotta.

Con la maturazione della bioeconomia diventerà evidente quali dei bio-based building block sono più simili ai prodotti chimici di derivazione fossile dai volumi in cui verranno prodotti e utilizzati. Ci sono alcuni casi in cui diversi composti in una via di reazione sequenziale potrebbero essere visti come molecole piattaforma, complicando ulteriormente il corretto assegnamento della vera molecola piattaforma. Ad esempio, il fruttosio (materia prima) può essere convertito in HMF (molecola di piattaforma se isolata), ma può anche essere convertito direttamente in acido levulinico^{20,21} e γ -valerolattone²² (entrambi via HMF ma senza isolamento del HMF). Questi due composti potrebbero quindi essere descritti come molecole piattaforma bio-derivate, a seconda della via di produzione, in quanto possono essere prodotte direttamente dalla biomassa (Figura 1.5).

Figura 1.5 - Formazione di acido levulinico e di γ -valerolattone (GVL) direttamente dalla biomassa



L'economia del processo determinerà infine quali sono formalmente molecole piattaforma e quali sono semplicemente sostanze chimiche a base biologica (cioè derivate da molecole

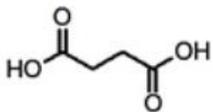
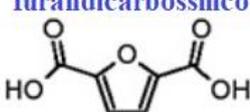
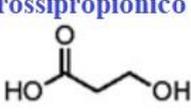
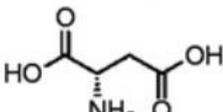
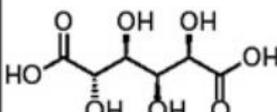
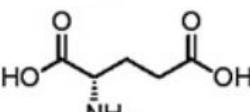
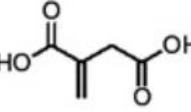
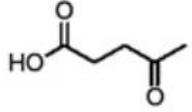
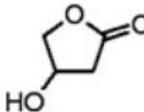
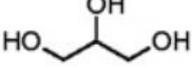
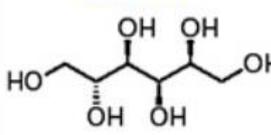
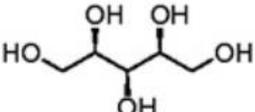
piattaforma o prodotte in quantità troppo piccole per essere rilevanti nel confronto con i prodotti chimici di base). Inoltre, ci sono state difficoltà nel decidere se alcune sostanze chimiche sono molecole piattaforma o materie prime provenienti dalla biomassa. Ad esempio, mono/disaccaridi possono essere considerati come materie prime dalla biomassa in quanto possono essere isolati da quest'ultima nella sua forma grezza (estratti da barbabietola da zucchero, frutta e canna da zucchero), ma possono anche essere derivati da polisaccaridi attraverso processi biologici e/o chimici; in questo senso, sono più considerabili come molecole piattaforma.

Il termine "zucchero piattaforma" è usato in alcuni articoli relativi alle bioraffinerie e questo termine è applicato quando è auspicabile una differenziazione verso altre piattaforme (ad esempio syngas). Lo zucchero piattaforma copre una vasta gamma di prodotti chimici e comprende tutte le molecole piattaforma derivate dalla trasformazione biologica (fermentazione) o chimica-catalitica degli zuccheri. È importante che le molecole piattaforma e gli eventuali prodotti a base biologica si sforzino di evitare l'uso di elementi e combustibili fossili nella loro produzione. Ad esempio, per essere molecole di piattaforma interamente bio-derivate, gli esteri metilici degli acidi grassi (FAME) devono usare MeOH a base biologica per la transesterificazione, garantendo che tutti i carboni nella molecola siano a base biologica. È anche possibile che alcuni dei prodotti chimici di base derivati dal petrolio possano potenzialmente provenire dalla biomassa. Questi sono conosciuti colloquialmente come "rimpiazzi drop-in", poiché possono essere integrati negli attuali processi petrolchimici, catene di produzione e mercati di consumo senza cambiamenti infrastrutturali. Ad esempio, l'etene è attualmente disponibile in commercio dal bioetanolo ²³.

Con la crescente affermazione di una chimica basata sullo sfruttamento delle biomasse, è sorta anche la necessità di esaminare il valore aggiunto dei prodotti ottenuti da tutti i componenti che da esse derivano, identificando un gruppo promettente di materiali e prodotti chimici derivati da zuccheri, che possano fungere da guida economica per le bioraffinerie, integrando in queste la produzione di prodotti di alto valore. Questa selezione è stata effettuata prendendo, come punto di partenza, un gruppo di trecento possibili molecole piattaforma, elencate sulla base di nome chimico, struttura, possibili fonti da biomassa, processi di produzione attuali e potenziali, designazione come merci di largo consumo, specialità, polimeri o prodotto chimico alimentare. Il primo criterio di selezione intrapreso, era basato su parametri quali il costo delle materie prime, la stima

dell'eventuale costo di processo, volumi e prezzi del mercato attuale, rilevanza per il funzionamento attuale o futuro delle bioraffinerie. Questo criterio non ha, però, fornito sufficienti differenziazioni per sfoltire il numero di candidati ed è stato per questo cercato un nuovo approccio, che ha trovato come strumento più efficace l'utilizzo dei diagrammi di flusso dell'industria petrolchimica tradizionale, in cui tutti i prodotti sono derivati da un numero limitato di composti chimici fondamentali. Si è così giunti, attraverso dati di mercato e studio della potenzialità chimica delle molecole, cioè dei gruppi funzionali contenuti in ognuna di esse e, quindi, dei possibili derivati ottenibili attraverso trasformazioni chimiche e biologiche, ad un gruppo più ristretto di trenta composti e successivamente ai dodici, elencati in Figura 1.6.²⁴

Figura 1.6 - Elenco di 12 molecole ad alto valore sintetico

<p>1,4 Diacidi</p> 	<p>Acido 2,5-furandicarbossilico</p> 	<p>Acido 3-idrossipropionico</p> 	<p>Acido aspartico</p> 
<p>Acido glucarico</p> 	<p>Acido glutammico</p> 	<p>Acido itaconico</p> 	<p>Acido levulinico</p> 
<p>3-idrossibutirrolattone</p> 	<p>Glicerolo</p> 	<p>Sorbitolo</p> 	<p>Xilitolo/arabinitolo</p> 

In alcuni casi, le molecole sono state raggruppate tra loro per il potenziale sinergico delle loro strutture. Queste molecole possono infatti essere isomeri, strutture inter-convertibili o derivati da una via che porta alla stessa famiglia di composti. Chiaramente, concentrare l'attenzione sui composti derivati da zuccheri limita il numero di molecole inseribili nella lista. È necessario, quindi, tenere sempre in considerazione che esistono altre fonti naturali di prodotti per l'industria chimica come i polisaccaridi, che ricoprono una fetta sempre crescente del mercato grazie alle loro proprietà potenzialmente importanti in varie applicazioni, come il recupero degli idrocarburi o la rifinitura di carta e metalli, o la lignina,

dalla quale si può ricavare l'intera famiglia dei composti aromatici, difficilmente ottenibili da zuccheri e olii, utili come materie prime per tensioattivi e polimeri.

1.4 Le tipologie di Biomassa

1.4.1 Introduzione

Le molecole piattaforma bio-based devono derivare dalla biomassa e, come tale, la biomassa rappresenta per la bioraffineria quello che le risorse fossili (carbone, gas e petrolio) rappresentano per la raffineria di origine fossile; la biomassa è la materia prima per la bioraffineria. Per quanto riguarda le molecole piattaforma, la biomassa può quindi essere ridefinita come:

*un materiale prodotto biologicamente (non fossile) che si presenta in abbondanza sufficiente a fungere da materia prima per la produzione di prodotti di base o di molecole di piattaforma.*²⁵

Le materie prime della bioraffineria, sono di solito ulteriormente differenziate in polisaccaridi, lignina, proteine ed estrattivi (ad esempio trigliceridi e terpeni), poiché sono tutti presenti come parti costitutive in quantità variabili della biomassa tipica. I monosaccaridi e i disaccaridi, come glucosio, fruttosio e saccarosio, possono essere considerati come materie prime della biomassa in quanto sono trovati anche all'interno di alcuni tipi di biomassa o facilmente ottenibili dai polisaccaridi. Come discusso, i semplici saccaridi possono essere visti anche come prodotti chimici di piattaforma o di biomassa, ma noi li considereremo solo come biomassa.^{26,27} Al fine di semplificare ulteriori discussioni sulle molecole piattaforma, le seguenti molecole sono considerate come materie prime provenienti dalla biomassa per la bioraffineria e quindi come materie prime della produzione di sostanze chimiche piattaforma:

- mono / disaccaridi (glucosio, fruttosio, saccarosio, xilosio, miscela di zuccheri);
- polisaccaridi (amido, cellulosa, emicellulosa, chitina, inulina, ecc.);
- lignina;
- proteine;

- estrattivi (trigliceridi, terpeni, pigmenti, cere, ecc.);
- qualsiasi combinazione di quanto sopra costituente biomassa grezza e originaria.

Le bioraffinerie normalmente processano la biomassa grezza, ovvero contenente delle miscele di questi costituenti, ma la divisione in senso concettuale è utile in quanto ciascun costituente porta tipicamente a un diverso insieme di molecole (ad eccezione delle vie di gassificazione). Le molecole piattaforma sono quindi classificate in genere in base ai costituenti della biomassa da cui derivano. Ad esempio, i furani sono derivati esclusivamente dai carboidrati e non dalla lignina o dalle proteine, mentre la vanillina deriva dalla sola lignina. Questi vari componenti della biomassa sono discussi in maggior dettaglio nelle sezioni seguenti, con alcuni esempi forniti dei tipi di molecole piattaforma derivabili da ciascuno. Considerando sia l'economia che l'assenza di concorrenza con la produzione alimentare, la biomassa impiegata nella produzione di sostanze chimiche di piattaforma dovrebbe idealmente provenire dal rifiuto di altre industrie (ad esempio residui lignocellulosici agricoli o forestali) e non specificamente coltivata per la produzione chimica o energetica (cioè seconda generazione)²⁸. La biomassa dei rifiuti sarà prevalentemente in forma mista di lignocellulosa, esistono anche alcuni esempi in cui un costituente è il componente dominante di un flusso di rifiuti, come la lignina proveniente dall'industria della pasta e della carta. Insieme ai costituenti sopra descritti, la biomassa contiene ceneri e una miscela variabile di inorganici. Sebbene non sia specificamente rilevante per le molecole piattaforma a base biologica, il contenuto di ceneri della biomassa è comunque importante quando si considera la produzione di sostanze chimiche da biomassa in quanto potrebbe rappresentare un flusso di rifiuti significativo. D'altra parte, i minerali della cenere possono anche rappresentare un'opportunità per le bioraffinerie, ad esempio offrendo rotte a catalizzatori di alluminosilicato a base biologica che potrebbero essere utilizzati per la produzione di sostanze chimiche dalla biomassa.²⁹

1.4.2 Saccaridi

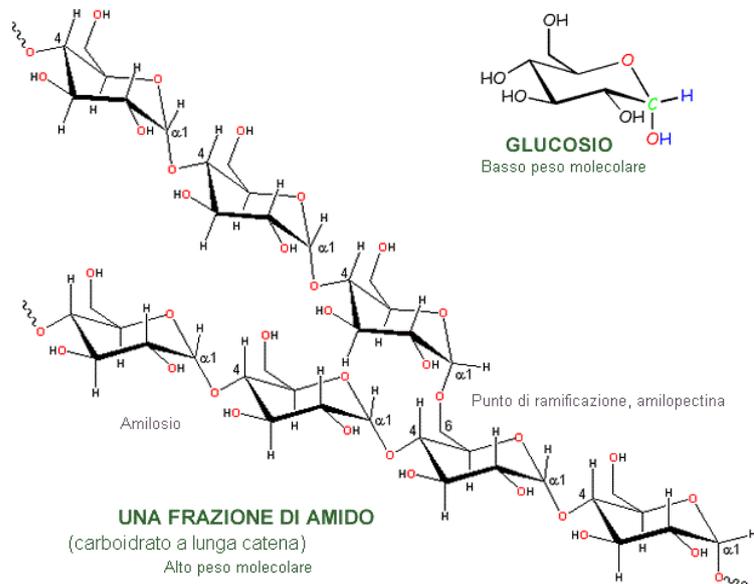
I saccaridi sono composti chimici organici formati da atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno. Dal punto di vista chimico corrispondono ad aldeidi o chetoni ai quali sono stati aggiunti vari gruppi ossidrilici, solitamente uno per ogni atomo di carbonio che non fa

parte del gruppo funzionale aldeidico o chetonico. La maggior parte dei saccaridi può essere descritta dalla formula $C_n(H_2O)_n$, dove n è un numero maggiore o uguale a tre.

Esistono diverse classificazioni dei saccaridi. A seconda del numero di unità ripetitive che li compongono, possono essere suddivisi in: monosaccaridi: formati da una sola unità ripetitiva; tra questi si annoverano il glucosio, il galattosio e il fruttosio;

- disaccaridi: formati da due unità ripetitive;
- trisaccaridi: formati da tre unità ripetitive;
- oligosaccaridi: formati da poche unità ripetitive (in genere da 2 a 9);
- polisaccaridi: formati da molte unità ripetitive; tra questi si annovera l'amido (in genere più di 10).

Figura 1.7 - Struttura del monosaccaride glucosio a confronto di quella del polisaccaride amido costituito in genere da 1/5 amilosio e 4/5 amilopectina



In Figura 1.7 si osserva che le unità dei polisaccaridi sono legate da legami glicosidici.

I saccaridi nel loro complesso rappresentano generalmente la componente predominante della biomassa.

I carboidrati commestibili come l'amido, il saccarosio, il glucosio e il fruttosio sono già stati ampiamente studiati e utilizzati per la formazione di molecole piattaforma.

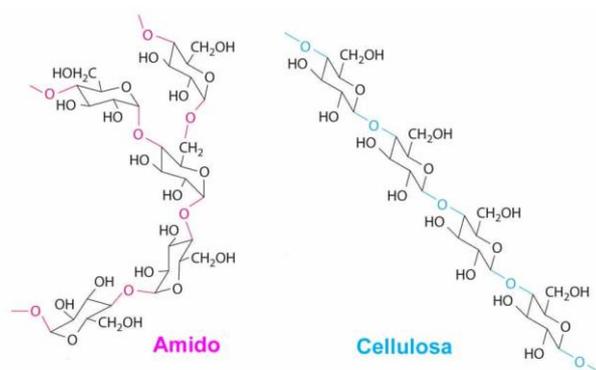
Mono e disaccaridi possono essere usati direttamente nel trattamento fermentativo, termico e chimico per produrre molecole piattaforma, mentre i polisaccaridi (ad esempio amido e cellulosa) possono richiedere una precedente idrolisi per ottenere i loro monomeri di zuccheri (per esempio glucosio, fruttosio e xilosio).

La saccarificazione dei polisaccaridi (vale a dire la formazione di zuccheri dai polisaccaridi) è particolarmente importante quando si prendono di mira molecole piattaforma derivate dalla fermentazione, come acido succinico e itaconico, poiché il batterio o il lievito utilizzato in queste fermentazioni richiede carboidrati sotto forma di zuccheri semplici.³⁰ Su scala industriale, il glucosio è attualmente prodotto dall'idrolisi enzimatica dell'amido di mais, frumento, e patate.³¹ Nel breve-medio termine, l'idrolisi dell'amido continuerà ad essere la principale via industriale verso il glucosio per l'uso nella produzione di molecole piattaforma.

La cellulosa è un polimero molto simile all'amido. Infatti, entrambi sono sintetizzati dallo stesso monomero, il glucosio, ed hanno le stesse unità ripetitive di base.

C'è solo una differenza; nell'amido, tutte le molecole di glucosio sono orientate nella stessa direzione. Nella cellulosa, invece, ogni unità di glucosio successiva è ruotata di 180 gradi attorno all'asse della catena principale del polimero rispetto all'unità monomerica che lo precede. Ne consegue un'elevata stabilità strutturale che rende difficile l'idrolisi del legame glucidico.

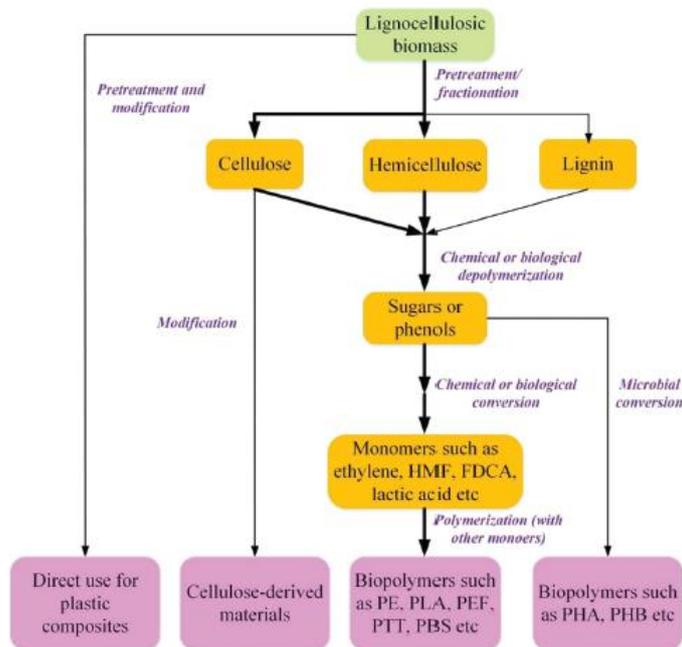
Figura 1.8 - Differenza di struttura tra amido e cellulosa a cui consegue una maggiore resistenza per la cellulosa



L'utilizzo di cellulosa ed emicellulosa per la produzione di molecole piattaforma rappresenta una sfida maggiore, perché la variabilità nella natura della lignocellulosa continua a causare difficoltà nello sviluppo di adeguati metodi di pretrattamento, ma l'implementazione di una bioraffineria alla trasformazione della cellulosa o dell'emicellulosa in molecole piattaforma offre anche benefici potenzialmente maggiori.

A causa della diversità di specie, della sezione specifica di una pianta e dei cambiamenti stagionali, si possono trovare variabili quantità di cellulosa ed emicellulosa all'interno della materia vegetale. Tuttavia, in linea di massima la cellulosa e l'emicellulosa combinati rappresentano il 70% in peso di biomassa lignocellulosica, inoltre la biomassa lignocellulosica ricopre una percentuale molto maggiore della composizione della biomassa globale rispetto all'amido; questi polisaccaridi sono quindi suscettibili, a lungo termine, di diventare il principale costituente della materia prima della biomassa per ottenere molecole piattaforma (Figura 1.9).

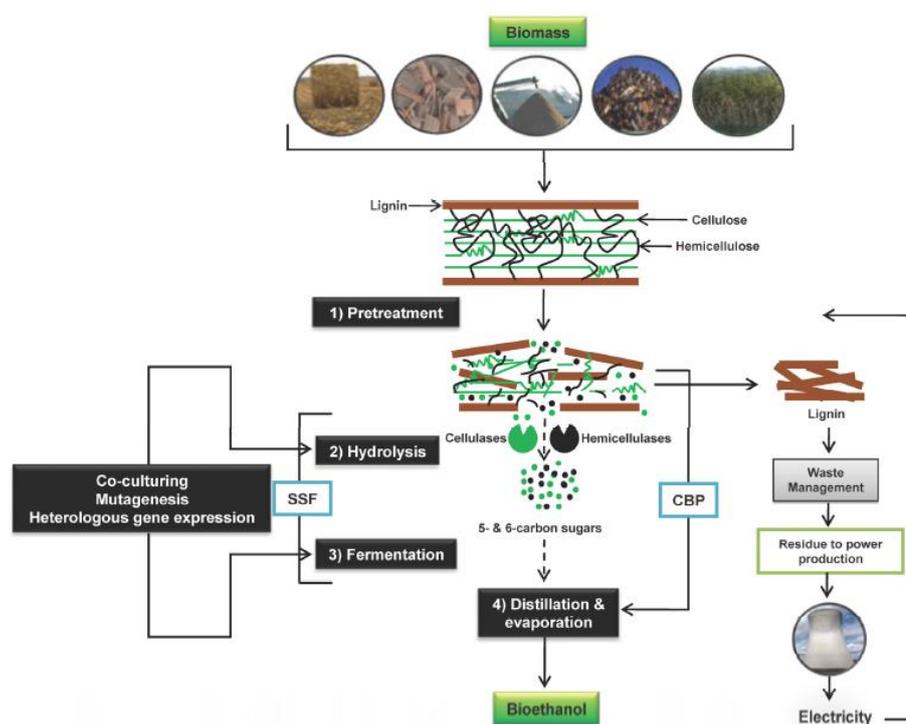
Figura 1.9 - Tipica via di produzione di polimeri Bio-based da lignocellulosa ³²



Inoltre, né la cellulosa né l'emicellulosa derivata dalla biomassa lignocellulosica sarebbero in concorrenza per uso diretto nell'industria alimentare, come nel caso dell'amido e degli zuccheri.

L'utilizzo dei polisaccaridi lignocellulosici per la produzione di etanolo ("etanolo cellulosico"), come descritto in Figura 1.10, è stato ampiamente studiato e potrebbe dimostrarsi una promessa nell'ambito della ricerca.^{33,34}

Figura 1.10 - Principali passaggi che conducono dalla biomassa lignocellulosica all'etanolo, importante molecola piattaforma³⁵



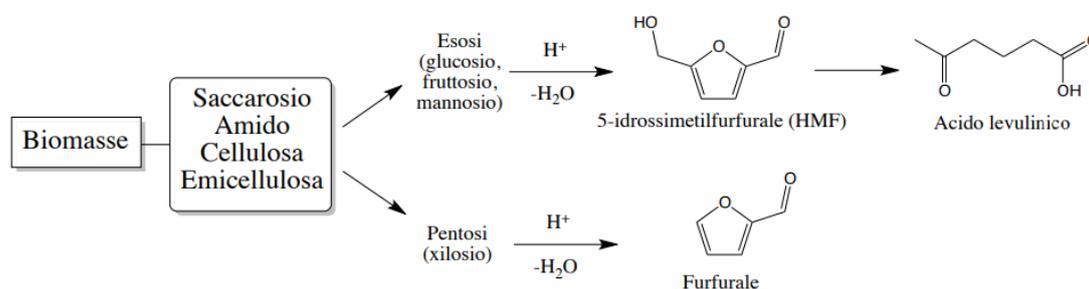
Miglioramenti significativi sono ancora necessari in quanto la mutevolezza della natura lignocellulosica causa difficoltà nello sviluppo di adeguati metodi di pretrattamento.³⁶ Questi pretrattamenti sono vitali a causa della natura recalcitrante della biomassa vegetale, derivante dall'integrità strutturale della matrice lignocellulosica, questo significa che l'efficacia di qualsiasi enzima di idrolizzazione è ridotta fino a quando non si rende la struttura più accessibile.³⁷

Tuttavia, poiché i processi implicati nella produzione di etanolo dalla lignocellulosa derivano dall'idrolisi della cellulosa in zuccheri monosaccaridi liberi, i progressi tecnologici in questo campo potrebbero avvantaggiare qualsiasi molecola piattaforma prodotta attraverso il trattamento biologico, chimico o termico dei monosaccaridi.

L'emicellulosa è più idroliticamente sensibile della cellulosa e viene quindi tipicamente idrolizzata per prima durante la lavorazione della lignocellulosa. La cellulosa residua viene

trattata in condizioni più rigide e una volta che gli zuccheri di emicellulosa vengono rimossi, o recuperati sono utilizzati come nell'industria della polpa e della carta.^{38,39} Diverse metodiche idrolitiche catalizzate sono applicate all'emicellulosa, e usano enzimi, acidi minerali e basi,⁴⁰ acidi e basi supportate,^{41,42} e catalizzatori metallici. Sia l'acido enzimatico che quello minerale e l'idrolisi catalizzata da base presentano un recupero antieconomico del catalizzatore, inoltre l'acido minerale o la base residua possono inibire la successiva fermentazione.⁴³ I catalizzatori supportati offrono benefici nella facilità di recupero (tramite filtrazione), ma velocità ridotte di diffusione molecolare dei costituenti polimerici della biomassa (ad esempio cellulosa e lignina) nei pori del catalizzatore che ne possono ridurre l'ideoneità.⁴⁴ L'emicellulosa è un polimero ramificato e può contenere diversi monomeri di zucchero, sia pentosi che esosi, sebbene lo xilosio sia solitamente presente nella maggior quantità. Questa diversità di zuccheri all'interno dell'emicellulosa comporta la necessità di diversi enzimi nell'idrolisi che permette di liberare monosaccaridi. Riassumendo, in generale i polisaccaridi possono essere convertiti in prodotti della chimica fine e di base attraverso reazioni di ossidazione, idrogenazione e idrolisi. Inoltre, risulta possibile lavorare sui monosaccaridi (esosi e pentosi) per ottenere delle importanti molecole piattaforma; la reazione di disidratazione è uno dei processi più studiati in quest'ambito (Figura 1.11). Gli esosi recuperati dall'emicellulosa possono essere usati nello stesso modo di quelli isolati dall'idrolisi dell'amido e della cellulosa, mentre i pentosi sono idealmente applicati alla formazione del furfurale.⁴⁵

Figura 1.11 – Schema sulla disidratazione dei polisaccaridi provenienti da biomassa per l'ottenimento delle molecole piattaforma.



Infatti, il furfurale è attualmente la molecola piattaforma con la più grande produzione mondiale di provenienza lignocellulosica, con una portata annua superiore a 200.000 tonnellate, e ha il potenziale di condurre a una serie diversificata di sostanze chimiche di valore più elevato come 2-metilTHF, etil-levulinato e acido furoico⁴⁶. L'etanolo e il

butanolo sono stati prodotti anche dalla fermentazione dei monosaccaridi derivati dall'emicellulosa e altre molecole piattaforma di valore più elevato possono essere facilmente ricavate dagli zuccheri incluso xilitolo, acido levulinico ed acido itaconico.^{47,48} Le condizioni per l'idrolisi della cellulosa a glucosio sono più severe di quelle richieste per l'idrolisi dell'amido e dell'emicellulosa. Così come per l'emicellulosa, anche per l'idrolisi della cellulosa sono stati impiegati enzimi, acidi minerali e acidi e metalli supportati dalla base. L'impiego di condizioni più lievi nell'idrolisi catalizzata da enzimi evitano i problemi della formazione di sottoprodotti e sono tipicamente ad alto rendimento, ma la biomassa contenente cellulosa richiede un pretrattamento per migliorare l'accessibilità della struttura molecolare di questo robusto polisaccaride.⁴⁹ L'idrolisi enzimatica della cellulosa, tuttavia, porta in genere principalmente agli oligomeri piuttosto che alla produzione di zucchero monomero, anche se è possibile utilizzare "cocktail" di enzimi per superare questo problema⁵⁰.

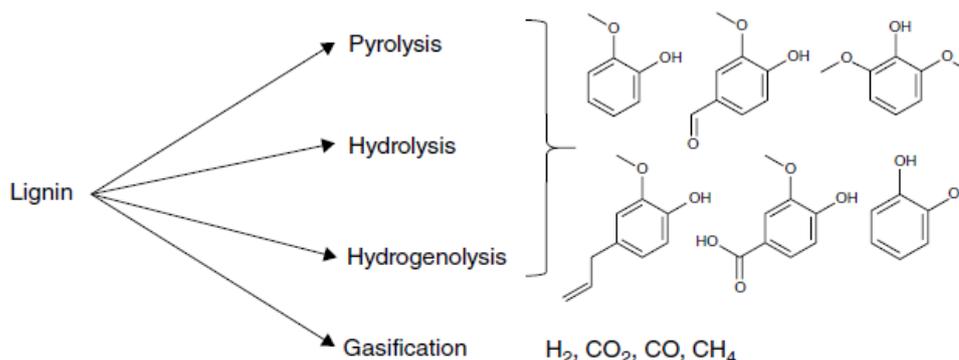
Il raggiungimento di metodi selettivi, economicamente fattibili e riproducibili per la conversione della cellulosa in zuccheri fermentabili è un requisito vitale per lo sviluppo di bioraffinerie che producono molecole di piattaforma mediante fermentazione, soprattutto se la competizione con il cibo continua a rimanere elevata nell'agenda della bioeconomia. Nonostante le difficoltà di utilizzo della cellulosa, rappresenta ancora una materia prima ideale per la formazione di molecole di piattaforma dalla biomassa, essendo a buon mercato, abbondante e spesso il principale prodotto di scarto della produzione alimentare. Esempi di molecole piattaforma ottenute direttamente dal trattamento chimico e/o termico dei polisaccaridi includono HMF, acido levulinico, furfurale e sorbitolo (Figura 4.3). La produzione di furani (furfurale, HMF e (clorometile) furfurale o CMF) e dei loro derivati (ad esempio acido levulinico) richiede condizioni per promuovere sia l'idrolisi che la disidratazione, e questo è più comunemente ottenuto usando catalizzatori solidi o solidi in acqua o l'applicazione di liquidi ionici.^{51,52}

1.4.3 Lignina

La lignina rappresenta una percentuale significativa di materiale lignocellulosico ed è considerata la più grande fonte potenziale di aromatici a base biologica. Tuttavia, il carattere complesso e la robustezza fisica e chimica della struttura della lignina ha prodotto

scarso successo nella sua efficace valorizzazione oltre che all'uso nella combustione (recupero di energia), gassificazione e in applicazioni di nicchia come disperdente, legante, adesivo e come precursore di fibra di carbonio.^{53,54}

Figura 1.12 - Schema sui processi di pretrattamento ed esempi di molecole piattaforma derivanti dalla Lignina



Come accennato in precedenza la lignina è altamente resistente rispetto agli altri principali costituenti della lignocellulosa e si dimostra resistente alla maggior parte dei trattamenti di degradazione biologica e chimica.⁵⁵ Alcune tecnologie sono comunque disponibili, o in fase di sviluppo, per la conversione della lignina polimerica in molecole più piccole che sono utili come building-blocks per la bioraffineria. Gli sforzi di ricerca finora si sono concentrati sulla produzione di sostanze chimiche di piattaforma dalla lignina mediante pirolisi o depolimerizzazione chimica (compresa idrolisi idrotermale e idrogenolisi). La pirolisi viene eseguita rapidamente in pressione e a temperature elevate (>500 °C), producendo una miscela di gas, carbone e bio-olio (miscela altamente complessa di composti organici).⁵⁶

È improbabile che la pirolisi venga utilizzata per produrre specifiche molecole di piattaforma dalla lignina a causa della complessità del bioolio raccolto, sebbene la gassificazione seguita dalla lavorazione di Fischer-Tropsch sia una delle strade per produrre piccoli building-block dalla lignina. La depolimerizzazione chimica copre una gamma più ampia di condizioni in cui vengono applicate varie temperature, catalizzatori (acido, base, metalli e liquidi ionici) e reagenti (ad esempio acqua e idrogeno).⁵⁷ L'idrolisi idrotermica viene eseguita a temperature più basse (< 400 °C) rispetto alla pirolisi, anche se vengono spesso utilizzate pressioni più elevate per aumentare l'efficienza del processo. I trattamenti idrotermali possono essere adattati alla gassificazione o alla liquefazione a

seconda della temperatura, considerando che temperature più elevate favoriscono la formazione di gas. L'idrogenolisi viene eseguita a temperature e pressioni simili all'idrolisi idrotermica, ma il vapore viene sostituito con H₂ o un'altra fonte di idrogeno come l'acido formico e spesso richiede l'aggiunta di catalizzatori. Le condizioni più miti per l'idrolisi e l'idrogenolisi sono più promettenti per la produzione di molecole piattaforma dalla lignina rispetto alla pirolisi. Tuttavia, tutte le tecnologie attualmente disponibili per la formazione di sostanze chimiche a base di lignina sono ad alta intensità energetica e richiedono una costosa purificazione di miscele complesse.

Gli studi sulla depolimerizzazione enzimatica controllata della lignina per la formazione di sostanze chimiche di piattaforma si sono rivelate finora inefficaci. I microbi usati per degradare la lignina lo fanno per formazione enzimatica del perossido di idrogeno ma i prodotti della prima depolimerizzazione mediata dal perossido vengono essi stessi degradati prima che possa aver luogo un efficace isolamento.⁵⁸ Le molecole piattaforma derivabili dalla lignina con il maggior potenziale sono guaiacolo, catecolo, vanillina, cresolo, siringolo, fenolo, acido vanillico e acido siringico (Figura 7).^{59,60}

Ci sono un paio di altri candidati interessanti osservati occasionalmente nella degradazione della lignina, tra cui 4-vinilfenolo, 4-vinilguaiacolo (sia attraverso la depolimerizzazione idrotermale in presenza di etanolo) che l'acido β-chetoadipico (mediante degradazione batterica dei fenolici), ma più ricerca è necessaria in tutti e tre i casi.^{61,62}

Di tutte le molecole sopra menzionate, solo la produzione di vanillina dal lignosolfonato generato durante il processo di spappolamento con solfito è attualmente commercializzata. Questo percorso è tuttavia a basso rendimento (<8%) e non riesce a competere economicamente con le attuali rotte sintetiche verso la vanillina da prodotti petrolchimici.

1.4.4 Proteine

Le frazioni proteiche della biomassa sono essenziali nell'alimentazione umana e animale e sono generalmente di maggior valore economico delle frazioni di carboidrati commestibili (zuccheri, amidi). Tuttavia, sta aumentando l'interesse nel potenziale utilizzo di proteine per la produzione di sostanze chimiche di piattaforma.⁶³ La via più semplice per le molecole piattaforma dalle proteine è attraverso l'idrolisi dei legami peptidici, che produce

una miscela dei vari amminoacidi. Sebbene complicata dalla difficile separazione degli amminoacidi l'uno dall'altro, la via dell'idrolisi porta a una serie diversificata di molecole potenzialmente molto utili. Le opzioni per l'uso di amminoacidi sono estese a causa della loro diversa funzionalità e, con l'eccezione della glucosammina, gli amminoacidi rappresentano le uniche molecole piattaforma contenenti azoto, di recente, sotto indagine. Alcuni amminoacidi, come la prolina, l'acido aspartico e l'acido glutammico, sono stati studiati estensivamente per la conversione in altri prodotti chimici o nella catalisi per dirigere le reazioni enantioselettive. Altri come l'arginina, la fenilalanina e la lisina sono interessanti per le sostanze chimiche che ne possono derivare, sebbene la loro abbondanza sia fonte di preoccupazione. L'arginina è presente nel polimero cianoficina dei cianobatteri. La crescita di questi organismi è lenta e pertanto improbabile che si possa dimostrare economicamente fattibile su larga scala, sebbene l'*Escherichia coli* può essere modificato in fase di sviluppo per aumentare i tassi di produzione di cianoficina.⁶⁴

Una questione importante nell'utilizzo di amminoacidi come molecole piattaforma è la disponibilità dei singoli amminoacidi. Sia l'acido glutammico che l'acido aspartico hanno un buon recupero e un'alta abbondanza generale su tutti i tipi di biomassa. Altri possono essere limitati nella loro disponibilità e questo sarà dettato dalla materia prima trasformata nella bioraffineria. Una revisione completa di Lammens et al. nel 2012 ha studiato la disponibilità di amminoacidi derivati da proteine.⁶⁵ Una gamma di biomasse adatte come materia prima per le bioraffinerie è stata studiata per il loro contenuto proteico, composizione dei residui e potenziale proteico globale. La biomassa contenente le proteine in esame per il recupero degli amminoacidi, comprende residui agricoli come mais e grano, barbabietola da zucchero e vinaccia, canna da zucchero, semi di colza, soia, e semi di girasole, così come farina di micro e macroalghe e pollame. Le alghe sono viste come fonte particolarmente promettente di proteine per la produzione chimica; le grandi quantità di alghe che potrebbero essere coltivate potrebbero produrre significativi volumi di rifiuti ricchi di proteine che sono attualmente considerati sgradevoli e quindi di valore solo per l'alimentazione animale.

Esistono esempi che dimostrano la produzione di piccole molecole building-block dal trattamento termico (>120 ° C) di proteine.

Ad esempio, è noto che l'acrilammide si forma durante la decomposizione termica di proteine ricche di acido aspartico, alanina e residui di metionina, come l'acqua di oliva.

^{66,67} Questi studi sul trattamento termico delle proteine si sono concentrati soprattutto sul rischio potenziale, nella lavorazione degli alimenti, di produrre sostanze chimiche nocive come l'acrilamide rispetto alla generazione di molecole piattaforma; tuttavia, bisogna evidenziare il potenziale per questa rotta in futuro se i rendimenti e la selettività miglioreranno.⁶⁸

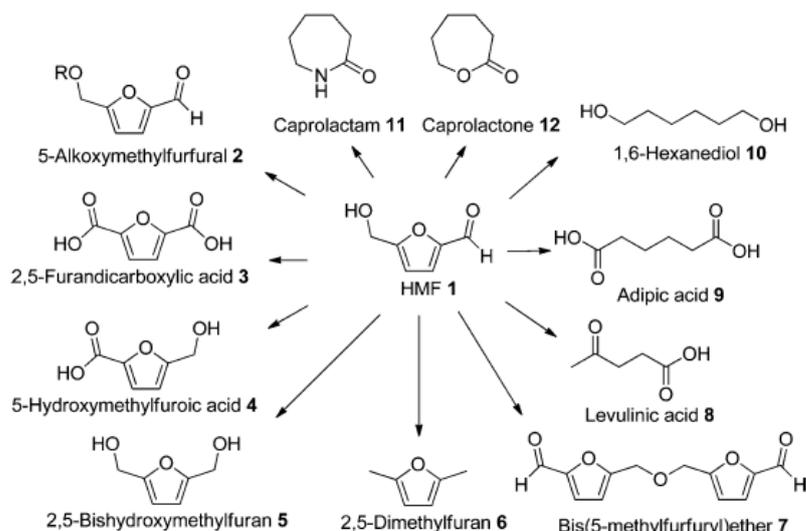
1.5 Sintesi e applicazioni HMF

Tra le svariate molecole piattaforma di cui abbiamo parlato, ci focalizzeremo in particolare sull'HMF, un composto di natura organica, facilmente ottenibile dalle biomasse che spicca principalmente per la sua capacità di mantenere tutti e sei gli atomi di carbonio presenti negli esosi da cui deriva, e per le alte selettività riportate nella sua preparazione, in particolare dal fruttosio.

L'HMF può essere impiegato come building-block per ottenere molecole ad alto valore aggiunto per la chimica fine o additivi per biocarburanti aventi un elevato potere calorifico come il 2,5-dimetilfurano (DMF).^{69,70} Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente correlate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive.

È quindi un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici estremamente utili per l'industria chimica, e in parte riportati nella Figura 1.13, tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni, il 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), il 2,5-diformilfurano (DFF) che può essere utilizzato come monomero per la sintesi di biopolimeri a base furanica, e come intermedio di farmaci, agenti antifungini, leganti macrociclici e agenti reticolanti.

Figura 1.13 – Schema delle molecole ad alto valore aggiunto ottenibili dall’HMF



La ricerca per la produzione di HMF da carboidrati è iniziata già un secolo fa con l’impiego di catalizzatori come sistemi acquosi e acidi inorganici (principalmente acido solforico e acido cloridrico).

La scelta ovvia di utilizzare l’acqua come solvente è dettata dalla facilità di solubilizzazione della maggioranza degli zuccheri in alta concentrazione cosa che invece non è in grado di fare la maggior parte dei solventi organici. A causa della bassa selettività di HMF nei sistemi acquosi, a partire dal 1980 è aumentato l’impiego di solventi organici come DMSO, DMF, acetone, metanolo e acido acetico.⁷¹

La via sintetica principale che porta all’HMF è la disidratazione dei monosaccaridi, e passa attraverso la perdita di tre molecole di acqua.

Disaccaridi e polisaccaridi come saccarosio e cellulosa vengono usati come reagenti di partenza, ma è necessario sottoporli a una reazione di idrolisi per avere la depolimerizzazione. La catalisi più efficiente per l’idrolisi del saccarosio è basica il che crea un notevole disagio in quanto la disidratazione dei monomeri è promossa da catalizzatori acidi.⁷¹

La disidratazione dei carboidrati può avvenire in mezzi acquosi, organici e liquidi ionici. Inizialmente si è partiti da fruttosio e glucosio, due monosaccaridi esosi, usando DMSO come agente disidratante: questo metodo favoriva alte rese ad una temperatura di 150°C, tuttavia veniva prodotta un’eccessiva quantità di acqua che favoriva la produzione di sottoprodotti, quali acido levulinico e acido formico.⁷² Si è poi passati all’utilizzo di acidi

minerali come catalizzatori per convertire le biomasse in HMF: ad alte temperatura venivano ottenute rese fino all'80%.⁷³

Tuttavia il fruttosio, principale reagente di partenza per la sintesi, veniva estratto dalla frutta e quindi per evitare di sottrarre risorse utili per i bisogni umani, il fruttosio è stato sostituito dal glucosio o da altri composti a 6 atomi di carbonio e la sintesi è stata effettuata utilizzando catalizzatori a base di Niobio; questa sintesi, però, prevedeva l'utilizzo di acqua come solvente che, alle alte temperature, favoriva la decomposizione dell'HMF appena formato.⁷⁴

L'utilizzo, poi, di TiO₂ (anatase) come catalizzatore e di acqua calda sotto pressione favoriva una resa discreta in HMF ma portava anche alla formazione di acido levulinico, acido formico e polimeri insolubili. Inoltre, la presenza di acqua dava origine ad un altro problema: l'estrazione dell'HMF risultava estremamente difficile, essendo sfavorevole il coefficiente di distribuzione tra la fase organica e la fase acquosa.⁷⁵ Per risolvere il problema dei sottoprodotti, si è iniziato ad usare, negli ultimi anni, solventi organici ionici, ritenuti non dannosi per l'ambiente e facilmente recuperabili a fine reazione. Il grosso vantaggio di questi solventi sta nella loro capacità di far avvenire la sintesi in condizioni blande, evitando le alte temperature che porterebbero alla degradazione dell'HMF con conseguente formazione di sottoprodotti; in particolare, il cloruro di 1-butil-3-metilimidazolo è stato ritenuto il solvente con le caratteristiche migliori per la sintesi in esame.⁷⁶ Scelto il solvente ideale, sono poi stati fatti innumerevoli studi per la scelta del catalizzatore: CrCl₂, essendo un acido di Lewis, favoriva una buona resa in HMF e una limitata quantità di sottoprodotti. L'utilizzo del cromo risulta, però, svantaggioso in termini di impatto ambientale. Di conseguenza è risultata necessaria la scelta di un altro acido di Lewis: i Triflati dei metalli delle terre rare sono stati catalogati come ecologici e meno corrosivi di altre sostanze.⁷⁶ Il miglior catalizzatore è risultato essere il Triflato di Itterbio: ecologico, potente acido di Lewis, è in grado di fornire un'ottima selettività in HMF anche a basse temperature. Inoltre, è sufficiente una minima quantità di questo composto per favorire alte rese in HMF e risulta facilmente recuperabile a fine reazione.⁷⁶ Per ultimo va detto che negli ultimi anni, parallelamente alla sintesi sopra descritta, sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici per la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240°C in presenza di fosfato di Zirconio; il catalizzatore è risultato stabile e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

-
- ¹ Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* (2010), 12, 539.
- ² Werpy, T.; Petersen, G., *Top Value-Added Chemicals from Biomass*. Vol. I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, (2004).
- ³ Mulder, G. J. J. *Prakt. Chem. (Leipzig)* 1840, 21, 203.
- ⁴ von Grote, A.; Tollens, B. *Berichte* 1874, 7, 1375.
- ⁵ Newth, F. H. *Adv. Carbohydr. Chem.* 1951, 6, 83.
- ⁶ Düll, G. *Chem.-Ztg.* 1895, 19, 216.
- ⁷ Kiermayer, J. *Chem. -Ztg.* 1895, 19, 1003.
- ⁸ Direttiva 2009/28/CE; F. Rosillo-Calle, *Biomasse. Manuale per un uso sostenibile*. Franco Muzzio editore, (2008).
- ⁹ F. Trifirò, *Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse*. *La chimica e l'industria*, 4, 70-75 (2011)
- ¹⁰ International Energy Agency, *Le rinnovabili nella produzione energetica globale: Un foglio di eventi dell'IEA*. OECD, 34 (2007).
- ¹¹ Davis, S. *Chemical Economics Handbook Product Review: Petrochemical Industry Overview*. SRI Consulting, Englewood, CO, USA, (2011).
- ¹² Massey, R., Jacobs, M., Gallager, L.A. *et al.*, *Global Chemicals Outlook – Towards Sound Management of Chemicals*. UNEP, Kenya, (2013).
- ¹³ Clark, J.H., Farmer, T.J., Macquarrie, D.J. *et al.*, *Microwave heating for the rapid conversion of sugars and polysaccharides to 5-chloromethyl furfural*. *Green Chemistry*, 15, 72–75, (2012).
- ¹⁴ Alonso, D.M., Wettstein, S.G. and Dumesic, J.A., *Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass*. *Green Chemistry*, 15 (3), 584–595, (2013).
- ¹⁵ Skibar, W., Grogan, G., McDonald, J. and Pitts, M., *UK Expertise for Exploitation of Biomass-Based Platform Chemicals*, UK, (2009).
- ¹⁶ Serrano-Ruiz, J.C., Luque, R. and Sepulveda-Escribano, A., *Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing*. *Chemical Society Reviews*, 40 (11), 5266–5281, (2011).
- ¹⁷ Sanders, J.P.M., Clark, J.H., Harmsen, G.J. *et al.*, *Process intensification in the future production of base chemicals from biomass*. *Chemical Engineering and Processing*, 51, 117–136, (2012).
- ¹⁸ Werpy, T. and Pedersen, G., *Top Value Added Chemicals From Biomass*, vol. 1. US Department of Energy, USA, (2005).
- ¹⁹ European Renewable Resources and Materials Association, *Accelerating the development of the market for bio-based products in Europe*. Report of the Taskforce of Bio-Based Products, (2014).
- ²⁰ Bozell, J.J., Moens, L., Elliott, D.C. *et al.*, *Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products*. *Resources Conservation and Recycling*, 28 (3–4), 227–239, (2000).
- ²¹ Rackemann, D.W. and Doherty, W.O.S., *The conversion of lignocellulosics to levulinic acid*. *Biofuels Bioproducts and Biorefining-Biofpr*, 5 (2), 198–214, (2011).

-
- ²² Yuan, J., Li, S.S., Yu, L. *et al.*, *Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into gamma-valerolactone in the absence of externally added hydrogen*. *Energy and Environmental Science*, 6 (11), 3308–3313, (2013).
- ²³ Weusthuis, R.A., Aarts, J.M.M.J. and Sanders, J.P.M., *From biofuel to bioproduct: is bioethanol a suitable fermentation feedstock for synthesis of bulk chemicals: Biofuels Bioproducts and Biorefining-Biofpr*, 5 (5), 486–494, (2011).
- ²⁴ T. Werpy, G. Petersen, *Top add-value chemicals from biomass*, Pacific Northwest National Laboratory (2004).
- ²⁵ Rabemanolontsoa, H. and Saka, S., *Comparative study on chemical composition of various biomass species*. *RSC Advances*, 3 (12), 3946–3956, (2013).
- ²⁶ Melero, J.A., Iglesias, J. and Garcia, A., *Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. feasibility, opportunities and challenges*. *Energy and Environmental Science*, 5 (6), 7393–7420, (2012).
- ²⁷ Assary, R.S., Kim, T., Low, J.J. *et al.* *Glucose and fructose to platform chemicals: understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level Ab initio methods*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (48), 16603–16611, (2012).
- ²⁸ Tuck, C.O., Perez, E., Horvath, I.T. *et al.*, *Valorization of biomass: deriving more value from waste*. *Science*, 337 (6095), 695–699, (2012).
- ²⁹ Dodson, J.R., Cooper, E.C., Hunt, A.J. *et al.*, *Alkali silicates and structured mesoporous silicas from biomass power station wastes: the emergence of bio-MCMs*. *Green Chemistry*, 15 (5), 1203–1210, (2013).
- ³⁰ Kobayashi, H. and Fukuoka, A., *Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass*. *Green Chemistry*, 15 (7), 1740–1763, (2013).
- ³¹ Patel, M., Crank, M., Dornsborg, V. *et al.*, *Medium and Long-Term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals From Renewable Resources*. The BREW Project, Netherlands, (2006).
- ³² M. Sajid, X. Zhao and D. Liu, *Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5 hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes*. *Green Chemistry* (2018).
- ³³ Balat, M., *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review*. *Energy Conversion and Management*, 52 (2), 858–875, (2011).
- ³⁴ Balat, M., Balat, H. and Oz, C., *Progress in bioethanol processing*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (5), 551–573, (2008).
- ³⁵ Dashtban M., Schraft H., Quin W. Fungal, *Bioconversion of Lignocellulosic Residues; Opportunities & Perspectives*. *Int J. Biol. Sci.*; 5 (6), 578-595, (2009).
- ³⁶ Limayem, A. and Ricke, S.C., *Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (4), 449–467, (2012).
- ³⁷ Viikari, L., Vehmaanpera, J. and Koivula, A., *Lignocellulosic ethanol: from science to industry*, *Biomass and Bioenergy*, 46 13–24, (2012).
- ³⁸ Maki-Arvela, P., Salmi, T., Holmbom, B. *et al.*, *Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses-a review*. *Chemical Reviews*, 111 (9), 5638–5666, (2011).

-
- ³⁹ Zaldivar, J., Nielsen, J. and Olsson, L., *Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration*. Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (1–2), 17–34, (2001).
- ⁴⁰ Xu, Y.X. and Hanna, M.A., *Optimum conditions for dilute acid hydrolysis of Hemicellulose in dried distillers grains with solubles*. Industrial Crops and Products, 32 (3), 511–517, (2010).
- ⁴¹ Cara, P.D., Pagliaro, M., Elmekawy, A. *et al.*, *Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids*. Catalysis Science and Technology, 3 (8), 2057–2061, (2013).
- ⁴² Ormsby, R., Kastner, J.R. and Miller, J., *Hemicellulose hydrolysis using solid acid catalysts generated from biochar*. Catalysis Today, 190 (1), 89–97, (2012).
- ⁴³ Zhuang, J.P., Liu, Y., Wu, Z. *et al.*, *Hydrolysis of wheat straw hemicellulose and detoxification of the hydrolysate for xylitol production*. Bioresources, 4 (2), 674–686, (2009).
- ⁴⁴ Zhou, L.P., Shi, M.T., Cai, Q.Y. *et al.*, *Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – the role of acidity and pore structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 169, 54–59, (2013).
- ⁴⁵ Moller, M. and Schroder, U., *Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses*. RSC Advances, 3 (44), 22253–22260, (2013).
- ⁴⁶ Dutta, S., De, S., Saha, B. and Alam, M.I., *Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels*. Catalysis Science and Technology, 2 (10), 2025–2036, (2012).
- ⁴⁷ Wang, L., Fan, X.G., Tang, P.W. and Yuan, Q.P., *Xylitol fermentation using hemicellulose hydrolysate prepared by acid pre-impregnated steam explosion of corncob*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88 (11), 2067–2074, (2013).
- ⁴⁸ Kautola, H., *Itaconic acid production from xylose in repeated-batch and continuous bioreactors*. Applied Microbiology and Biotechnology, 33 (1), 7–11, (1990).
- ⁴⁹ Geboers, J.A., Van de Vyver, S., Ooms, R. *et al.*, *Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls*. Catalysis Science and Technology, 1 (5), 714–726, (2011).
- ⁵⁰ Mohanram, S., Amat, D., Choudhary, J. *et al.*, *Novel perspectives for evolving enzyme cocktails for lignocellulose hydrolysis in biorefineries*. Sustainable Chemical Processes, 1, 15, (2013).
- ⁵¹ Song, J.L., Fan, H.L., Ma, J. and Han, B.X., *Conversion of glucose and cellulose into value-added products in water and ionic liquids*. Green Chemistry, 15 (10), 2619–2635, (2013).
- ⁵² Liu, B., Zhang, Z.H. and Zhao, Z.K., *Microwave-assisted catalytic conversion of Cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids*. Chemical Engineering Journal, 215, 517–521, (2013).
- ⁵³ Ruiz, H.A., Rodriguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D. *et al.*, *Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 35–51, (2013).
- ⁵⁴ Baker, D.A. and Rials, T.G., *Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin*. Journal of Applied Polymer Science, 130 (2), 713–728, (2013).
- ⁵⁵ Ruiz-Duenas, F.J. and Martinez, A.T., *Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this*. Microbial Biotechnology, 2 (2), 164–177, (2009).
- ⁵⁶ Azadi, P., Inderwildi, O.R., Farnood, R. and King, D.A., *Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 506–523, (2013).

-
- ⁵⁷ Wang, H., Tucker, M. and Ji, Y., *Recent development in chemical depolymerization of lignin: a review*, Journal of Applied Chemistry, 2013, 1–9, (2013).
- ⁵⁸ Ruiz-Duenas, F.J. and Martinez, A.T., *Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this*. Microbial Biotechnology, 2 (2), 164–177, (2009).
- ⁵⁹ Kang, S.M., Li, X.L., Fan, J. and Chang, J., *Hydrothermal conversion of lignin: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27, 546–558, (2013).
- ⁶⁰ Zhang, X., Tu, M.B. and Paice, M.G. *Routes to potential bioproducts from lignocellulosic biomass lignin and hemicelluloses*. Bioenergy Research, 4 (4), 246–257, (2011).
- ⁶¹ Ye, Y.Y., Zhang, Y., Fan, J. and Chang, J., *Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (1), 103–110, (2012).
- ⁶² Iyayi, C.B. and Dart, R.K., *The degradation of p-coumaryl alcohol by Aspergillus Flavus*. Microbiology, 128, 1473–1482, (1982).
- ⁶³ Tuck, C.O., Perez, E., Horvath, I.T. *et al.*, *Valorization of biomass: deriving more value from waste*. Science, 337 (6095), 695–699, (2012).
- ⁶⁴ Zhang, Y.X., Kumar, A., Vadlani, P.V. and Narayanan, S., *Production of nitrogen-based platform chemical: cyanophycin biosynthesis using recombinant Escherichia coli and renewable media substitutes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88 (7), 1321–1327, (2013).
- ⁶⁵ Lammens, T.M., Franssen, M.C.R., Scott, E.L. and Sanders, J.P.M., *Availability of protein-derived amino acids as feedstock for the production of bio-based chemicals*. Biomass and Bioenergy, 44, 168–181, (2012).
- ⁶⁶ Casado, F.J., Montano, A., Spitzner, D. and Carle, R., *Investigations into acrylamide precursors in sterilized table olives: evidence of a peptic fraction being responsible for acrylamide formation*. Food Chemistry, 141 (2), 1158–1165, (2013).
- ⁶⁷ Buhlert, J., Carle, R., Majer, Z. and Spitzner, D., *Thermal degradation of peptides and formation of acrylamide, part 2. Letters in Organic Chemistry*, 4 (5), 329–331, (2007).
- ⁶⁸ Arribas-Lorenzo, G. and Morales Navas, F.J. *Recent insights in acrylamide as carcinogen in foodstuffs*. Advances in Molecular Toxicology, 6, 163–193, (2012).
- ⁶⁹ Y. Roman-Leshkov, C.J. Barret, Z.Y. Liu and J.A. Dumesic, *Nature*, 447, 982, (2007).
- ⁷⁰ A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 107, 2411, (2007).
- ⁷¹ H.J. Heeres, J.G. de Vries, R.J. van Putten, J. C. van der Waal, Ed de Jong, C. B. Rasrendra, *Chem. Rev.*, 113, 1499–1597, (2013).
- ⁷² M.J. Antal, W.S.L. Mok and G.N. Richards, *Mechanism of formation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose*. Carbohydr. Res., 199, 91, (1990).
- ⁷³ K.I. Shimizu, R. Uozumi and A. Satsuma, *Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods*. Catal. Commun., 10, 1849, (2009).
- ⁷⁴ F. Yang, Q. Liu, X. Bai and Y. Du, *Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalysts*. Bioresour Technol., 102, 3424, (2011).
- ⁷⁵ M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T.M. Aida, C. Levy and K. Sue, *Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K*. Carbohydr. Res., 340, 1925, (2005).

⁷⁶ S.P. Utami and N.S. Amin, *Optimization of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural using [BMIM]Cl with ytterbium triflate*. Ind. Crops and Prod., 41, 64, (2012).

Capitolo 2 Ossidazione Fotocatalitica

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni, la produzione di sostanze chimiche ad alto valore aggiunto da fonti rinnovabili ha attirato un'attenzione crescente.^{1,2} Ad esempio la 3,5-idrossimetilfurfurale (HMF), prodotta attraverso disidratazione dei carboidrati esosi, è stata elencata tra le 12 migliori sostanze chimiche prodotte a partire da biosostanze sostenibili, dal Dipartimento di Energia degli Stati Uniti.³ Una varietà di sostanze chimiche di alto valore derivate dall'HMF o dai suoi derivati sono state prodotte attraverso vari processi catalitici.^{4,5} Tra queste sostanze chimiche, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è considerato un'importante monomero sostituto dell'acido tereftalico derivato dal petrolchimico nella sintesi di polimeri, in particolare il polietilene furanoato (PEF). Il PEF è stato considerato un'alternativa promettente al polimero più utilizzato per la produzione di bottiglie, il polietilene tereftalato.^{6,7}

L'ossidazione selettiva di acido 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è una delle reazioni chiave per la produzione di prodotti chimici dalla biomassa e dai loro derivati. Attualmente tale reazione è eseguita su catalizzatori di metalli nobili a temperature elevate (80-150 °C).⁸ Gli inconvenienti di questi processi di ossidazione catalitica termica comprendono l'alto costo dei catalizzatori di metalli nobili, l'elevato consumo di energia (a causa delle alte temperature di reazione), alte pressioni di ossigeno e il requisito di una base eccessiva, che impedisce le applicazioni industriali.

La sfida di questa reazione è lo sviluppo di un processo catalitico efficiente che può essere condotto in condizioni miti (temperatura ambiente e pressione atmosferica, utilizzando molecole di ossigeno nell'aria come ossidante) e un catalizzatore riciclabile.

Le uniche reazioni in grado di soddisfare questi termini sono le reazioni fotocatalitiche su cui si concentra il nostro interesse.

2.2 Fotochimica

La fotochimica è quella branca della chimica che si occupa delle reazioni indotte dall'interazione della luce, (in genere ultravioletto, luce visibile e il vicino infrarosso) con la materia.

Le reazioni fotochimiche sono di inestimabile importanza sia nella chimica organica che in quella inorganica, perché procedono in modo diverso rispetto alle reazioni termiche. In esse l'energia necessaria per la reazione chimica è fornita dai fotoni assorbiti dai reagenti, che possiedono dei particolari gruppi chimici detti cromofori, in grado di assorbire la luce. Nelle reazioni chimiche possono essere impiegati degli opportuni catalizzatori che vengono attivati con la luce, questi sono detti fotocatalizzatori.

Molti processi importanti coinvolgono la fotochimica ad esempio molte reazioni redox sono catalizzate dalla luce.

Un esempio fondamentale delle possibilità della fotochimica, è quello della fotosintesi clorofilliana, in cui le piante formano amido e ossigeno partendo dall'acqua e dall'anidride carbonica grazie ai processi della luce sulla clorofilla.

Le due leggi fondamentali della fotochimica sono le seguenti:

- **legge di Grotthus-Draper:** quando un fascio di luce incide sui reagenti, soltanto le lunghezze d'onda che vengono assorbite portano alla reazione chimica;
- **legge di Stark-Einstein:** per ogni quanto assorbito (e quindi a energia sufficiente) reagirà una molecola. Fanno eccezione i processi in cui viene utilizzata luce laser, che sono bifotonici.

La luce è un tipo di radiazione elettromagnetica, quindi una fonte di energia.

Le reazioni chimiche si verificano solo quando a una molecola viene fornita l'energia di attivazione necessaria. Nel caso di reazioni fotochimiche la luce fornisce l'energia di attivazione.

L'assorbimento di un fotone di luce da una molecola reagente può anche consentire che una reazione avvenga non solo portando la molecola alla necessaria energia di attivazione, ma anche cambiando la simmetria della configurazione elettronica della molecola, che

consente un percorso di reazione altrimenti inaccessibile, come descritto ad esempio dalle regole di Woodward-Hoffmann (sulla simmetria orbitalica delle reazioni pericicliche). Un esempio di reazione periciclica è la cicloaddizione [2+2] che può essere analizzata utilizzando queste regole o la teoria degli orbitali molecolari.

Le reazioni fotochimiche implicano la riorganizzazione elettronica iniziata dalla radiazione elettromagnetica. Le reazioni fotocatalitiche sono diversi ordini di grandezza più veloci delle reazioni termiche; spesso sono osservate reazioni con una velocità di 10^{-9} secondi e processi associati con una velocità di 10^{-15} secondi.

In fotochimica in genere vengono utilizzate solo alcune sezioni dello spettro elettromagnetico. Alcune delle sezioni più utilizzate, e le loro lunghezze d'onda, sono le seguenti:

- UV: 100-400 nm
- Spettro visibile: 400-700 nm
- Vicino all'infrarosso: 700-2500 nm

2.3 Fotocatalisi

La fotocatalisi è un metodo catalitico applicato a reazioni fotochimiche e condotto mediante l'impiego di un catalizzatore che esplica la sua azione quando viene irradiato con luce di opportuna lunghezza d'onda.

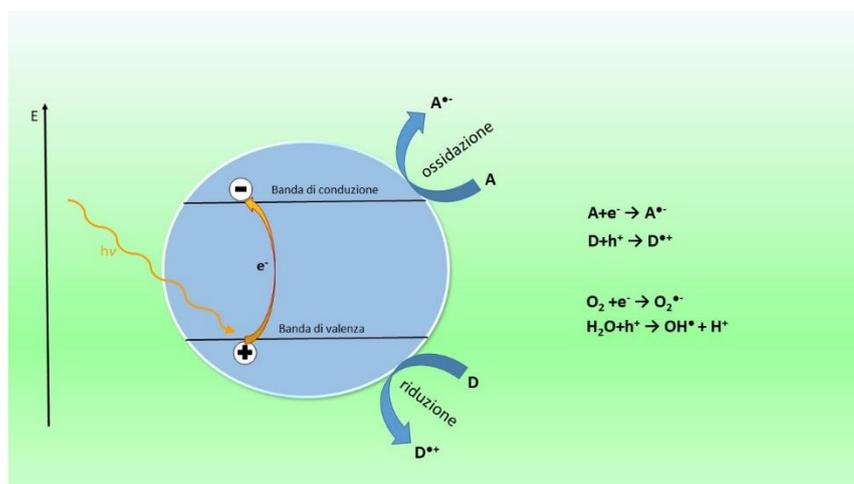
I fotocatalizzatori classici sono rappresentati da composti metallici quali TiO_2 ,⁹ il più attivo e più utilizzato, ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS ecc.

Nella fotocatalisi vengono impiegati dei materiali semiconduttori per via della loro particolare struttura a bande: infatti, in un semiconduttore le bande di valenza e di conduzione sono separate da una banda proibita, o band gap, in cui gli elettroni non possono trovarsi.

Nel momento in cui il cristallo di semiconduttore viene irradiato con della luce a energia sufficientemente alta, cioè pari o superiore all'entità del band gap, un elettrone della banda di valenza può assimilare l'energia del fotone e passare alla banda di conduzione, lasciando una lacuna nella banda di valenza.

Gli elettroni e le lacune così generate migrano poi sulla superficie del cristallo, dove interagiscono con le specie adsorbite: accettori o donatori di elettroni.

Figura 2.1 - Interazione tra un fotone ($h\nu$) e un semiconduttore.



Dalla *Figura 2.1* si osserva che la transizione elettronica lascia una lacuna (h^+) nella banda di valenza ed un elettrone libero nella banda di conduzione (e^-). Nella fotocatalisi lacune ed elettroni possono reagire con specie donatori (D) e accettori (A) di elettroni.

I prodotti che si formano a seguito di questa interazione sono tipicamente dei radicali liberi, fortemente reattivi, che di solito vanno poi ad attaccare altri componenti del sistema, quali agenti inquinanti.

La reazione di fotocatalisi avviene sulla superficie del semiconduttore, per cui a un aumento della superficie consegue un aumento dell'attività fotocatalitica, per questo motivo e che, da considerazioni geometriche, il rapporto superficie/volume è inversamente proporzionale alle dimensioni delle particelle della polvere, è preferibile usare materiali nanometrici per avere il massimo dell'attività fotocatalitica.

Bisogna anche tenere presente che un materiale non nanometrico esibisce numerosi difetti reticolari che fungono da ricombinazione per le coppie elettrone-lacuna, impedendone la diffusione. Al contrario, un reticolo cristallino di dimensioni nanometriche si trova in uno stato di quasi totale perfezione. In queste condizioni elettroni e lacune riescono a migrare alla superficie in tempi molto brevi grazie all'assenza di difetti reticolari lungo il percorso diffusionale e alla ridotta distanza dalla superficie.

Volendo sfruttare la luce solare per la fotocatalisi è fondamentale, nella scelta del materiale, la valutazione del band gap in relazione allo spettro della luce solare. L'energia del fotone è proporzionale alla sua frequenza (legge di Planck), quindi aumentare il band gap significa aumentare la frequenza minima che deve possedere il fotone per permettere all'elettrone di superare la banda proibita e di innescare la reazione. L'eccesso di energia del fotone è assorbito e dissipato dai gradi di libertà della molecola.

Da ciò si deduce che la radiazione utile per la fotocatalisi diminuisce all'aumentare del band gap, il quale però non può aumentare eccessivamente perché si può correre il rischio di non avere un numero sufficiente di fotoni con l'energia necessaria per attivare la reazione.

La fotocatalisi viene sfruttata nei trattamenti di depurazione dell'aria e delle acque. In ambito medico, con la fotocatalisi si contrastano alcune cellule tumorali e in ambito sanitario e nei laboratori di ricerca si sfrutta la fotocatalisi come mezzo di disinfezione.

In ambito industriale, la fotocatalisi trova impiego nella produzione di vetro e di altri materiali autopulenti, in pratica questi materiali si puliscono da soli eliminando lo sporco semplicemente entrando in contatto con la luce. Sempre per vetri e specchi, il processo di fotocatalisi è impiegato per la sua azione "anti-nebbia" proponendo una superficie del tutto immune all'acqua.

Recentemente si sta sviluppando un crescente interesse per questa materia nell'ambito sintetico, ad esempio sfruttando il processo di fotocatalisi è possibile produrre idrogeno per scissione fotocatalitica dell'acqua. In questo caso si utilizzano NaTaO_3 e ossido di nichel come catalizzatori e luce UV. L'idrogeno prodotto con il processo di fotocatalisi può essere impiegato come fonte di energia per alimentare auto con celle a combustibile o per lo stoccaggio dell'energia rinnovabile.

2.4 Ossidazione fotocatalitica di alcoli

Molti fotocatalizzatori di semiconduttori sono stati studiati per l'ossidazione degli alcoli per fornire vari composti carbonilici.^{10,11} Ciononostante, l'ossidazione fotocatalitica degli alcoli con molecole di ossigeno continuano a soffrire di bassa efficienza e scarsa selettività. L'uso efficiente delle cariche fotogenerate (elettroni e lacune elettroniche) risulta difficile. Quando nel sistema fotocatalitico si generano specie con un forte potere

ossidante, predominano i processi non selettivi e spesso avviene l'ossidazione e/o la mineralizzazione, con conseguente scarsa selettività del prodotto. Ad esempio, l'ossidazione fotocatalitica di HMF a DFF in acqua utilizzando nanoparticelle di TiO_2 come catalizzatore sotto irradiazione ultravioletta (UV) produce una conversione HMF al 50% e una selettività DFF bassa del 22%.¹² Questo sistema fotocatalitico genera specie ossidanti altamente attive, radicali idrossilici, che distruggono l'anello furanico. Recentemente è stata segnalata l'ossidazione selettiva fotocatalitica delle alcoli usando O_2 molecolare e luce visibile in condizioni blande,^{13,14} ma sono richieste nanoparticelle di metalli nobili come fotocatalizzatori in questi processi. Pertanto, la progettazione di fotocatalizzatori efficaci senza metalli nobili per l'ossidazione selettiva di HMF a FDCA a temperatura e pressione ambiente utilizzando O_2 molecolare, rimane un obiettivo prezioso non realizzato. Gli enzimi naturali^{15,16} con alta attività redox sono in grado di promuovere molti tipi di reazioni negli organismi, pur esibendo sia un'alta attività che selettività della reazione. L'utilizzo diretto degli enzimi nelle reazioni chimiche è spesso limitato dalla durata del loro processo di vita, spesso breve, poiché questi sono spesso instabili in una serie di condizioni ambientali e industriali. Ciononostante, l'efficacia della catalisi enzimatica ha ispirato una strategia di sviluppo di catalizzatori di processo per l'ossidazione selettiva attraverso l'imitazione del centro attivo dell'enzima.^{17,18} Le metalloporfirine e le metalloftalmianine sono due tipi dei più studiati.

2.5 TiO_2

Tutta la vasta conoscenza acquisita durante lo sviluppo della fotoelettrochimica dei semiconduttori negli anni 1970 e 1980 ha notevolmente aiutato lo sviluppo della fotocatalisi.¹⁹ In particolare, il TiO_2 si è rivelato un ottimo decompositore fotocatalitico per composti organici. Ad esempio, se si mette della polvere di TiO_2 cataliticamente attiva in una pozza poco profonda di acqua inquinata e si lascia irradiare dalla luce solare, l'acqua gradualmente si purifica.

Il biossido di titanio (TiO_2) è un ossido semiconduttore dotato di una elevata reattività motivo per cui è chimicamente attivato dalla luce solare. Esso, infatti, attraverso

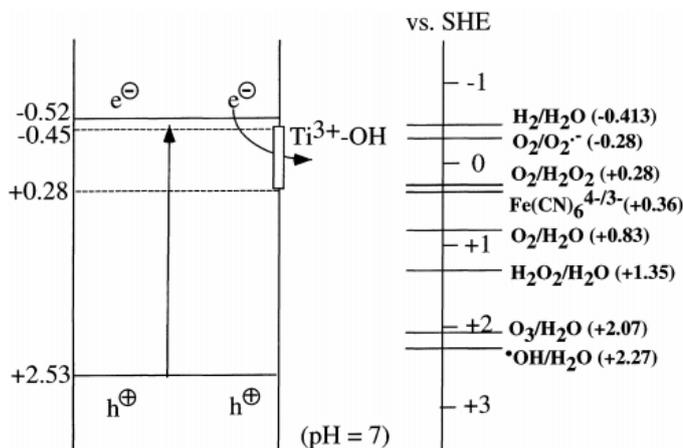
l'assorbimento diretto di fotoni incidenti, può partecipare a processi fotochimici di superficie. Questa forte attività fotocatalitica, dovuta alle sue caratteristiche chimiche e fisiche, è stata oggetto di numerosi studi sin dal 1977, quando Frank e Bard esaminarono per la prima volta la possibilità di usare TiO_2 per decomporre il cianuro nell'acqua.^{20,21}

Da lì in poi c'è stato un crescente interesse riguardo le sue potenziali applicazioni ambientali. Questi autori infatti hanno giustamente sottolineato le implicazioni dei loro risultati nel campo della purificazione ambientale. La loro previsione è stata confermata, dagli ampi sforzi globali in questo settore.^{9,19}

Il TiO_2 è risultato il catalizzatore più efficace, rispetto ad altri impiegati, nella degradazione di molti contaminanti di interesse. Uno degli aspetti più importanti da considerare nella fotocatalisi ambientale è la disponibilità di un materiale come il biossido di titanio, che è vicino ad essere un fotocatalizzatore ideale sotto diversi aspetti. Ad esempio, è relativamente economico, chimicamente molto stabile e le buche elettroniche fotogenerate sono altamente ossidanti. In aggiunta, gli elettroni fotogenerati sono abbastanza riducenti da produrre il radicale perossido da ossigeno molecolare.

Il biossido di titanio (TiO_2) possiede un band gap intorno ai 3,2 eV e corrispondente a lunghezze d'onda nell'ultravioletto, che comunque, nonostante costituisca una piccola porzione della radiazione solare, fornisce una quantità di fotoni sufficiente per la reazione di fotocatalisi.

Figura 2.2 – Diagramma schematico che mostra i potenziali per i vari processi redox che avvengono sulla superficie della TiO_2 a pH 7

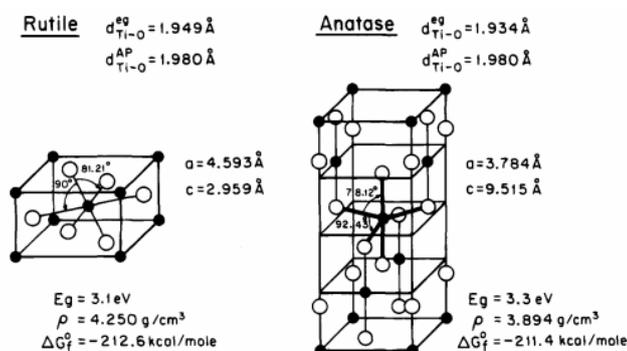


Il diagramma della banda di energia per TiO_2 in soluzione di pH 7 è mostrato in Figura 2.2. Come mostrato, il potenziale redox per le buche elettroniche fotogenerate è +2,53 V rispetto all'elettrodo di idrogeno standard (SHE). Dopo la reazione con l'acqua, queste buche possono produrre radicali idrossilici ($\cdot\text{OH}$), il cui potenziale redox è solo leggermente diminuito. Entrambi sono più positivi di quelli dell'ozono. Il potenziale redox per gli elettroni della banda di conduzione è -0,52 V, che in linea di principio è abbastanza negativo da far evolvere l'idrogeno dall'acqua, ma gli elettroni possono rimanere intrappolati e perdere parte della loro potenza riducente, come mostrato. Tuttavia, anche dopo il trapping, un numero significativo è ancora in grado di ridurre l'ossigeno molecolare al superossido O^{2-} o al perossido di idrogeno H_2O_2 . A seconda delle condizioni usate, le buche elettroniche, i radicali $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}^{2-}$, $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ e $\cdot\text{O}_2$ stesso possono tutti svolgere ruoli importanti nei meccanismi di reazione fotocatalitica.

Il biossido di titanio esiste in tre diverse strutture cristalline (rutilo, anatase e brookite) e in fase amorfa. Due di queste strutture cristalline di TiO_2 , ovvero rutilo e anatase, sono comunemente utilizzate in fotocatalisi, con anatase che mostra un'attività fotocatalitica superiore.²²

La brookite ha una struttura ortorombica, le altre due forme (rutilo e anatasio) invece hanno una struttura tetragonale contenente tre ottaedri di TiO_6 distorti, in particolare la struttura tetragonale del rutilo contiene due molecole di TiO_2 per cella primitiva. Le due strutture cristalline differiscono per la distorsione di ciascun ottaedro e per il modello di assemblaggio delle catene di ottaedri.

Figura 2.3 - Struttura cristallina di rutilo e anatase

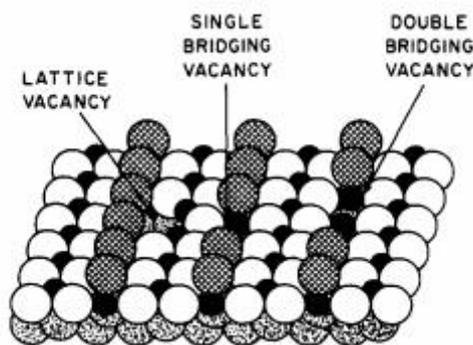


La Figura 2.3 mostra le strutture delle celle unitarie dei cristalli rutilo e anatasio.^{23,24,25}

Ogni ione Ti^{4+} è circondato da un ottaedro di sei ioni O_2 . L'ottaedro nel rutilo non è regolare, mostrando una leggera distorsione ortorombica. L'ottaedro nell'anatase è significativamente distorto in modo che la sua simmetria sia inferiore a quella ortorombica. Le distanze Ti-Ti nell'anatase sono maggiori (3,79 e 3,04 Å vs 3,57 e 2,96 Å nel rutilo) mentre le distanze Ti-O sono più corte rispetto al rutilo (1,934 e 1,980 Å nell'anatase contro 1,949 e 1,980 Å nel rutilo).²⁴ Nella struttura del rutilo ogni ottaedro è in contatto con 10 ottaedri vicini mentre nella struttura di anatase ogni ottaedro è in contatto con otto vicini. Queste differenze nelle strutture reticolari provocano densità di massa differenti e strutture di bande elettroniche tra le due forme di TiO_2 , come indicato nella Figura 2.3.

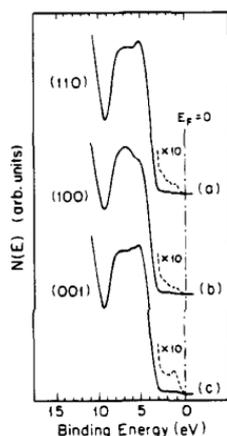
La struttura superficiale dei singoli cristalli di rutilo più studiata è stata quella del rutilo (110).

Figura 2.4 – Siti difettivi di $TiO_2(110)$



La Figura 2.4 mostra la struttura del modello per la superficie di TiO_2 (110). Questa superficie è termodinamicamente più stabile. Riscaldando a temperature elevate si ricostruiscono altre facce ottenendo così diverse sfaccettature (110). La figura mostra anche la struttura di tre tipi di siti di ossigeno. La struttura elettronica delle superfici TiO_2 quasi perfette è essenzialmente identica a quella del rutilo bulk TiO_2 .

Figura 2.5 - Spettro di fotoemissione delle superfici di TiO₂ fratturata sottovuoto



La Figura 2.5 mostra gli spettri di fotoemissione da facce fratturate sottovuoto (110), (100) e (001) di TiO₂ rutilico.²⁶ Tutte e tre le facce forniscono spettri simili a quelli del bulk. Il picco intenso a ~ 6 eV è dovuto all'emissione di elettroni dagli orbitali O 2p.

Pochi studi sono stati condotti sulla struttura delle superfici anatasiche monocristalline.^{24,25}

Riassumendo le caratteristiche della titania sono:

- > trasparenza nella regione del visibile;
- > alta porosità;
- > alta affinità superficiale;
- > bassi costi e facile produzione in grandi quantità;
- > inerzia chimica, non tossicità, biocompatibilità.

Di seguito vengono riportate in Tabella 2.1 le proprietà fisiche e meccaniche tipiche del biossido di titanio.

Tabella 2.1 - Proprietà fisiche e meccaniche della TiO₂

Densità (g/cm ³)	4
Porosità	0%
Modulo di rottura (Mpa)	140
Resistenza a compressione (Mpa)	680
Modulo di Poisson	0,27
Tenacità (Mpa/m ^{1/2})	3,2
Modulo di Taglio (Gpa)	90
Modulo di elasticità (Gpa)	230

Microdurezza (HV 0.5)	880
Resistività (25 °C) (ohm cm)	1012
Resistività (700 °C) (ohm cm)	$2,5 \times 10^4$
Costante dielettrica (1MHz)	85
Fattore di dissipazione (1MHz)	5×10^{-4}
Resistenza dielettrica (kV/mm ¹)	4
Espansione termica (RT-1000°C)	9×10^{-6}
Conduttività termica (25°C) (WmK ⁻¹)	11,7

2.6 Catalizzatori metallici supportati su TiO₂

Attualmente, i materiali a base di TiO₂ sono i catalizzatori più utilizzati nell'ossidazione fotocatalitica della biomassa, questo come abbiamo detto è dovuto alla loro stabilità chimica e termica, alla bassa tossicità e costo e resistenza alla fotocorrosione.²⁷

Ma la bassa selettività fotocatalitica dei materiali a base di TiO₂, dovuta alla formazione di specie reattive dell'ossigeno con forte potere ossidante (es. radicali idrossilici), ne ha limitato significativamente l'applicazione. Inoltre, la luce UV per la fotoattivazione di TiO₂ rappresenta solo circa il 4,5% dell'energia solare mentre la luce visibile contribuisce a circa il 50%. Pertanto, in particolare nell'ultimo decennio è nato l'interesse nell'esplorazione di nuove vie per l'ossidazione selettiva della biomassa a prodotti specifici mediante un efficace utilizzo dell'energia solare, in particolare per la produzione di composti carbossilici da biomassa in acqua. È noto che la nanoparticella d'oro (Au NPs) è un eccellente fotocatalizzatore che risponde alla luce visibile a causa dell'effetto di risonanza plasmonica di superficie (SPR).^{28,29} Sotto l'irradiazione della luce visibile, le NPs di Au possono generare elettroni altamente energetici. Queste caratteristiche rendono le NPs di Au degli affascinanti fotocatalizzatori da impiegare nella fotoossidazione selettiva, inclusa la conversione delle alcoli benzilici in aldeidi,³⁰ isopropanolo in acetone,³¹ formaldeide in anidride carbonica,³² ecc. In particolare, questi processi di fotoossidazione sulle NPs di Au non comportano la formazione di specie reattive dell'ossigeno con forte potere ossidante (ad es. radicali idrossilici), che sono generalmente considerate come specie "non selettive" in quanto causano la profonda ossidazione dei substrati. Pertanto, le NPs di Au hanno un

grande potenziale nella fotoossidazione selettiva della biomassa e dei suoi derivati a composti carbossilici da parte dell'effetto SPR osservato. Nel corso degli ultimi anni, diversi studi hanno dimostrato che l'ibrido Au NPs e TiO₂ è molto selettivo e attivo nella fotoossidazione di varie materie prime derivate da biomassa ai corrispondenti composti carbossilici sotto la radiazione UV e visibile in acqua e usando l'ossigeno presente nell'aria a pressione atmosferica come ossidante. In diversi approcci studiati, la fotoeccitazione nel band-gap di TiO₂ e l'effetto SPR delle NPs di Au sono stati utilizzati simultaneamente per promuovere la fotoossidazione, mostrando un protocollo efficiente per utilizzare l'energia solare con una gamma allargata di lunghezze d'onda. Inoltre, è stato osservato che l'aggiunta di basi, come Na₂CO₃, migliora la reazione agendo come promotore dell'ossidazione indotta da luce visibile e inibitore di specie reattive dell'ossigeno con forte potere di ossidazione sotto luce UV per determinati range di pH.³³

In uno studio particolarmente rappresentativo³³ è stata presa in esame la reazione di ossidazione dell'etanolo ad acido acetico come modello per test fotocatalitici su materiali a basi di ossidi su cui sono state depositate nanoparticelle metalliche. Sia per la semplicità nel meccanismo di reazione sia per la riproducibilità ad altri sistemi chimici simili.

L'ossidazione selettiva dell'etanolo in acido acetico viene considerata una reazione importante nella trasformazione della biomassa perché l'etanolo può essere prodotto dalla fermentazione della biomassa non commestibile e che quindi non concorre con la produzione agricola per l'alimentazione.

Da questo studio è stato evidenziato che la quantità di acido acetico ottenuta dall'ossidazione dell'etanolo fotocatalizzata da AuNPs/TiO₂ e AuNPs/ZrO₂ irradiati nello spettro del visibile, sono rispettivamente circa 5 e 3,5 volte maggiori di quelle ottenute quando la reazione viene eseguita termicamente al buio. Come da aspettativa la reazione non si è verificata al buio o per irraggiamento da parte della luce visibile sugli ossidi TiO₂ e ZrO₂ privi di NPs di Au. Analisi UV-Vis dei catalizzatori hanno mostrato che sia AuNPs/TiO₂ che AuNPs/ZrO₂ hanno un evidente picco di assorbimento a 550 nm mentre i supporti nudi non hanno alcun assorbimento alla stessa lunghezza d'onda. Il picco di assorbimento nell'intervallo di luce visibile è attribuito all'effetto SPR degli AuNPs, che è quindi in grado di fotocatalizzare l'ossidazione aerobica dell'etanolo in acido acetico.

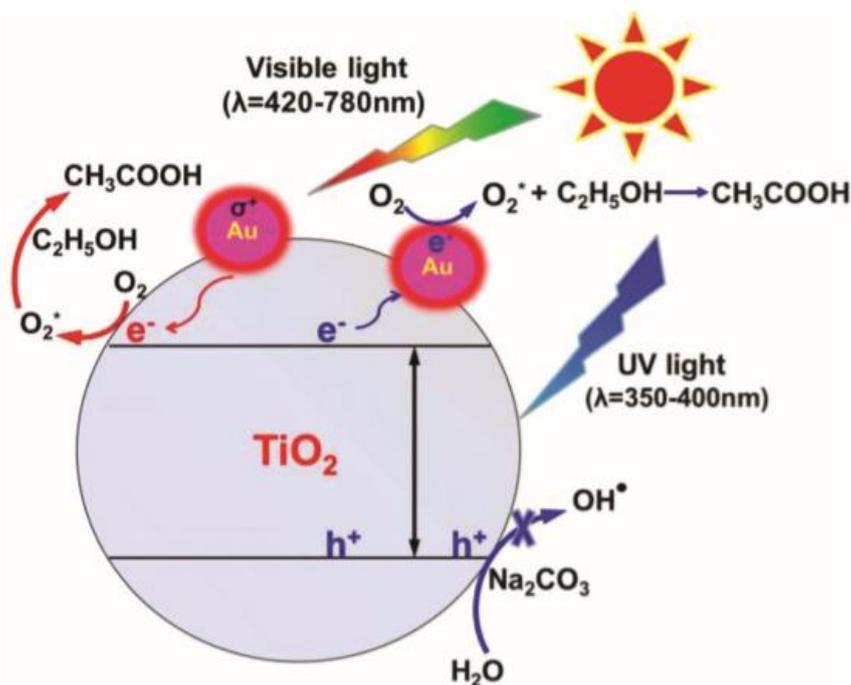
Analisi TEM e XPS hanno anche dimostrato che il supporto (TiO₂ o ZrO₂) influenza la distribuzione del diametro medio e lo stato chimico superficiale delle NPs di Au, con

conseguenti interazioni tra SPR e banda del semiconduttore di diversa natura. Anche il carico di nanoparticelle gioca un ruolo fondamentale nella fotocatalisi, infatti è stato constatato che l'attività catalitica aumentava con i carichi di AuNP (<3% in peso). Tuttavia, l'attività diminuiva a carichi più elevati di AuNP (> 3% in peso) risultanti dall'aumento delle NPs di Au a dimensione maggiore (> 5 nm), che sono state dimostrate inattive nella fotocatalisi plasmonica. Sono stati condotti anche studi riguardanti trasferimento elettronico di interbanda fra supporto e nanoparticelle confrontando le differenze tra i risultati fotocatalitici dell'ossido nudo e dell'ossido impregnato con NPs esposti a radiazione UV (dove sia TiO₂ che ZrO₂ assorbono). Non è stato osservato alcun trasferimento elettronico di interbanda ma semplicemente un miglioramento nella fotocatalisi per quanto riguarda AuNPs/TiO₂ attribuito all'aumento dei siti catalitici comportati dall'impregnazione.

Altra importante caratteristica di questi sistemi è il fatto che possono essere riutilizzati, ciò indica un'elevata stabilità nelle condizioni di reazione impiegate.

Infine, l'impiego dei così detti "scavengers", ovvero degli inibitori radicalici ha permesso di ipotizzare un meccanismo di reazione schematizzato in Figura 2.6.

Figura 2.6 - Schema del modello di reazione per la fotossidazione catalizzata da AuNPs/TiO₂ di etanolo in ambiente acquoso e sotto l'esposizione della radiazione visibile



Dallo schema in Figura 2.6 è possibile osservare che quanto il catalizzatore è investito dalla radiazione elettromagnetica visibile, l'oscillazione degli elettroni sugli AuNP, è indotta dall'effetto SPR. Questi elettroni fotoattivati rilasciati da AuNPs possono essere introdotti nella banda di conduzione di TiO₂, dove vengono consumati per attivare O₂. L'ossigeno attivato partecipa al processo di ossidazione dove si genera acido acetico. D'altra parte, quando i catalizzatori vengono irradiati dalla luce UV, gli elettroni vengono eccitati dalla banda di conduzione dalla banda di valenza della TiO₂ e intrappolati dagli AuNP supportati. L'ossigeno viene quindi attivato dagli elettroni fotogenerati sugli AuNP e coinvolto nell'ossidazione dell'etanolo in acido acetico. Il Na₂CO₃ è in grado di rimuovere le specie di ossigeno attivo con un alto potenziale di ossidazione sotto luce UV, e quindi promuove un'elevata selettività verso i prodotti di ossidazione desiderati.

Alla luce dei dati raccolti e delle prove sperimentali, risulta evidente l'elevato potenziale di questi sistemi nella fotossidazione di alcoli con particolare focus per quanto riguarda l'HMF molecola piattaforma di nota importanza.

-
- ¹ Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C. *Chem. Rev.*, 114, 1827, (2014).
- ² You, B.; Liu, X.; Jiang, N.; Sun, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 13639, (2016).
- ³ Zhou, P.; Zhang, Z. H. *Catal. Sci. Technol.*, 6, 3694, (2016).
- ⁴ Binder, J. B.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1979, (2009).
- ⁵ Teixeira, I. F.; Lo, B. T. W.; Kostetsky, P.; Stamatakis, M.; Ye, L.; Tang, C. C.; Mpourmpakis, G.; Tsang, S. C. E. *Angew. Chem.*, 55, 13061, (2016).
- ⁶ Sousa, A. F.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. *Polymer*, 98, 129, (2016).
- ⁷ Kanetaka, Y.; Yamazaki, S.; Kimura, K. *Macromolecules*, 49, 1252, (2016).
- ⁸ Zhang, Z. H.; Deng, K. J. *ACS Catal.*, 5, 6529, (2015).
- ⁹ Akira F., Kazuhito H., Toshiya W., *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC, (1999).
- ¹⁰ Lang, X. J.; Ma, W. H.; Chen, C. C.; Ji, H. W.; Zhao, J. C. *Acc. Chem. Res.*, 47, 355, (2014).
- ¹¹ Liang, S. J.; Wen, L. R.; Lin, S.; Bi, J. H.; Feng, P. Y.; Fu, X. Z.; Wu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53, 2951, (2014).
- ¹² Yurdakal, S.; Tek, B. S.; Alagoz, O.; Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 456, (2013).
- ¹³ Xiao, Q.; Liu, Z.; Bo, A.; Zavahir, S.; Sarina, S.; Bottle, S.; Riches, J. D.; Zhu, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, (1956).
- ¹⁴ Tana, T.; Gao, X. W.; Xiao, Q.; Huang, Y. M.; Sarina, S.; Christopher, P.; Jia, J. F.; Zhu, H. *Chem. Commun.*, 52, 11567, (2016).
- ¹⁵ Mahanta, N.; Zhang, Z. A.; Hudson, G. A.; van der Donk, W. A.; Mitchell, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* X, 139, 4310, (2016).
- ¹⁶ Wolf, F.; Bauer, J. S.; Bendel, T. M.; Kulik, A.; Kalinowski, J.; Gross, H.; Kaysser, L. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 56, 6665, (2017).
- ¹⁷ Park, S. Y.; Hwang, I. S.; Lee, H. J.; Song, C. E. *Nat. Commun.*, 8, 14877, (2017).
- ¹⁸ Wang, L.; Zhang, J. Y.; Kim, B.; Peng, J. J.; Berry, S. N.; Ni, Y.; Su, D. D.; Lee, J.; Yuan, L.; Chang, Y. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 10394, (2016).
- ¹⁹ Julliard, M.; Chanon, M. *Chem. Rev.*, 83, 425, (1983).
- ²⁰ Kavaros, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.*, 86, 401, (1986).
- ²¹ Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.*, 93, 341, (1993).
- ²² Augustynski, J. *Electrochim. Acta*, 38, 43, (1993).
- ²³ Burdett, J. K. *Inorg. Chem.*, 24, 2244, (1985).
- ²⁴ Burdett, J. K.; Hughbands, T.; Gordon, J. M.; Richardson, J. W., Jr.; Smith, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3639, (1987).
- ²⁵ Fahmi, A.; Minot, C.; Silvi, B.; Causa, M. *Phys. Rev. B*, 47, 11717, (1993).
- ²⁶ Henrich, V. E.; Kurtz, R. L. *Phys. Rev. B* 1981,23, 6280. Henrich, V. E. *Rep. Prog. Phys.* 1985, 48, 1481.
- ²⁷ G. Zhang, C. S. Ni, X. B. Huang, A. Welgamage, L. A. Lawton, P. K. J. Robertson and J. T. S. Irvine, *Chem. Commun.*, 52, 1673–1676, (2016).
- ²⁸ C. L. Wang and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7188–7216, (2014).
- ²⁹ J. L. Long, H. J. Chang, Q. Gu, J. Xu, L. Z. Fan, S. C. Wang, Y. G. Zhou, W. Wei, L. Huang, X. X. Wang, P. Liu and W. Huang, *Energy Environ. Sci.*, 7, 973–977, (2014).
- ³⁰ A. Tanaka, K. Hashimoto and H. Kominami, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14526–14533, (2012).
- ³¹ D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka and T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 6309–6315; M. Chen and W. Goodman, *Acc. Chem. Res.*, 39, 739–746, (2006).

-
- ³² X. Chen, H. Y. Zhu, J. C. Zhao, Z. T. Zheng and X. P. Gao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 5353–5356, (2008).
- ³³ B. Zhou, J. Song, Z. Zhang, Z. Jiang, P. Zhanga and B. Han, *Green Chem.*, 19, 1075, (2017).

Capitolo 3 Parte sperimentale

3.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi è descritta la preparazione e la caratterizzazione di catalizzatori a base di TiO_2 decorati con nanoparticelle mono e bimetalliche di oro, rame e palladio a diverso contenuto dei metalli, e l'attività dei suddetti sistemi catalitici nella reazione di fotossidazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase liquida all'interno di un fotoreattore di vetro incamiciato, irraggiato mediante un simulatore solare LS0306 di LOT Quantum Design.

Per lo studio sono stati impiegati sia ossidi di titanio commerciali (TiO_2 -P25 e TiO_2 -DT51), sia TiO_2 -m prodotta tramite la tecnica della microemulsione.

La sintesi delle nanoparticelle è stata sviluppata in ambiente acquoso, mediante riduzione dei metalli con glucosio in presenza di NaOH e polivinipirrolidone (PVP) come stabilizzante.

I catalizzatori sono stati preparati decorando gli ossidi di titanio per mezzo di due tecniche:

- Incipient Wetness Impregnation
- Spray Freeze Granulation

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione delle sospensioni metalliche e dei catalizzatori sono le seguenti:

- Dynamic Light Scattering (DLS) per la misura del diametro idrodinamico delle particelle in sospensione
- X-Ray Diffraction (XRD), sia sulla sospensione che sul catalizzatore, per la valutazione del tipo di fasi formate e del diametro medio dei cristalliti metallici
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) per la misura dell'area superficiale specifica dei catalizzatori
- Transmission Electron Microscopy (TEM) per la stima delle dimensioni medie delle nanopolveri e per la valutazione del tipo di fasi presenti
- Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS) per ottenere uno spettro di riflessione sull'evoluzione dell'intensità assorbita con la lunghezza d'onda

La miscela di post-reazione è stata caratterizzata con le seguenti tecniche:

- High Performance Liquid Chromatography (HPLC) per la determinazione dei prodotti di reazione in fase liquida
- Gas Chromatography (GC) per la determinazione dei prodotti di reazione in fase gas

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di fotossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF).

3.2 Materie Prime Utilizzate

In Tabella 3.1 si riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi delle sospensioni, per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

Tabella 3.1 - Materie prime impiegate

Composto	Stato Fisico	PM (g/mol)	Purezza (%)	Produttore
H ₂ AuCl ₄	Solido giallo	339,8	-	Sintetizzato da Au metallico
CuSO ₄ *5H ₂ O	Solido azzurro	249,7	99,5	Carlo Erba
PdCl ₂	Solido marrone	177,3	≥99,9	Sigma-Aldrich
Polivinilpirrolidone (PVP 25K) (C ₆ H ₉ NO) _n	Solido bianco	114,1	-	Sigma-Aldrich
NaOH	Pellets	40,0	99	SigmaAldrich
Glucosio (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Solido bianco	180,0	99,9	Fluka

TiO ₂ - DT 51		Solido bianco	79,8	-	Millenium	
TiO ₂ - P25		Solido bianco	79,8	99,50	Evonik Aeroxide® TiO ₂	
5-idrossimetilfurfurale (HMF)		Solido giallo	126,1	99	SigmaAldrich	
Acido (FDCA)	2,5furandicarbossilico	Solido marrone	156,1	99,99	Toronto Reserch Chemicals	
Acido 2furancarbossilico (HMFCFA)	5-idrossimetil-	Solido bianco	142,1	99,99	Toronto Reserch Chemicals	
Acido (FFCA)	5-formil-2furancarbossilico	Solido grigio	140,1	99,99	Toronto Reserch Chemicals	
2,5-diformilfurano (DFF)		Solido giallo	124,1	99,99	Toronto Reserch Chemicals	

3.3 Sintesi Nanoparticelle Metalliche

Per effettuare la sintesi delle sospensioni di nanoparticelle di oro, oro-rame, palladio e oro-palladio è stata impiegata una procedura già ottimizzata in prove precedenti^{1 2}, variando parametri fisici come il sistema di riscaldamento e le modalità di aggiunta dei reagenti in base all'attrezzatura disponibile.

La procedura utilizzata prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente NaOH e l'agente stabilizzante, ovvero il polivinilpirrolidone (PVP), seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione (95°C).

Una volta raggiunta la temperatura richiesta, si aggiunge al sistema il glucosio (riducente) successivamente abbiamo tre possibilità in base al tipo di nanoparticelle che si desidera preparare:

- Aggiunta della soluzione del precursore metallico (monometallica)
- Aggiunta della soluzione dei due precursori metallici (bimetallica in lega)
- Aggiunta sequenziale della soluzione del precursore del metallo che andrà ad essere il cuore della nanoparticella e successivamente la soluzione del precursore del metallo che ne sarà il rivestimento (bimetallica in core-shell)

Una volta aggiunta la soluzione segue una rapida nucleazione delle nanoparticelle (il tempo di reazione è di soli 2,5 minuti).

La formazione della fase metallica avviene mediante riduzione da parte del glucosio, il cui potere riducente viene amplificato dalla presenza di NaOH.

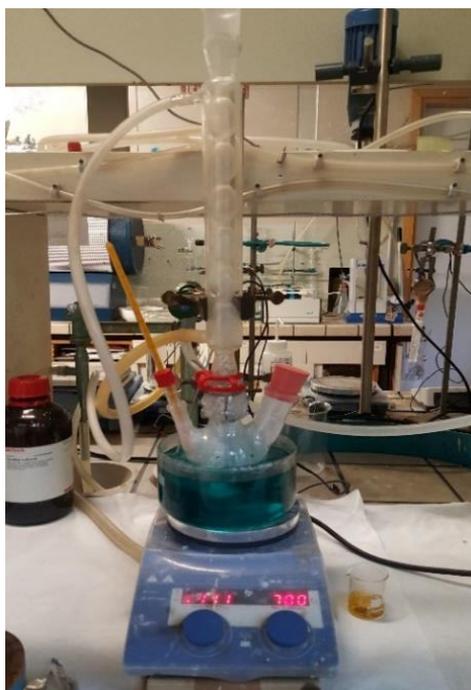
La concentrazione di metallo totale ($5 \cdot 10^{-3}$ M) è sempre stata mantenuta costante sia nella sintesi delle nanoparticelle di oro e palladio che nella sintesi di quelle bimetalliche oro-rame e oro-palladio. Gli altri reagenti sono stati inseriti secondo rapporti molari già ottimizzati precedentemente. I rapporti molari utilizzati per la sintesi di nanoparticelle monometalliche di oro e di Palladio sono i seguenti: $[PVP]/[Au^{3+}] = 2,75$; $[NaOH]/[Au^{3+}] = 8$; $[glucosio]/[Au^{3+}] = 2$; $[PVP]/[Pd] = 5,5$; $[NaOH]/[Pd] = 12$; $[glucosio]/[Pd] = 3,5$. Per la sintesi delle sospensioni bimetalliche è stata utilizzata una media pesata dei valori ottimizzati per le sintesi delle particelle monometalliche. In Tabella 3.2 sono riportati i rapporti molari utilizzati per ciascuna sintesi effettuata.

Tabella 3.2 - Rapporti molari usati per la sintesi delle nanoparticelle metalliche

Nanoparticelle	[PVP]/[Met. Tot.]	[NaOH]/[Met. Tot.]	[Glucosio]/[Met. Tot.]
Au	2,75	8	2
Pd	5,5	12	3,5
Au ₃ Cu ₁	5,8125	10,5	5,625
Au ₁ Cu ₁	8,88	13	7
Au ₁ Cu ₃	11,94	15,50	9,50
Au ₆ Pd ₁	3,5	8,57	3,47
(Au ₃)Cu ₁	5,8125	10,5	5,625

La reazione è stata effettuata in un pallone a tre colli, dotato di termometro, refrigerante e ancoretta magnetica, utilizzando un sistema di riscaldamento tradizionale. Per portare a temperatura il sistema di reazione, il pallone è stato immerso in un bagno di glicole etilenico posizionato su una piastra scaldante (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Set up per la sintesi di nanoparticelle metalliche



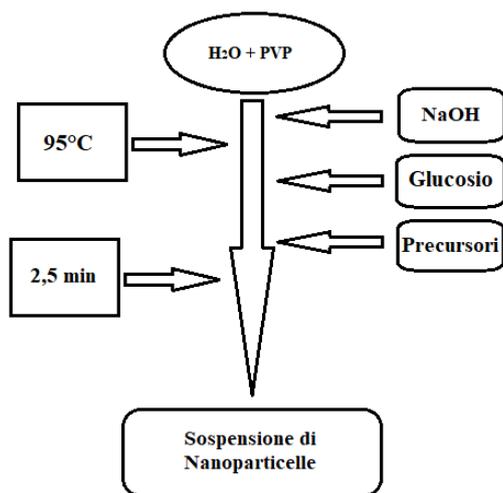
Procedura sperimentale per la sintesi di nanoparticelle monometalliche

1. Diluizione del precursore metallico in 10 mL di H₂O.
2. Dissoluzione del PVP e dell'NaOH in 90 mL di H₂O.
3. Riscaldamento della soluzione contenente PVP e NaOH fino alla temperatura di reazione di 95°C.
4. Aggiunta sequenziale al sistema di reazione in temperatura del glucosio e della soluzione contenente il precursore.
5. Mantenimento della temperatura per il tempo di reazione voluto, ottimizzato a 2,5 minuti. In questa fase in genere si nota la formazione delle nanoparticelle dal loro colore tipico.
6. Raffreddamento in bagno di ghiaccio.

La procedura di sintesi per *co-nucleazione* del sistema Au-Cu e Au-Pd è analoga a quella delle sospensioni monometalliche, con la differenza che si aggiunge, dopo il raggiungimento della temperatura di reazione la soluzione acquosa in cui sono miscelati entrambi i precursori metallici (HAuCl₄ e CuSO₄ o PdCl₂) nel rapporto desiderato. Invece per la nucleazione e il successivo rivestimento (core shell) le due soluzioni di precursori

vengono aggiunte una dopo l'altra a intervallo di 2,5 min. ovvero dopo un tempo di reazione. I diversi stadi della sintesi vengono schematizzati in Figura 3.2.

Figura 3.2 - Schematizzazione degli stadi della sintesi di nanoparticelle



3.4 Preparazione TiO₂ in microemulsione

Questa sintesi prevede l'utilizzo di una sola microemulsione. Questa microemulsione viene ottenuta aggiungendo HNO₃ 5M (68%, VWR) in acqua distillata in fase organica costituita da cicloesano (99%, Sigma-Aldrich), come disperdente, come surfattante Triton X-100 (Sigma-Aldrich) e cosurfattante esanolo (98%, Sigma-Aldrich). Il fattore R_w (rapporto tra le moli di acqua e le moli di surfattante) equivale a 42.6, i rapporti in moli olio/surfattante e cosurfattante/surfattante corrispondono rispettivamente a 1,17 e 0,46. La microemulsione viene aggiunta ad un'altra soluzione organica in cui sono presenti Triton X, esanolo e cicloesano nelle stesse quantità e in cui è presente il precursore organico del titanio, titanio (IV) butossido [TBT] (97%, Sigma-Aldrich). La soluzione complessiva viene agitata per 1 ora a temperatura ambiente per permettere l'idrolisi all'interno delle micelle. Per completare la reazione di condensazione viene messa a riflusso (74°C) per 5 ore.

Alla fine del processo si forma sul fondo un precipitato bianco che viene lavato con etanolo attraverso centrifugazione, seccato a 100°C per una notte e calcinato a 400°C con rampa di 2°C al minuto per 3 ore.

3.5 Preparazione Catalizzatori Decorati

I catalizzatori sono stati decorati per mezzo di due tecniche:

- Incipient Wetness Impregnation
- Spray Freeze Granulation

3.5.1 Incipient Wetness Impregnation

Con le sospensioni nanoparticellari ottenute sono stati preparati diversi catalizzatori, con il metodo dell'incipient wetness impregnation, utilizzando come supporti l'ossido di titanio preparato in microemulsione (TiO₂-m). La preparazione di un catalizzatore supportato per impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la sospensione contenente i metalli in forma nanoparticellare, in modo che il liquido abbia volume pari a quello dei pori, e una fase di essiccamento, per rimuovere il liquido di imbibizione. Questa operazione è generalmente ripetuta 3-4 volte, per riuscire a supportare tutto il metallo. Al termine, il catalizzatore viene essiccato in stufa a 120°C per tutta la notte. Per effettuare sempre un numero costante di impregnazioni si concentra la sospensione delle nanoparticelle per ridurre il volume; questo è necessario perché il punto di fango dei supporti è di circa 1 mL per grammo di polvere. Per quanto riguarda le nanoparticelle di Au e Au-Cu e Au-Pd la concentrazione della sospensione è avvenuta per mezzo di filtri a cellulosa rigenerata posti in centrifuga per 15 min. a 1500 rpm (la velocità non deve essere troppo elevata o si rischia di bucare i filtri). Invece maggiori problemi sono emersi con le nanoparticelle di Pd che alla fine sono state concentrate al rotavapor, con bagno a 30°C e refrigerante a 0°C (il DLS non ha mostrato segni di accrescimento delle nanoparticelle).

Tutti i catalizzatori preparati hanno un contenuto di metallo totale pari all'1,5% in peso. Si riporta in tabella l'elenco dei catalizzatori ottenuti (Tabella 3.3):

Tabella 3.3 - Catalizzatori ottenuti per Incipient Wetness Impregnation

Nanoparticelle	Supporto	Campione
Au	TiO ₂ -m	Au TiO ₂ -m
Au ₁ Cu ₁	TiO ₂ -m	Au ₁ Cu ₁ TiO ₂ -m
Au ₃ Cu ₁	TiO ₂ -m	Au ₃ Cu ₁ TiO ₂ -m
(Au ₃)Cu ₁	TiO ₂ -m	(Au ₃)Cu ₁ TiO ₂ -m
Au ₁ Cu ₃	TiO ₂ -m	Au ₁ Cu ₃ TiO ₂ -m
Pd	TiO ₂ -m	Pd TiO ₂ -m
Au ₆ Pd ₁	TiO ₂ -m	Au ₆ Pd ₁ TiO ₂ -m

3.5.2 Spray-Freeze-Granulation

Il processo di Spray Freeze Granulation consiste nella spruzzatura della sospensione (tramite una pompa peristaltica) e dell'azoto gassoso in un becher contenente azoto liquido. Il contenuto del becher viene quindi posto in liofilizzatore per 4 giorni al fine di sublimare l'azoto liquido e l'acqua. Una schematizzazione del processo è rappresentata in

Figura 3.3 e Figura 3.4.

Figura 3.3 - Rappresentazione schematica del funzionamento dello Spray Freeze Granulation

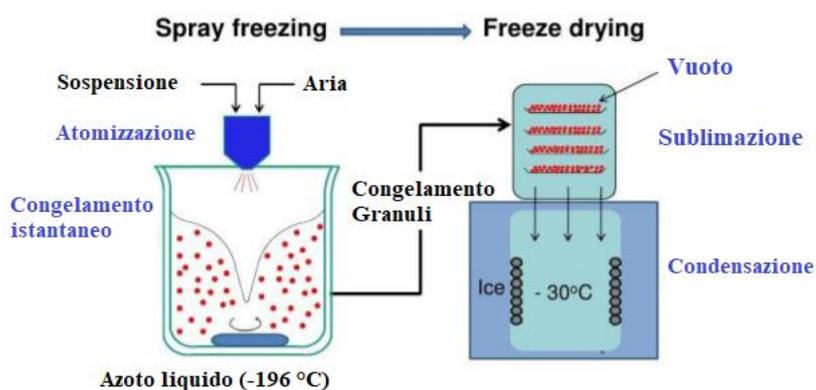


Figura 3.4 - Set up utilizzato per lo Spray Freeze Granulation



Una parte dei catalizzatori è stata sintetizzata mediante Spray-Freeze-Granulation. Le condizioni di granulazione utilizzate e la composizione degli ossidi misti è stata ottimizzata in precedenza³. In particolare, per la preparazione dei granuli sono stati utilizzati 6 g di ossidi misti ($\text{TiO}_2\text{-m} + \text{SiO}_2$) e 1,5% w di nanoparticelle metalliche. I rapporti usati tra TiO_2 e SiO_2 stati 1:3 e 1:5.

Le sospensioni di nanoparticelle sono state precedentemente centrifugate e lavate con acqua distillata in filtri a cellulosa rigenerata (2 volte per 10 minuti a 1500 rpm). Il biossido di titanio è stato aggiunto ai 50 ml di sospensione di nanoparticelle e agitato per 15 minuti.

In un becher è stata pesata la silice LUDOX (30% in massa) e diluita fino a raggiungere il volume finale di 50 ml, a cui è stata aggiunta una resina a scambio ionico DOWEX 50 X8 (per destabilizzare la sospensione di silice, rimuovendo gli ioni Na^+) fino a raggiungere il pH 4. Quindi la soluzione di silice è stata filtrata con il Büchner e aggiunta goccia a

goccia alla sospensione contenente $\text{TiO}_2\text{-m}$ e nanoparticelle sotto agitazione. La sospensione finale è stata versata in contenitori riempiti per 1/3 con perle di ossido di zirconio e infine posizionata sui rulli di macinazione e miscelazione per una notte.

I catalizzatori preparati con questa tecnica sono raccolti in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 - Catalizzatori preparati per Spray-Freeze-Granulation

Nanoparticelle	Ossido di Titanio	Rapporto $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$	Campione
Au	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:3	Au SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:3
Au	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:5	Au SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:5
Au_3Cu_1	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:3	Au_3Cu_1 SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:3
Au_3Cu_1	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:5	Au_3Cu_1 SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:5
$(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:3	$(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$ SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:3
$(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$	$\text{TiO}_2\text{-m}$	1:5	$(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$ SFG $\text{TiO}_2\text{-m}$ SiO_2 1:5

3.6 Caratterizzazione dei materiali preparati

3.6.1 Caratterizzazione delle sospensioni di nanoparticelle e ossidi

3.6.1.1 DLS (Dynamic Light Scatteing)

La misura delle dimensioni medie delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica DLS (Dynamic Light Scattering), utilizzando lo strumento *Zetasizer Nanoseries* (Malvern Instruments).

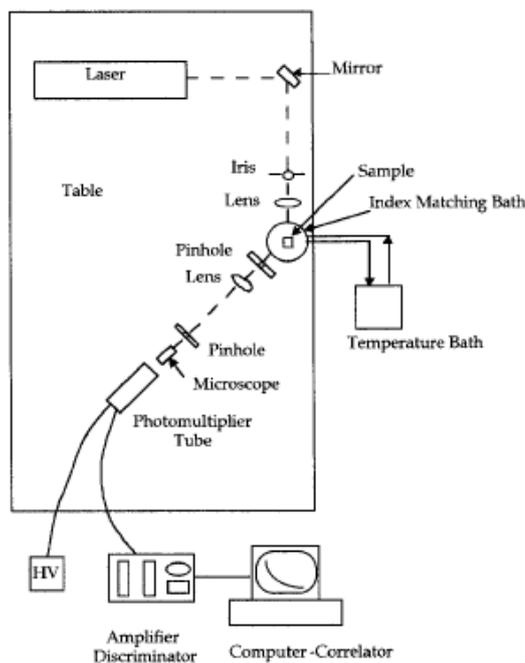
La tecnica DLS si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe una sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0,6 nm a 6 μm).

La tecnica DLS non consuma il campione, ed è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo *browniano*, investita dalla luce laser, produca un fenomeno

di “scattering”. La velocità con cui si muovono le particelle è legata alle loro dimensioni: particelle che possiedono un moto veloce, avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle, che a sua volta dipende dalle loro dimensioni: quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser, rossa, che investe il campione, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173°C rispetto alla direzione del fascio incidente. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Schema di funzionamento con annessa strumentazione del DLS



La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità del laser ed evitare sovraccarichi del rivelatore. Se così non fosse una grande quantità di luce sarebbe diffusa ed andrebbe a stimolare il detector (rivelatore) generando errori di determinazione.

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente la sfera di coordinazione e le eventuali specie adsorbite sulla superficie (per esempio polimeri o tensioattivi).

Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione: per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ($[conc] > 0,5 \text{ g/L}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0,1 mg/L e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), così da evitare fenomeni di interazione particella e particella che, alterando la velocità di diffusione, modificano la stima delle dimensioni.

Un altro effetto negativo dell'alta concentrazione è lo scattering multiplo, che si verifica quando la luce diffusa piuttosto che passare direttamente al fotorivelatore, è nuovamente diffusa da altre particelle, portando a una sottostima delle dimensioni.

Il fenomeno dello scattering multiplo viene smorzato grazie alla disposizione del rivelatore a 173° rispetto al campione; tale dispositivo rileva le radiazioni retrodiffuse ed è detto NIBS (*non invasive back scattered*). Grazie a questo rivelatore il segnale risulta migliorato, perché si elimina il problema dello scattering multiplo ed è ridotto l'effetto di eventuali impurezze.

Un accorgimento automatico che lo strumento può attuare per migliorare la determinazione delle dimensioni consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvetta. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco concentrate, al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato al centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, sulla base dell'intensità di scattering. Inoltre, dai risultati ottenuti è possibile ricavare due diverse tipologie di distribuzioni calcolate: la prima fornisce la distribuzione rispetto al volume occupato dalle particelle mentre la seconda rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono: una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione (PDI) della sospensione. Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, mentre per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0,2$, mediamente polidispersa per $0,2 \leq PDI \leq 0,5$ e polidispersa per valori superiori a 0,6.

Preparazione dei campioni

Per effettuare l'analisi è necessario diluire il campione in acqua distillata (10 gocce di sospensione in 10 mL di H₂O). Si procede inserendo la cuvetta con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento; per eseguire l'analisi è necessario impostare nel software la viscosità del solvente e l'indice di rifrazione delle particelle da analizzare. Quest'ultimo parametro, facile da reperire per i metalli puri, diventa più complicato da determinare per le particelle bimetalliche, per le quali si ricorre alla media pesata dei valori degli indici di rifrazione dei metalli puri (R.I. Au = 0,2; R.I. Cu = 0,583; R.I. Pd = 1,77).

3.6.1.2 XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido. Questa tecnica permette di determinare:

- la cristallinità di un solido o di un componente
- la stima della grandezza dei microcristalli presenti
- il tipo di fasi presenti
- le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda dalle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

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

dove n è un numero intero; λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente; d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione.

Nel corso dell'attività di tesi sono state effettuate analisi XRD su sospensioni nanometriche monometalliche e bimetalliche con lo scopo di determinare le fasi cristalline presenti e le dimensioni delle nanoparticelle. Per valutare le dimensioni dei cristalliti è stata utilizzata l'equazione di Debye-Scherrer:

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

dove b è la larghezza a metà altezza del riflesso, θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e $K \sim 0,9-1$.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per tutti i campioni sono state effettuate analisi da 30 a $80^\circ 2\theta$, con acquisizioni di 2s ogni $0,1^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 10s ogni $0,1^\circ 2\theta$ da 34 a $46^\circ 2\theta$.

Preparazione del campione

Il campione di sol da analizzare è stato depositato su un vetrino ed essiccato a 120°C per qualche minuto; per aumentare la concentrazione di metallo e rendere più omogeneo il campione sono state fatte diverse deposizioni successive.

3.6.1.3 Misure di Potenziale Zeta - Electrophoretic Light Scattering (ELS)

Le sospensioni ottenute per eterocoagulazione sono state caratterizzate, prima di essere atomizzate, misurando il potenziale Zeta con lo strumento Zetasizer nano ZSP modello ZEN5600, Malvern Instruments, UK. La tecnica ELS (Electrophoretic Light Scattering) è alla base di questa misura e permette di misurare la mobilità elettroforetica, che viene successivamente convertita nel valore di potenziale Zeta sfruttando l'approssimazione di Smoluchowski.

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

Lo Zetasizer nano ZPS è munito anche di un autotitolatore automatico che permette di effettuare titolazioni di potenziale Zeta sulle sospensioni, al variare del pH. In alcuni casi

è possibile individuare il pH in cui il valore di potenziale Zeta è nullo, denominato punto isoelettrico (IEP=IsoElectric Point); in questo punto si ottiene la massima destabilizzazione delle sospensioni colloidali.

Preparazione del campione

Lo svolgimento della titolazione di potenziale al variare del pH prevede l'utilizzo di 10ml di sospensione opportunamente diluita (concentrazione 0,01-0,005% in peso); inoltre, per aumentare e diminuire il pH, si impiegano soluzioni di KOH (0,01M e 0,1M) e HCl (0,1M e 0,01M).

3.6.2 Caratterizzazione dei Catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche: misura dell'area superficiale (teoria BET), XRD (X-Ray Diffraction), Uv-Vis, DRS

Per i campioni SFG è stata effettuata anche l'analisi al SEM-FEG e al TEM (Transmission Electron Microscopy).

3.6.2.1 Area superficiale (BET)

La misura dell'area superficiale di un catalizzatore, espressa come m^2/g è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale, dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisons Sorpty 175.

Questa tecnica utilizza la teoria di BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller); l'area viene misurata tramite la determinazione della quantità di gas che viene adsorbito come strato monomolecolare. Le condizioni più favorevoli per l'adsorbimento del gas sulla superficie del solido si verificano alla temperatura dell'azoto liquido (77 K); la misura della superficie specifica avviene pertanto subito dopo il raffreddamento del campione con azoto liquido.

Preparazione del campione

Per eseguire la misura si pesa il campione, lo si inserisce nel portacampione e si effettua un pretrattamento sottovuoto a 120 °C.

3.6.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)

Si effettua un'analisi XRD anche sulla polvere del catalizzatore per poter osservare le diverse fasi cristalline presenti e per verificare la formazione della lega nella specie bimetalliche. Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro Bragg/Brentano X'pertPro Panalytical dotato di un detector X'Celerator, utilizzando come fonte di raggi X un anodo al rame ($K\alpha, \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Per i campioni supportati su titania sono state effettuate analisi da 10 a $80^\circ 2\theta$, con acquisizioni di 20 s ogni $0,05^\circ 2\theta$. Inoltre, per valutare le dimensioni dei cristalli di oro, è stata eseguita una seconda acquisizione di 1500 s ogni $0,08^\circ 2\theta$ da 40 a $47^\circ 2\theta$.

3.6.2.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

La microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è una tecnica mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile (da 5 a 500 nm).

Il microscopio elettronico in trasmissione opera sottovuoto in assenza di vibrazioni e campi magnetici e fornisce immagini formate dall'interazione degli elettroni trasmessi, che vengono proiettate su uno schermo, rendendole visibili. Gli elettroni del fascio sono generati, solitamente attraverso un processo noto come emissione termoionica da un filamento di tungsteno. Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico (100 - 300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

I campioni sono stati analizzati con un JEOL 2200FS STEM, che utilizza un detector HAADF (high angle annular dark field) e lavora ad un potenza di 200 kV. Per studiare in dettaglio la composizione e la struttura delle singole nanoparticelle, sono state condotte analisi XEDS (X-Ray energy dispersive) utilizzando uno spettrometro Thermo-Noran XEDS.

Preparazione del campione

I campioni per le analisi di microscopia a trasmissione elettronica in scansione (STEM) sono stati preparati disperdendo il catalizzatore su un film di carbone supportato su una griglia di molibdeno da 300 mesh.

3.6.2.4 Spettroscopia UV-visibile

Spettri di assorbanza sono stati realizzati con lo Spettrometro UV-Visibile Lambda 19 di Perkin Elmer dotato di cuvetta al quarzo per sol o sfera di integrazione per catalizzatori solidi in un intervallo di 200-800 nm.

3.6.2.5 Spettroscopia a riflessione diffusa (DRS)

Il processo è il seguente: due raggi di luce vengono inviati e riflessi su due riquadri di polvere: uno viene inviato sul campione e l'altro sul riferimento (KBr). Questi due raggi vengono riflessi dalle polveri e i raggi riflessi vengono analizzati da un fotorivelatore. L'acquisizione digitale ci consente di ottenere uno spettro di riflessione: l'evoluzione della percentuale di luce riflessa (R%) con la lunghezza d'onda (λ in nm). Gli spettri vengono quindi convertiti in uno spettro di assorbanza con il metodo Kubelka-Munk (evoluzione dell'intensità assorbita con la lunghezza d'onda).

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

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

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

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

3.7 Prove Fotocatalitiche

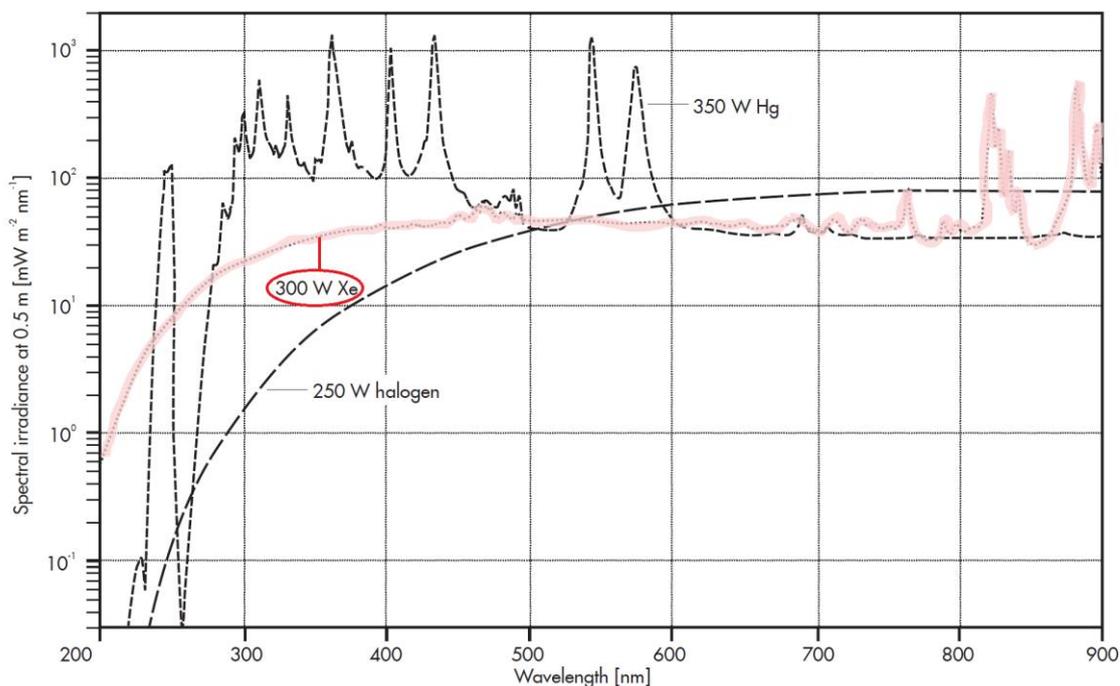
3.7.1 Reazione Fotocatalitica

La reazione fotocatalitica è condotta in un fotoreattore di vetro incamiciato, irraggiato per mezzo di un simulatore solare LS0306 by LOT Quantum Design (Figura 3.6). La fonte di luce del simulatore solare è una speciale lampada allo xeno da 300 Watt (Figura 3.7).

Figura 3.6 – Set up impiegato nella reazione fotocatalitica



Figura 3.7 – Spettro di irradianza prodotto dalla lampada allo xeno del simulatore solare LS0306



All'interno del fotoreattore la miscela di reazione viene agitata da una ancorotta magnetica, per quanto riguarda l'atmosfera di reazione viene mantenuta una pressione di 0,5 bar di O₂ ottenuta avvinando più volte il fotoreattore e successivamente tappando ogni sfiato e lasciando scorrere l'ossigeno fino a quella pressione. La temperatura è termostata a 30°C con un termostato a circolazione di glicole etilenico JULABO EH.

La procedura standard usata per condurre i test fotocatalitici è stata ottimizzata in studi precedenti⁴, ed è questa:

Si aggiungono 20 mL 0,005 M di HMF e 20 mg di catalizzatore in un reattore di vetro e la miscela viene mantenuta per 30 minuti in agitazione al buio, in modo da equilibrare il sistema. Per la reazione la temperatura all'interno del reattore è mantenuta a 30 ° C da un termostato con bagno di glicole e la sospensione è continuamente mescolata con un agitatore magnetico. Il reattore viene chiuso dall'alto con un disco al quarzo e una pinza a tenuta stagna. Al fine di avere un'atmosfera controllata nel reattore, si fa fluire ossigeno a una velocità di 100 ml / min. Successivamente si chiudono tutti i tappi del reattore e per essere sicuro non vi siano perdite il reattore viene pressurizzato a 0,5 bar per 15 minuti. La reazione ha inizio nel momento in cui accendendo il simulatore solare la luce irradia il

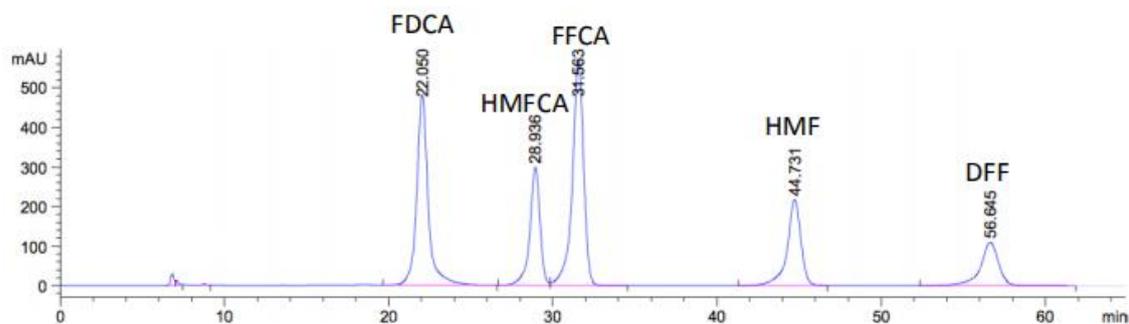
disco al quarzo. E' possibile modulare il tipo di luce con cui irraggiare il reattore, infatti è possibile ottenere o solo luce Uv o solo luce Vis a seconda del filtro montato sulla lampada.

3.7.2 Analisi della miscela Post-reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), ideale per la separazione di acidi organici. In Figura 3.8 è riportato un tipico cromatogramma per i diversi prodotti di ossidazione dell'HMF.

L'analisi è stata condotta in isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H_2SO_4 0,005 M.

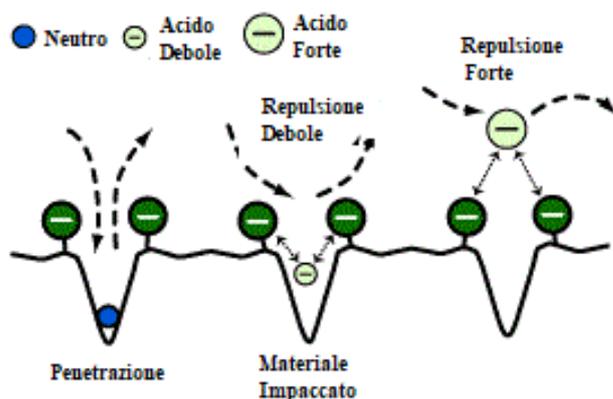
Figura 3.8 - Esempio di cromatogramma riportante i picchi con i relativi tempi di ritenzione dei vari



Il principio di funzionamento di questa colonna si basa sia sull'esclusione che sullo scambio ionico. La fase stazionaria è una resina stirene-divinilbenzene con una regolare struttura porosa che permette di separare le varie molecole a seconda del peso molecolare; le molecole troppo grandi per penetrare attraverso i pori della resina sono fisicamente escluse dal volume intraparticellare (Figura 3.9). Questa resina è una fase stazionaria relativamente rigida e la sua struttura dipende fortemente dal numero di cross-links presenti; minore è il numero di questi legami, maggiore sarà la permeabilità di questa

struttura perché è presente una porosità maggiore che permette il passaggio di molecole ad elevato peso molecolare.

Figura 3.9 - Schematizzazione dell'esclusione ionica sfruttata dalla colonna Biorad



In particolare nella nostra colonna è presente l'8% di links H⁺ ed è adatta per analizzare molecole a basso peso molecolare. Inoltre, la selettività della colonna nei confronti degli analiti è determinata anche dalla presenza di queste cariche positive superficiali; questo fa sì che, non solo le molecole ad alto peso molecolare, ma anche quelle con carica positiva vengano eluite per prime poiché non interagiscono con la fase stazionaria.

Preparazione del campione

Prima di effettuare l'analisi è stato necessario centrifugare e filtrare la miscela di reazione per separare il catalizzatore. La miscela di reazione così purificata è iniettata mediante auto-campionatore, in HPLC.

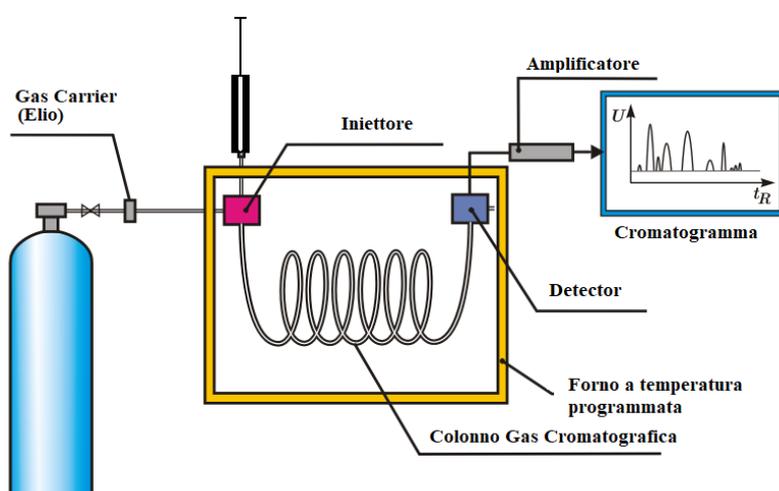
3.7.3 Analisi dei gas post reazione

La fase gassosa all'interno del reattore prima e dopo la reazione viene anche analizzata per Gas Cromatografia (GC) così da osservare la potenziale decomposizione delle molecole in CO₂ e CO.

Nella gascromatografia, la fase mobile è un gas carrier, solitamente un gas inerte come l'elio o un gas non reattivo come l'azoto. La fase stazionaria è uno strato microscopico di

liquido o polimero su un supporto solido inerte (Figura 3.10) . Il rilevamento di molecole nel nostro caso è realizzato da un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) per le analisi più sensibili e a minore concentrazione di analita. Il GC utilizzato è l'autosistem XL di PerkinElmer Instruments. Il gas di trasporto è elio. Dato che il Gascromatografo non è in grado di rivelare le singole molecole di CO e CO₂ ma solo quelle di CH₄ è presente un metanizzatore con un letto catalitico che consente di far reagire questi due prodotti di ossidazione totale e di ottenere quindi del CH₄ rilevabile analiticamente, il tempo di ritenzione ci permetterà di distinguere la CO dalla CO₂.

Figura 3.10 - Schema funzionamento GC



Preparazione del campione

Il campione viene prelevato dal cielo di reazione all'interno del reattore fatto a mano per mezzo di una siringa graduata da GC, prima di prelevare il campione la siringa viene avvinata 3 volte (3 mL) e infine viene prelevato il campione (1 mL). I calcoli tengono in considerazione della perdita di volume dovuta all'avvinamento.

¹ M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, *Process for preparing stable suspensions of metal nanoparticles and the stable colloidal suspensions obtained thereby* PCT/EP2010/052534. WO2010/100107 Assigned to Colorobbia Italia SpA, (March 2010).

² M. Blosi, S. Albonetti, S. Orтели, A.L. Costa, L. Ortolani, M. Dondi, *Green and easily scalable microwave synthesis of noble metal nanosols (Au, Ag, Cu, Pd) usable as catalysts*. New J. Chem. 38, 1401-1409, (2014).

³ A. Lolli, M. Blosi, S. Ortelli, A. L. Costa, I. Zanoni, D. Bonincontro, F. Carella, S. Albonetti, *Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: efficient catalysts and photocatalysts preparation*. *Catalysis Today*, (2019).

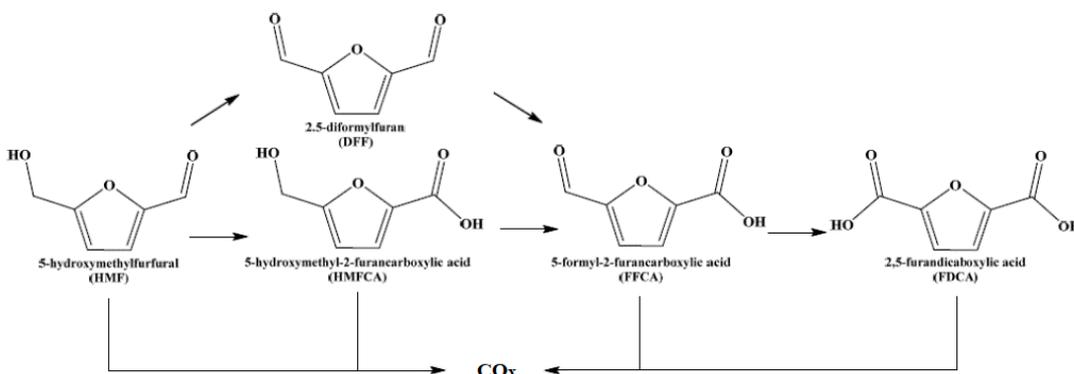
⁴ A. Lolli, V. Maslova, D. Bonincontro, F. Basile, S. Ortelli, S. Albonetti, *Selective oxidation of HMF by heterogeneous and photocatalytic processes using metal supported catalysts*. *Molecules* 23, 23112792, (2018).

Capitolo 4 Risultati e discussione

4.1 Introduzione

In questo capitolo vengono raccolti e discussi tutti i dati ottenuti durante il lavoro di ricerca riguardante l'attività fotocatalitica del diossido di titanio (TiO_2) e le sue potenzialità nella fotoossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a prodotti di alto valore sintetico (building-block) tra cui in particolare il 2,5-diformilfurano (DFF), prodotto ottenuto per ossidazione del gruppo alcolico presente nell'HMF e che come si può vedere dalla Figura 4.1 può successivamente essere ossidato a FFCA, FDCA e ossidi di carbonio (prodotti di ossidazione totale).

Figura 4.1 - Schema della reazione di ossidazione dell'HMF



Inizialmente sono stati presi in esame diversi ossidi di titanio commerciali (TiO_2 P-25 e TiO_2 DT-51) a struttura cristallina diversa, le cui proprietà sono state confrontate con una TiO_2 preparata mediante il metodo della microemulsione¹ la quale ha dimostrato di avere caratteristiche totalmente differenti nella fotocatalisi, fortemente legate alle proprietà dell'ossido.

Studi di assorbimento hanno evidenziato che gli ossidi di titanio sfruttano soltanto il range della radiazione ultravioletta; per questo motivo sono state sintetizzate nanoparticelle monometalliche e bimetalliche di rame, palladio e oro (già note per assorbire nel visibile)

tramite riduzione dei precursori metallici (PdCl_2 , HAuCl_4 , CuSO_4) con glucosio in solvente acquoso ed in presenza di NaOH e PVP (polivinilpirrolidone, agente stabilizzante). Tale procedura rappresenta un metodo di sintesi a basso impatto ambientale per la produzione di nanosospensioni metalliche.

Le sospensioni così ottenute sono state concentrate e depositate sull'ossido di titanio in microemulsione tramite due tecniche:

- Incipient Wetness Impregnation (IWI)
- Spray-Freeze-Granulation (SFG)

ottenendo così i catalizzatori decorati che sono stati successivamente testati con HMF in ambiente acquoso, all'interno di un fotoreattore di vetro incamiciato, irradiato per mezzo di un simulatore solare.

Sono state caratterizzate sia le sospensioni metalliche che i catalizzatori decorati attraverso XRD, UV-Vis-Nir, SEM, TEM, area superficiale (BET); misure di potenziale Z e DLS sono state effettuate sulle sospensioni metalliche e su quelle contenenti ossidi.

I prodotti di reazione sono stati analizzati per mezzo di analisi GC (fase gas) e HPLC (fase liquida).

4.2 Studio delle proprietà fotocatalitiche dei diversi Ossidi di Titanio

In questa sezione si riporta la caratterizzazione degli ossidi di titanio commerciali e della titania preparata con il metodo della microemulsione. Successivamente i materiali verranno confrontati nella reazione di ossidazione fotocatalitica di HMF a DFF. Le caratteristiche dei materiali studiati sono riportate in tabella 4.1.

Tabella 4.1 – Caratteristiche degli ossidi di titanio studiati

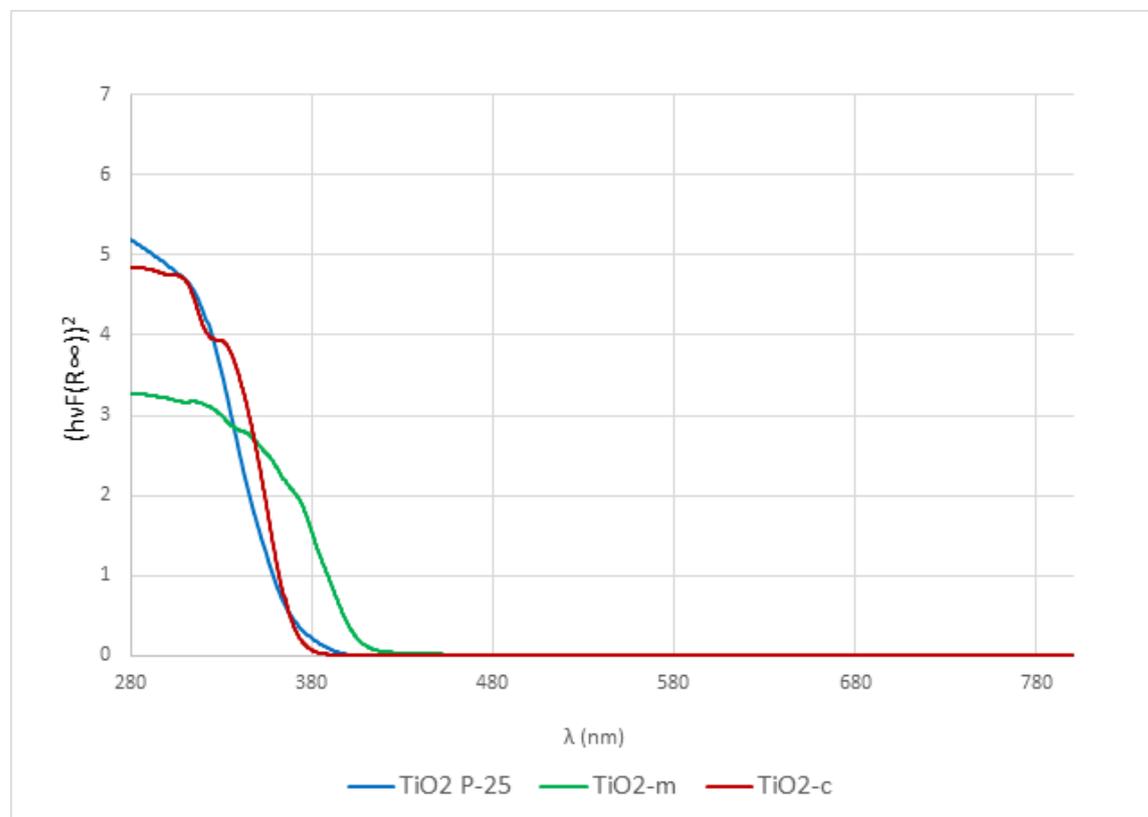
Ossido di titanio	Caratteristiche
$\text{TiO}_2\text{-c}$	TiO_2 millenium DT51

TiO ₂ P25	TiO ₂ evonik P25
TiO ₂ -m	TiO ₂ sintetizzata via microemulsione essiccata a 120°C e calcinata 400°C

4.2.1 Caratterizzazione degli ossidi di Titanio

Sono stati condotti studi preliminari sull'assorbimento della radiazione luminosa (Figura 4.2), che hanno evidenziato una differenza di intensità e lunghezza d'onda in assorbimento, da parte degli ossidi di titanio commerciali (TiO₂-c, TiO₂ P-25) rispetto alla TiO₂ preparata per microemulsione (TiO₂-m). Come noto, gli ossidi di titanio assorbono la radiazione nella zona dello spettro UV ma dal grafico riportato in Figura 4.2 si possono notare alcune differenze.

Figura 4.2 - Confronto degli spettri DRS per le diverse TiO₂ indagate



In particolare, dal confronto si osserva come l'assorbimento per TiO₂ P-25 e TiO₂-c sia molto simile e cada a 380 nm proprio alla soglia del visibile, mentre sia leggermente differente per TiO₂-m dove il range si allarga e arriva fino a 400 nm appiattendosi.

In Tabella 4.2 vengono riportati i band gap degli ossidi di titanio, ottenuti per mezzo dell'equazione di Plank:

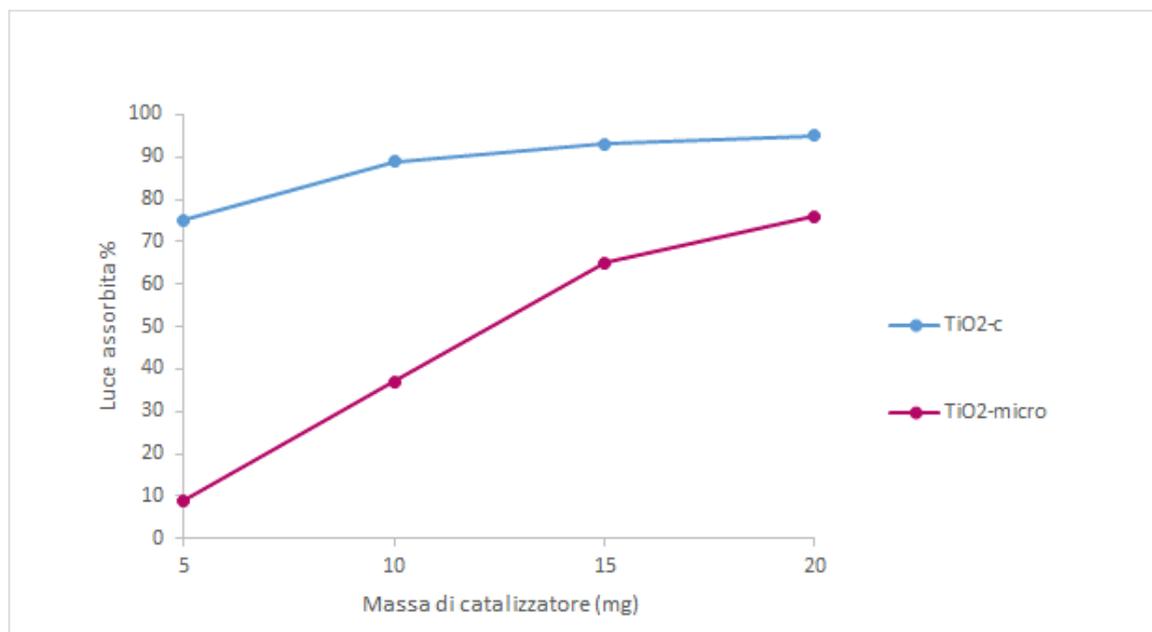
Tabella 4.2 - Band Gap dei vari Diossidi di Titanio

Supporto	TiO ₂ -c	TiO ₂ -m	TiO ₂ P-25
E_g (eV)	3,3	3,2	3,3

E' possibile notare che il diverso assorbimento UV sottolineato in precedenza trova riscontro in un band gap leggermente minore per la TiO₂-m rispetto a TiO₂-c, TiO₂ P-25.

Per ottimizzare la quantità di catalizzatore da usare nel fotoreattore, è stata studiata la percentuale di assorbimento di radiazione ultravioletta a diverse quantità di catalizzatore (Figura 4.3) cercando di raggiungere un assorbimento del 70% in modo da poter sfruttare in maniera ottimale la radiazione impiegata. La misura è stata effettuata usando un fotoradiometro HD2102.2 equipaggiato con due sonde di cui una ricopre la rivelazione nel range del visibile (400-1050 nm) e l'altra nel range dell'UV (315-400 nm).

Figura 4.3 - Confronto sull'assorbimento UV dei campioni di TiO_2 commerciale (TiO_2 -c) e TiO_2 ottenuta in laboratorio con la tecnica della microemulsione (TiO_2 -m) - Misura effettuata nel range della radiazione UV ($\lambda=315-400$ nm)



L'utilità nell'avere una quantità di catalizzatore ottimizzata risiede nel fatto che è possibile valutare la sua attività catalitica con maggiore precisione, e i confronti risultano più semplici e riproducibili.

La quantità ottimale di catalizzatore è risultata essere 20 mg.

Sono state altresì effettuate analisi di area superficiale riportate in Tabella 4.3:

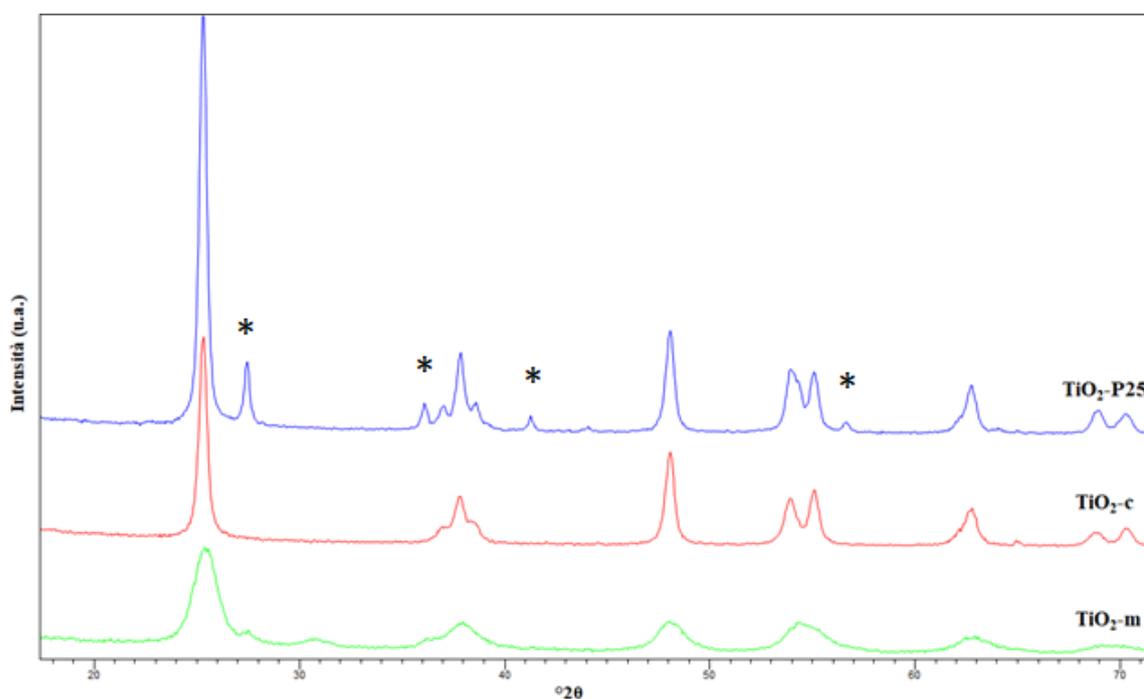
Tabella 4.3 - Area Superficiale Specifica degli ossidi di Titanio studiati

Catalizzatore Semiconduttore	TiO_2 -P25	TiO_2 -c	TiO_2 -m
Area superficiale specifica (m^2/g)	59	79	129

Da questo primo confronto si nota subito che la titania preparata tramite il metodo della microemulsione ha l'area superficiale maggiore di tutte, questo perché essendo prodotta in micelle acquose molto piccole si è in grado di ottenere un ossido di titanio nanoparticellare.

L'analisi delle fasi cristalline presenti in questi ossidi di titanio è stata condotta per mezzo della Diffrazione a Raggi X (Figura 4.4):

Figura 4.4 – Diffratogramma a Raggi X degli ossidi di titanio studiati, vengono indicati i riflessi tipici del rutilo (*).



Dalla Figura 4.4 è possibile identificare i riflessi tipici delle fasi rutilo (indicate dagli asterischi) e anatase, e determinarne nei diversi campioni la presenza. Inoltre il diffratogramma mostra che le TiO₂ commerciali hanno una dimensione dei cristalliti maggiore rispetto a quella in microemulsione che infatti ha i riflessi più allargati.

Dai dati commerciali relativi alla TiO₂-c e alla TiO₂-P25 si evince che queste sono rispettivamente composte da 100% anatase la prima e 80% anatase e 20% rutilo la seconda. Questi dati trovano riscontro anche nel diffratogramma dove è evidente la presenza delle due fasi cristalline per TiO₂-P25 e la presenza di sola anatase per TiO₂-c.

Per quanto riguarda la TiO₂-m, da un'analisi approssimativa dei riflessi si può osservare che c'è una preponderanza di anatase, ma anche una percentuale di rutilo e tracce di brokite.

Risulta molto difficile controllare durante la sintesi in microemulsione la cristallinità e il contenuto delle fasi cristalline di rutilo e brookite, e l'anatase rimane comunque la fase principale.

4.2.2 Proprietà fotocatalitiche degli ossidi di titanio

Gli ossidi di titanio preparati sono stati testati nel fotoreattore e nelle stesse condizioni di reazione ($T=20^{\circ}\text{C}$, tempo di reazione 1h, $P=0,5$ bar).

Dai grafici che seguiranno (Figura 4.5, Figura 4.6) sarà possibile confrontare l'attività e la selettività fotocatalitica dei diversi ossidi di titanio per i prodotti di ossidazione dell'HMF a tempo di reazione di 1h.

Come si può notare da questi grafici, tutti i campioni di TiO_2 sono in grado di attivare la conversione dell'HMF, ma l'attività specifica è molto diversa sui diversi campioni, risultando del 99% sul campione $\text{TiO}_2\text{-P25}$, del 52% per il campione $\text{TiO}_2\text{-c}$ e del 20% per il campione $\text{TiO}_2\text{-m}$. I campioni commerciali, ad alta attività, mostrano però un carbon loss (differenza tra la conversione dell'HMF e la somma delle rese) molto elevato evidenziando la formazione di un numero molto elevato di sottoprodotti non determinabili con le analisi effettuate. Inoltre, utilizzando questi fotocatalizzatori, si ottiene una selettività nei prodotti di interesse (DFF, HMFCA e FFCA) molto bassa. Al contrario, il $\text{TiO}_2\text{-m}$, mostra una selettività in questi prodotti del 30%.

Figura 4.5 – Grafico di confronto per la conversione dell' HMF e per le rese dei test catalitici effettuati sui diversi ossidi di titanio. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

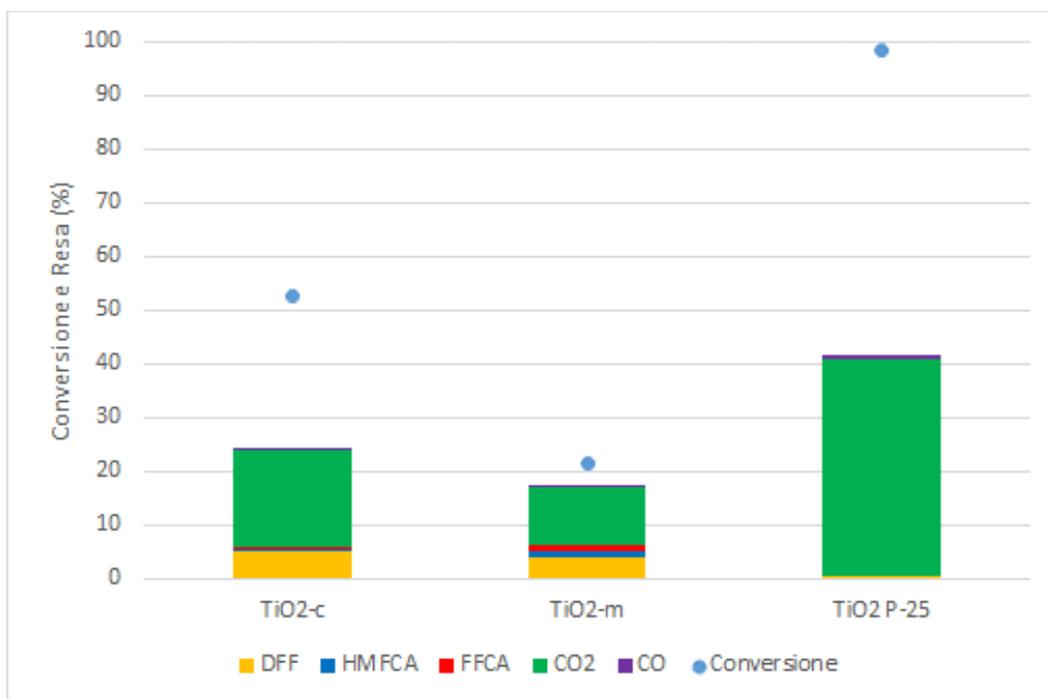
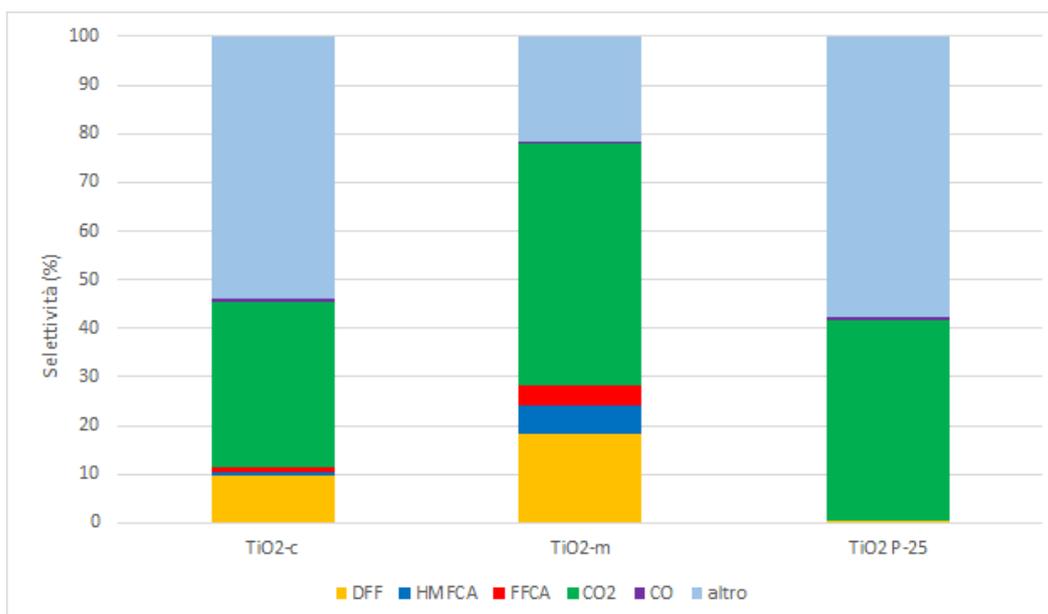


Figura 4.6 - Grafico di confronto della selettività dei test catalitici effettuati su diversi ossidi di titanio



Lo studio è servito a capire in che modo l'area superficiale e il contenuto di fase cristallina influenzino la reazione, indirizzandola verso una fotoossidazione selettiva o totale.

Da questi dati si può notare infatti come la TiO₂ P-25, contenente un 20 % di rutilo e 80 % anatase, risulti totalmente non selettiva nella fotoossidazione, in quanto il prodotto ottenuto a selettività nettamente maggiore rispetto agli altri è la CO₂. Al contrario la TiO₂-c 100 % anatase è molto più selettiva arrivando a formare un 10% di DFF. Ovviamente anche l'area superficiale esposta alla radiazione luminosa, gioca un ruolo fondamentale, infatti la TiO₂-m pur avendo presenza di rutilo e tracce di brookite riesce ad essere ancora più selettiva (19% DFF; 5% HMFCA; 4% FFCA) della TiO₂-c (10% DFF; <1% HMFCA; <1% FFCA), il che lascia pensare sia dovuto all'elevata estensione dell'area superficiale specifica.

4.3 Studio delle proprietà fotocatalitiche dei catalizzatori decorati

4.3.1 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle metalliche

Per decorare la titania sono state sintetizzate diversi tipi di nanoparticelle mono e bimetalliche di cui poi è stato analizzato il comportamento nella fotoossidazione selettiva di HMF.

Considerando il principio su cui si basa la fotocatalisi, la capacità delle nanoparticelle di concorrere nella reazione di fotoossidazione è principalmente dovuta alla loro banda di risonanza plasmonica di superficie, in grado di assorbire nello spettro del visibile, e alla sua interazione con il band gap del supporto. Risulta davvero complicato cercare di predire, se non con metodi computazionali ma comunque incerti, in che modo le due bande interagiscano tra di loro, e quale sia l'effetto risultante della loro interazione, sia in termini di assorbimento di radiazione luminosa sia in termini di promozione nella formazione di radicali utili per il meccanismo di reazione che a noi interessa. Per cui basandoci sul metodo sperimentale e con lo scopo di comprendere a fondo l'interazione tra metallo e supporto, sono stati sintetizzate le seguenti classi di nanoparticelle:

- Metallo singolo: Au, Pd

- Lega: Au₃Cu₁, Au₁Cu₁, Au₁Cu₃, Au₆Pd₁
- Core-Shell: (Au₃)Cu₁

I metalli indagati sono stati quelli già utilizzati nei sistemi per l'ossidazione catalitica dell'HMF, che maggiormente sembravano avere affinità di banda con il supporto. I pedici si riferiscono ai rapporti molari che hanno i metalli tra loro.

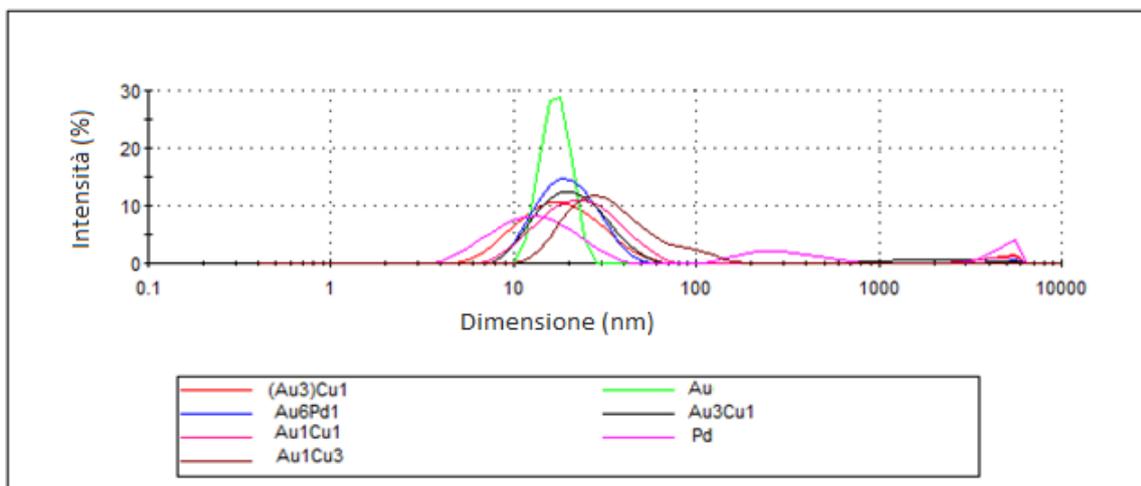
La tipologia di sintesi impiegata è quella descritta nel capitolo 3; per ogni sintesi sono stati ottimizzati i rapporti molari reagente/metallo totale (PVP, NaOH e glucosio) in quanto i diversi metalli nei precursori avendo diversi stati di ossidazione e potenziali di riduzione, necessitavano di quantità diverse di stabilizzante sterico (PVP) e di riducente (glucosio, NaOH). Inoltre per le leghe e i core-shell sono stati impiegati come rapporti ottimali le medie pesate, dei rapporti ottimali trovati per le nanoparticelle a singolo metallo. La procedura di ottimizzazione si è principalmente basata sul riscontro con la caratterizzazione per mezzo di DLS e XRD ha portato ai seguenti rapporti ottimali:

Tabella 4.4 - Rapporti in peso di stabilizzante (PVP) e riducente (glucosio e NaOH) su metallo ottimizzati per la sintesi di nanoparticelle

NPs	PVP/Met.	NaOH/Met.	Gluc./Met.
Au	2,75	8,00	3,50
Au ₃ Cu ₁	5,81	10,50	12,00
(Au ₃)Cu ₁	5,81	10,50	12,00
Au ₁ Cu ₁	8,88	13,00	7,00
Au ₁ Cu ₃	11,94	15,50	9,50
Au ₆ Pd ₁	3,50	8,57	3,47
Pd	5,50	12,00	3,50

Il raggio idrodinamico delle sospensioni monometalliche e bimetalliche è stato determinato mediante misure DLS (Figura 4.7)

Figura 4.7 - Distribuzione di intensità per dimensione del diametro idrodinamico delle NPs preparate



Come si può notare, tutte le tipologie di nanoparticelle mostrano un andamento monomodale con bassi indici di polidispersione (Tabella 4.5), questo indica che la popolazione di NPs ha diametro idrodinamico abbastanza uniforme, e come si può vedere dal DLS si aggira intorno ai 21 nm.

Tabella 4.5 – Indice di polidispersione e diametro idrodinamico delle nanoparticelle preparate

Nanoparticelle	PdI	Diametro idrodinamico (nm)
(Au ₃)Cu ₁	0,277	15,69
Au	0,285	18,17
Au ₆ Pd ₁	0,199	21,74
Au ₃ Cu ₁	0,249	21,04
Au ₁ Cu ₁	0,310	24,36
Pd	0,242	13,54
Au ₁ Cu ₃	0,214	28,21

È stata effettuata un'analisi XRD su tutte le sospensioni sintetizzate per osservare il tipo di fasi presenti e stimare la grandezza media dei cristalliti che si sono venuti a formare

mediante l'equazione di Debye-Scherrer. Per farlo sono state depositate su di un vetrino poche gocce della sospensione e fatte evaporare in stufa a 120°C. I vetrini così ottenuti sono stati analizzati focalizzando nella zona 35-44° nella quale cadono i riflessi principali sia dell'oro (38,4° 2θ), del rame Cu (43,5° 2θ) che del palladio (39,6° 2θ).

Figura 4.8 – Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni a base di Au e Au/Cu a diversa composizione.

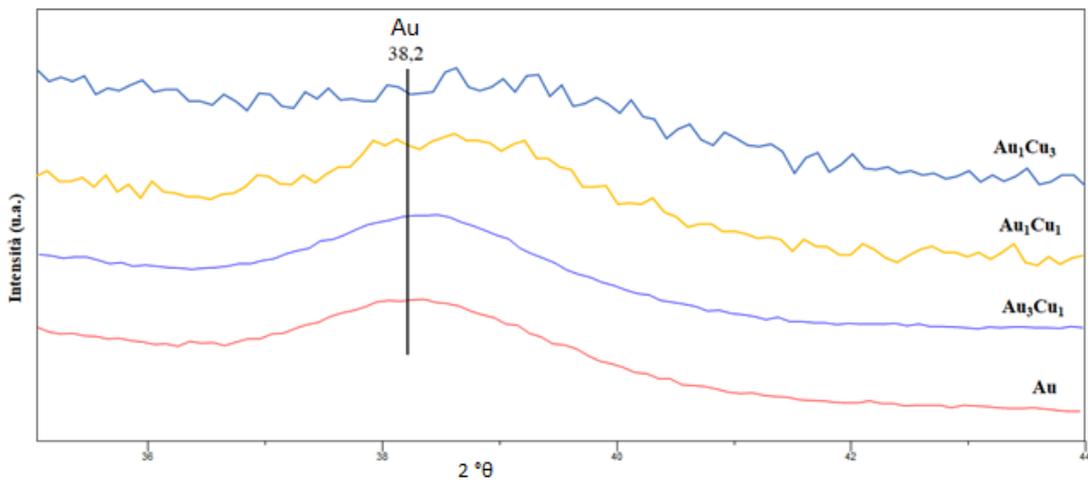
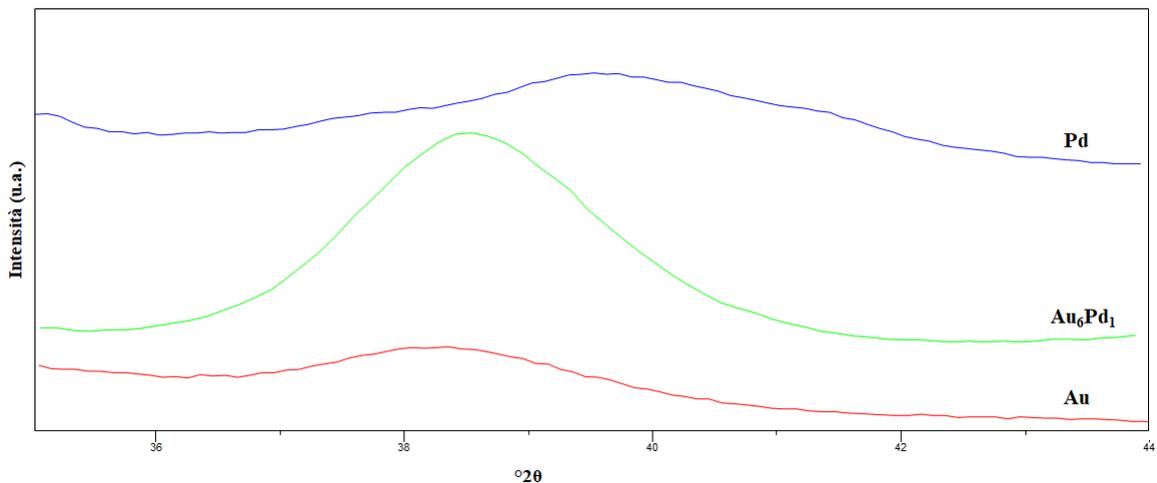


Figura 4.9 – Confronto tra i diffrattogrammi dei campioni a base di Au, Pd e Au/Pd



Nei diffrattogrammi di confronto si può notare come i riflessi siano allargati, questo è dovuto alle ridotte dimensioni delle nanoparticelle. Inoltre, si può anche osservare che

nelle nanoparticelle bimetalliche il riflesso è leggermente spostato ad angoli maggiori e questo testimonia la presenza del rame o del palladio nella lega o nel core-shell.

Le dimensioni dei cristalliti delle sospensioni sintetizzate, sono state calcolate mediante l'equazione di Debye-Scherrer da questi diffrattogrammi, e sono riportate in Tabella 4.6.

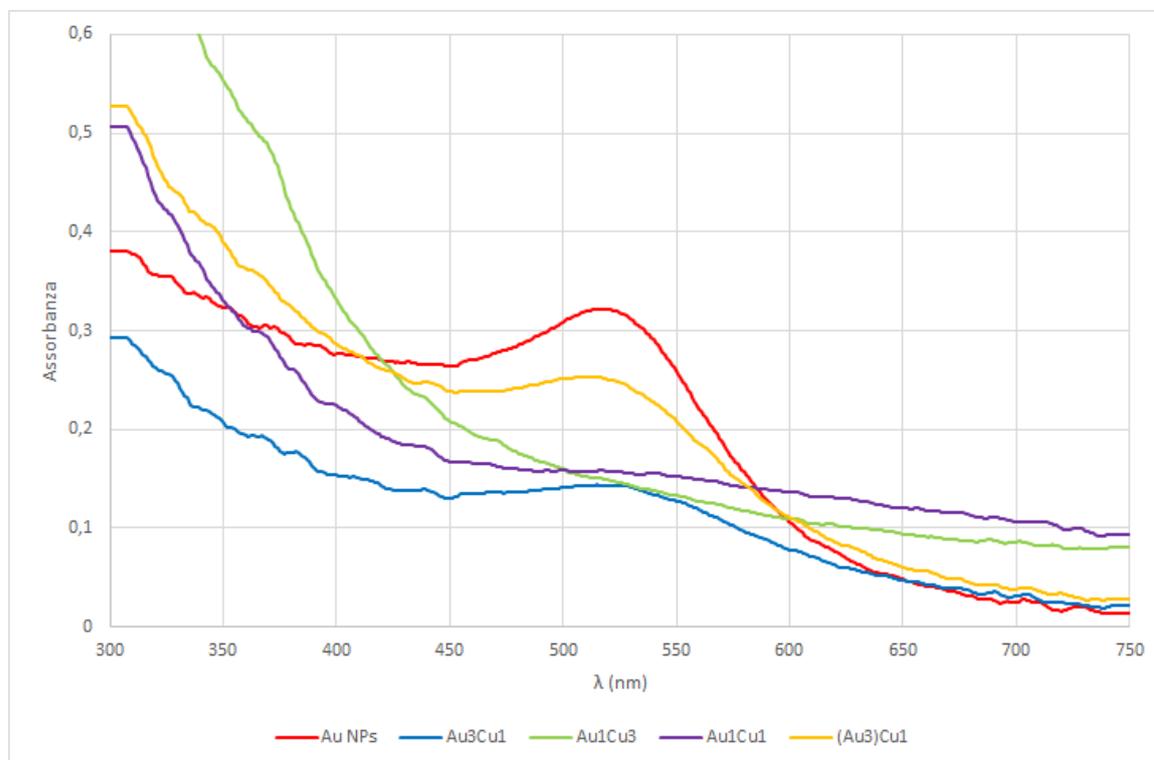
Tabella 4.6 - Dimensioni dei cristalliti per le varie sospensioni nanoparticellari sintetizzate

Sospensione	Au	Au ₃ Cu ₁	(Au) ₃ Cu ₁	Au ₁ Cu ₁	Au ₁ Cu ₃	Pd	Au ₆ Pd ₁
Diametro (nm) XRD	4,1	5,6	6,7	3,5	3	4	5

E' stato anche studiato l'assorbimento della radiazione luminosa nel visibile da parte delle sospensioni di nanoparticelle:

Si riportano in Figura 4.10 i dati relativi alla classe di nanoparticelle contenenti Oro e Rame.

Figura 4.10 - Grafico di confronto degli spettri di assorbanza per il gruppo di Nanoparticelle contenenti Au e Cu



La banda di assorbimento a 520 nm è tipica dell'oro, mentre è possibile notare che le nanoparticelle contenenti rame hanno un assorbimento minore e a lunghezze d'onda maggiori. Lo spostamento della banda di risonanza plasmonica delle nanoparticelle bimetalliche è più evidente per contenuto di rame maggiore nel sistema.

4.3.2 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori decorati

Dagli studi sui diversi ossidi di titanio, la TiO₂-m preparata secondo la tecnica della microemulsione ha dimostrato una selettività migliore nella fotocatalisi, motivo per cui successivamente è stata decorata per Incipient Wetness Impregnation con le sospensioni di nanoparticelle. Il carico di metallo adottato è 1,5% in peso di metallo su catalizzatore.

Questa tecnica di preparazione dei catalizzatori prevede dapprima la concentrazione della sospensione di nanoparticelle per mezzo di filtri a cellulosa rigenerata, e successivamente circa 3-4 impregnazioni manuali ciascuna seguita da un essiccamento di 10 minuti in forno

a 120 °C. Il materiale viene infine lasciato in forno a 120° C per la notte. È importante effettuare un basso numero di impregnazioni per evitare l'aggregazione e la conseguente crescita in dimensione della popolazione di nanoparticelle.

Le nanoparticelle di palladio sono risultate molto difficili da concentrare in centrifuga con questi filtri, così si è pensato a un'alternativa che però non permetteva di allontanare le sostanze organiche in sospensione, ovvero l'evaporazione del solvente per mezzo del rotavapor con refrigerante a 0° C, bagno termico a 30° C, e rotazione a 60 rpm per 75 minuti.

L'analisi all'XRD ha confermato che il processo di concentrazione non aumentava troppo le dimensioni delle nanoparticelle, permettendo l'ottenimento di particelle con 21 nm di diametro idrodinamico. Per cui si è deciso di preparare il campione a base di Pd con questa metodologia.

Si riportano in Tabella 4.7 i catalizzatori ottenuti:

Tabella 4.7 - Caratteristiche dei campioni preparati mediante IWI su TiO₂-m

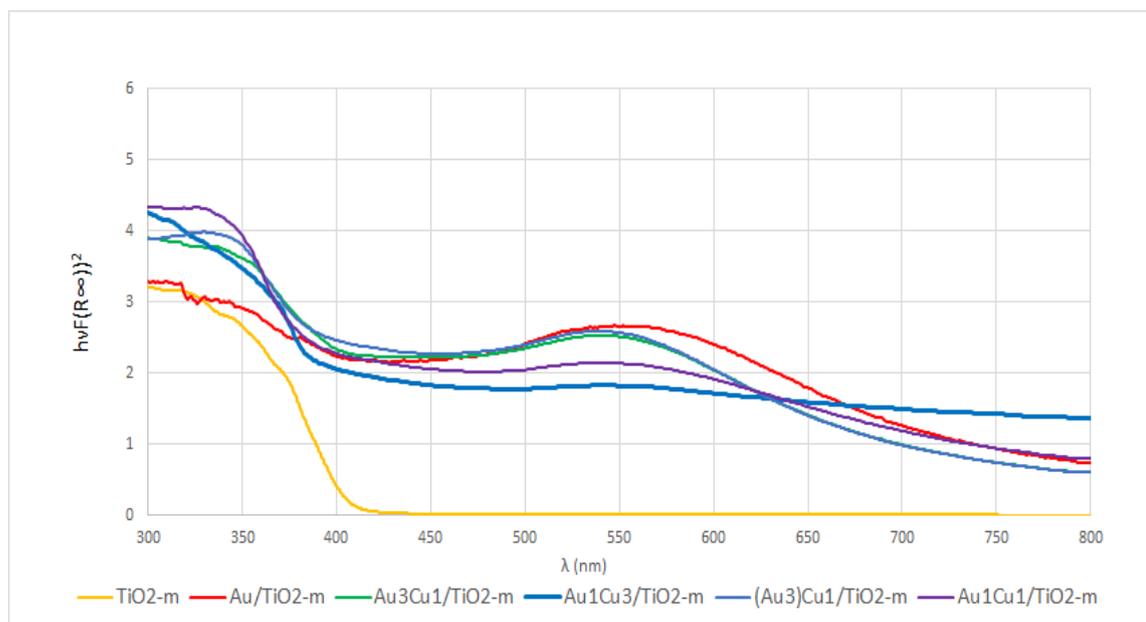
Campione	Nanoparticelle	Supporto	Area Superficiale Specifica (m²/g)
TiO ₂ -m	-	TiO ₂ -m	129
Au TiO ₂ -m	Au	TiO ₂ -m	130
Au ₁ Cu ₁ TiO ₂ -m	Au ₁ Cu ₁	TiO ₂ -m	103
Au ₃ Cu ₁ TiO ₂ -m	Au ₃ Cu ₁	TiO ₂ -m	108
(Au ₃)Cu ₁ TiO ₂ -m	(Au ₃)Cu ₁	TiO ₂ -m	109
Au ₁ Cu ₃ TiO ₂ -m	Au ₁ Cu ₃	TiO ₂ -m	28
Pd TiO ₂ -m	Pd	TiO ₂ -m	128
Au ₆ Pd ₁ TiO ₂ -m	Au ₆ Pd ₁	TiO ₂ -m	120

I dati riportati in Tabella 4.7 dimostrano che il metodo impiegato per preparare questi catalizzatori in genere non varia di molto l'area superficiale specifica rispetto agli ossidi di titanio tal quale. Questo significa che l'Incipient Wetness Impregnation di nanoparticelle preformate è un modo veloce, economico ma soprattutto affidabile per decorare con nanoparticelle i diversi ossidi di titanio. Tuttavia, si osserva una diminuzione dell'area superficiale all'aumentare del contenuto di rame dovuto alla presenza di una maggiore

quantità di sostanze organiche residue dalla sintesi delle nanoparticelle e questo effetto è drammatico per il campione preparato con nanoparticelle Au_1Cu_3 , che mostra un'area superficiale molto bassa ($28 \text{ m}^2/\text{g}$ rispetto ai $129 \text{ m}^2/\text{g}$ del TiO_2 tal quale)

Per quanto riguarda invece l'assorbimento di radiazione luminosa, come si può vedere dalla Figura 4.11, la presenza delle nanoparticelle monometalliche di Au o bimetalliche di Au/Cu, permette un assorbimento di luce nel visibile oltre che all'assorbimento UV dovuto all'ossido di titanio.

Figura 4.11 – Confronto degli spettri DRS per i diversi catalizzatori decorati con il gruppo di Nanoparticelle contenenti Au e Cu



4.3.3 Test fotocatalitici sui catalizzatori decorati

4.3.3.1 Ottimizzazione del tempo di reazione

Questi catalizzatori sono stati testati a tempi di reazione diversi, così da studiarne l'andamento in resa e selettività e da ottimizzarne le condizioni operative adottate.

Considerando i grafici di confronto di resa e selettività in Figura 4.12 e Figura 4.13, basati sui test catalitici condotti a tempi diversi, del catalizzatore ottenuto per decorazione della titania in microemulsione con nanoparticelle di oro è stato possibile individuare un tempo di reazione ottimale, secondo il quale poi sono stati condotti successivi test. I risultati ottenuti mostrano delle ottime prestazioni catalitiche, con una completa chiusura del bilancio al carbonio. La formazione di DFF è evidente fin dai primi minuti di reazione, con selettività del 15%, a fianco di una buona selettività anche nell'altro prodotto di ossidazione selettiva, il HMFCA. All'aumentare del tempo di reazione, la formazione di CO₂ diventa sempre più significativa fino ad essere predominante a tempi lunghi. Da questi dati si può quindi notare come il miglior compromesso in termini di selettività nei prodotti di interesse possa essere ottenuto per tempi di reazione di un'ora, infatti a tempi maggiori anche se la conversione è molto più alta si nota una predominanza di prodotti non selettivi. Per questo motivo i successivi test sono stati condotti principalmente a tempo di reazione 1h.

Figura 4.12 – Effetto del tempo di reazione sulla conversione dell' HMF e la resa dei vari prodotti di reazione per Au/TiO₂-m. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 15, 30, 60, 120 min, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

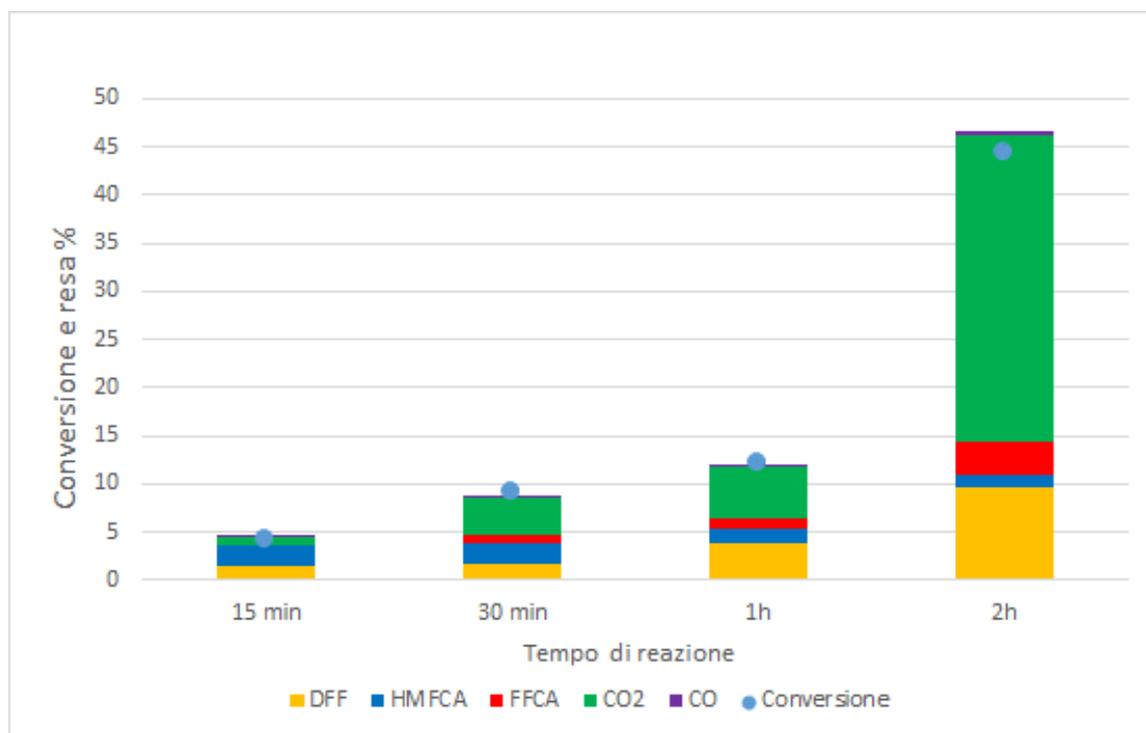
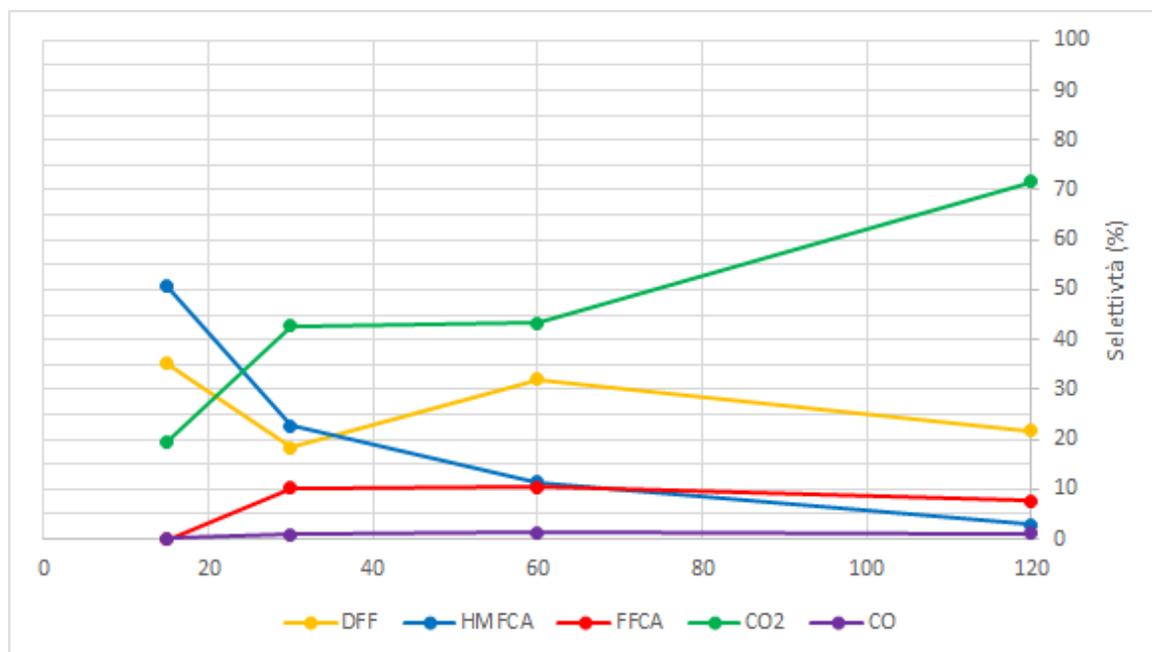


Figura 4.13 - Grafico sull'evoluzione della selettività dei prodotti di reazione in funzione del tempo



4.3.3.2 Test Fotocatalitici

I test fotocatalitici sono stati condotti sulla TiO₂-m decorata, così da evidenziare il diverso riscontro della presenza di nanoparticelle sulla fotossidazione. Si riportano in seguito (Figura 4.14, Figura 4.15, Figura 4.16, Figura 4.17) i risultati dei test sui catalizzatori bimetallici a base di Au/Cu ed Au/Pd.

Figura 4.14 - Grafico di confronto di conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per catalizzatori a base di AuCu su TiO₂-m. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

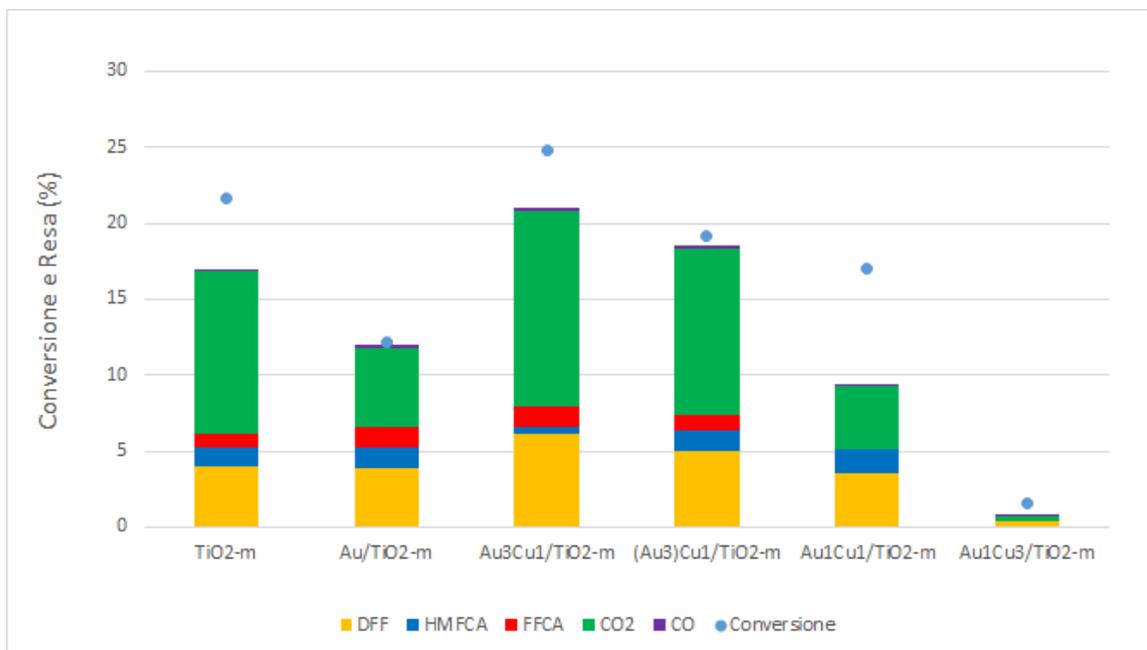
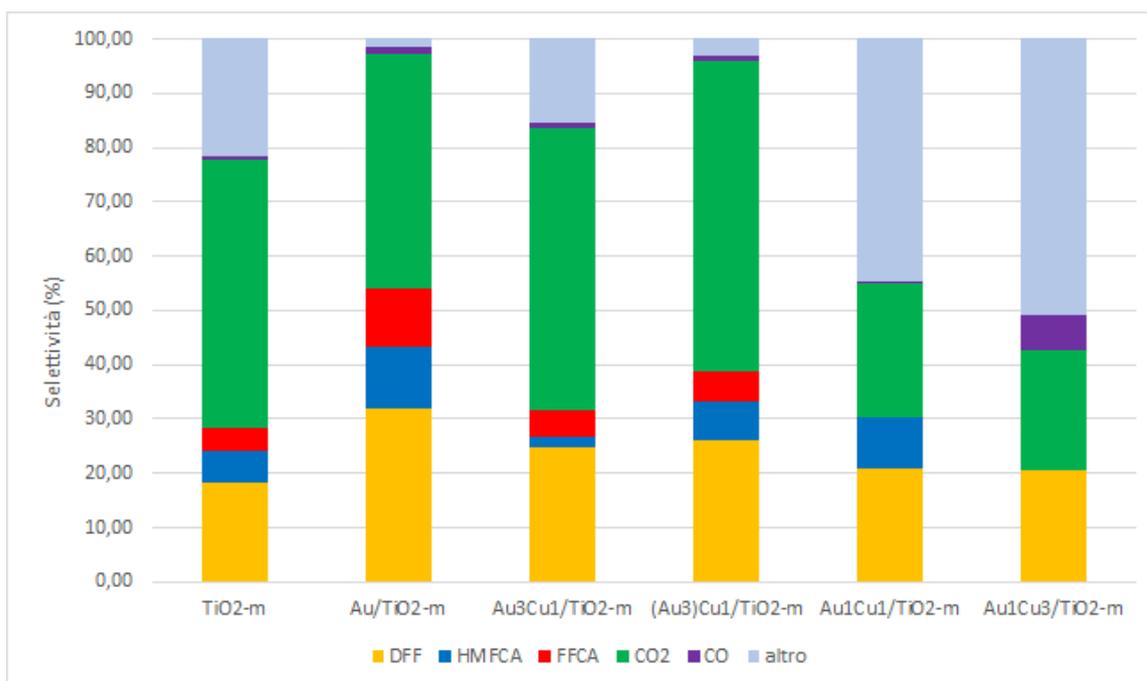


Figura 4.15 - Grafico di confronto sulla selettività dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per catalizzatori a base di AuCu su TiO₂-m



Dalla Figura 4.14 si può notare come la conversione e le rese più alte siano ottenute utilizzando i due catalizzatori di Au/Cu con rapporto molare 3/1. Inoltre, dalla Figura 4.15 è possibile notare che la TiO₂ decorata con le nanoparticelle di Au presenta la migliore selettività della reazione verso i prodotti di ossidazione di interesse (DFF, HMFCA, FFCA). Se ne deduce che la presenza di rame nei sistemi Au₃Cu₁ e (Au₃)Cu₁ ha un effetto positivo rispetto al monometallico di Au sulla conversione ma che aumenta sia la resa nei prodotti di ossidazione selettiva che quella nei prodotti di ossidazione totale (CO e CO₂). Tuttavia un ulteriore aumento della presenza di Cu influisce negativamente sia sulla resa che sulla selettività dei prodotti di interesse fino al limite in cui il catalizzatore diventa pressoché inattivo (Au₁Cu₃).

In ogni caso i catalizzatori che mostrano le migliori proprietà fotocatalitiche sono quelli decorati con nanoparticelle monometalliche di Au, in quanto hanno il miglior compromesso tra resa e selettività e il più basso carbon-loss.

Si presentano in Figura 4.16 e Figura 4.17 i grafici di confronto di conversione, resa e selettività per i catalizzatori a base di Au/Pd.

Figura 4.16 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per catalizzatori a base di Au/Pd su TiO₂-m. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

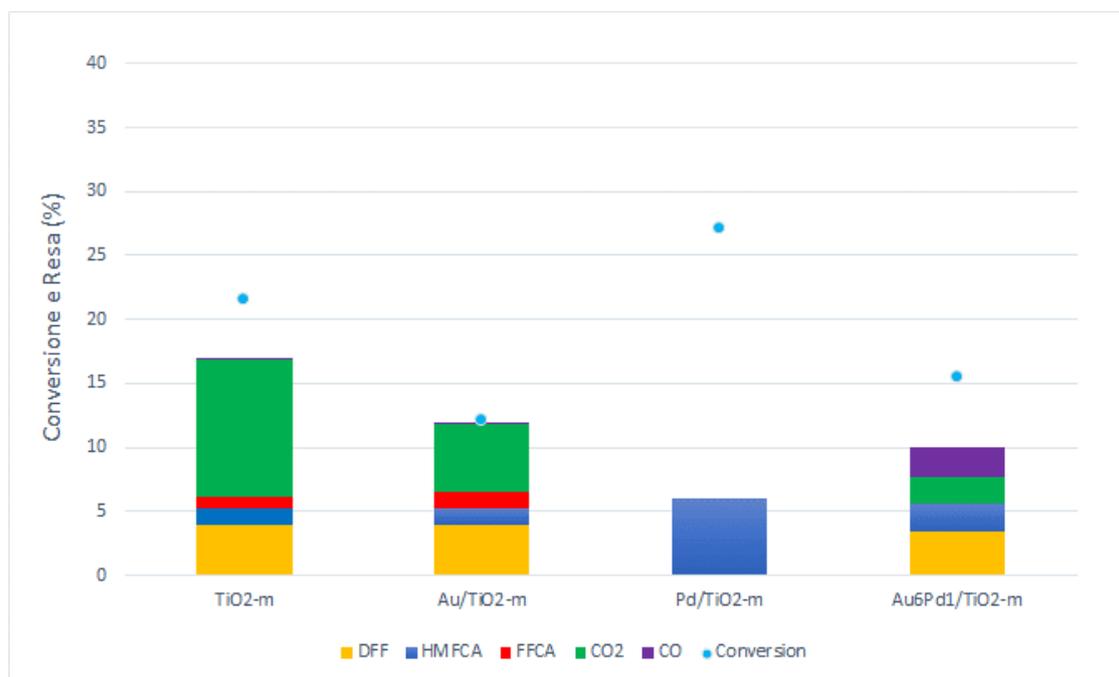
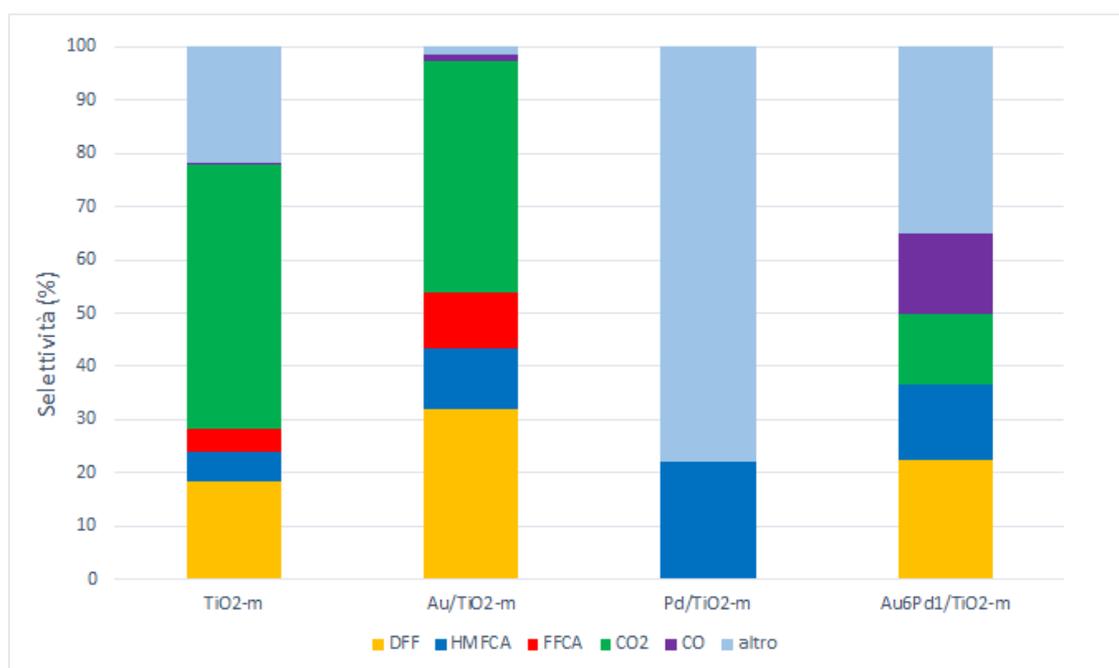


Figura 4.17 - Grafico di confronto sulla selettività dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per catalizzatori a base di Au/Pd su TiO₂-m



Dai grafici si osserva come il campione Pd/TiO₂-m non sia fotocataliticamente attivo in quanto non si nota la formazione di DFF mentre il 6% di HMFCA osservato è probabilmente da attribuirsi alla presenza in ambiente di reazione di una piccola quantità di NaOH. Infatti, durante la procedura di decorazione della TiO₂ con il Pd, la sospensione di nanoparticelle è stata concentrata tramite rotavapor (poichè i filtri a cellulosa rigenerata non si sono dimostrati efficaci per queste nanoparticelle) e per questo motivo probabilmente siano rimaste tracce sul catalizzatore decorato finale della base utilizzata nel corso della preparazione delle nanoparticelle. Per Au₆Pd₁ i livelli in resa di DFF e HMFCA non raggiungono quelli dell’Au mentre si nota una maggiore formazione di CO e un maggiore carbon-loss. Da questi dati risulta evidente che la presenza del Palladio ha un effetto negativo sulla reazione, questo potrebbe essere correlato al fatto che esso non assorbe luce nel visibile e quindi potrebbe dimostrare che la formazione di radicali utili a una fotossidazione selettiva sono strettamente dovuti anche a un assorbimento di luce nel visibile.

Possiamo quindi infine concludere che l’oro come decorante ha le migliori proprietà fotocatalitiche.

4.4 Studio delle proprietà fotocatalitiche dei catalizzatori preparati per Spray-Freeze-Granulation (SFG)

4.4.1 Preparazione catalizzatori mediante Spray-Freeze-Granulation

Con lo scopo di aumentare l’area superficiale esposta sia alla radiazione luminosa che ai reagenti, e con il proposito di evitare la parziale distruzione della porosità dell’ossido e la disomogenea distribuzione delle nanoparticelle, alcuni dei nostri catalizzatori decorati sono stati sviluppati con una tecnica innovativa, lo Spray-Freeze-Granulation.

La preparazione mediante Spray-Freeze-Granulation (SFG) comporta la preparazione di una sospensione contenente i componenti del sistema, nella spruzzatura della sospensione (tramite una pompa peristaltica) e dell’azoto gassoso in un becher contenente azoto liquido, e nella liofilizzazione dei granuli congelati. Nel corso di lavori precedenti² è stata ottimizzata la formulazione delle sospensioni contenenti TiO₂-P25. In particolare, si è

osservato che la granulazione della polvere di titanio in presenza di SiO₂ poteva portare alla formazione di granuli ad alta area superficiale (Tabella 4.6).

Tabella 4.8 - Confronto tra le Aree Superficiali Specifiche della TiO₂ commerciale e di quelle ottenute per SFG.

Catalizzatore	TiO ₂ -P25 (P-25)	TiO ₂ -P25:SiO ₂ 1:3 SFG	TiO ₂ -P-25:SiO ₂ 1:5 SFG
Area Superficiale Specifica (m²/g)	59	121	138

L'ottimizzazione dei rapporti da utilizzare tra TiO₂ e SiO₂ nelle composizioni studiate ha portato all'ottenimento dei migliori risultati con composizione TiO₂:SiO₂ di 1:3 e 1:5. La presenza del sol di silicio nella formulazione è utile per favorire l'eterocoagulazione, e permettere di ottenere granuli sferici e omogenei ad elevata resistenza, inoltre è utile per avere una sospensione a viscosità adatta alla procedura di spruzzaggio, la presenza di silice aumenta anche in maniera significativa l'area superficiale specifica della nanopolvere.

Tramite la tecnica di SFG sono stati preparati diversi fotocatalizzatori (Tabella 4.7) utilizzando i rapporti TiO₂/SiO₂ ottimizzati (1:3 e 1:5) ed inserendo le nanoparticelle preformate che sono risultate le più interessanti dallo screening fotocatalitico sui catalizzatori IWI, ovvero Au, Au₃Cu₁, (Au₃)Cu₁ (sistema Au-core Cu-shell). Tali sistemi sono stati preparati utilizzando la TiO₂-m poiché tra gli ossidi di titanio studiati è quello che ha dimostrato proprietà catalitiche più selettive.

Tabella 4.9 - Catalizzatori ottenuti per SFG e relative Aree Superficiali Specifiche

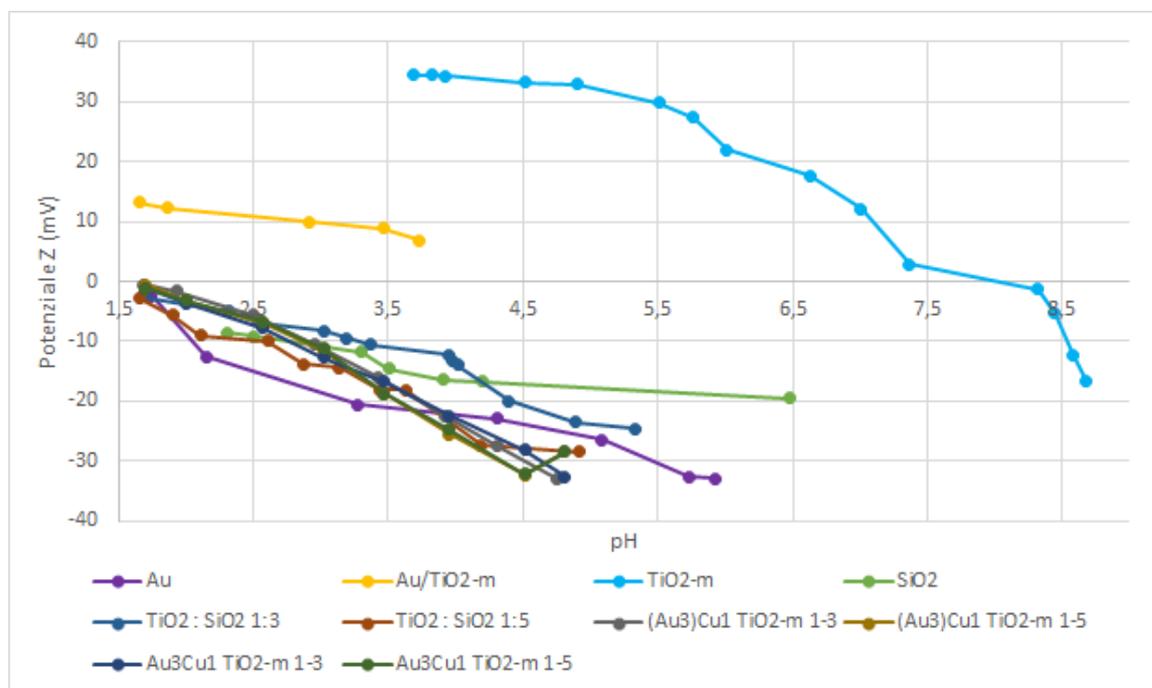
Catalizzatore	Area Superficiale Specifica (m²/g)
TiO ₂ -m	129
Au/TiO ₂ -m	130
Au SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:3	169
Au SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:5	174
Au ₃ Cu ₁ / TiO ₂ -m	108

Au ₃ Cu ₁ SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:3	132
Au ₃ Cu ₁ SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:5	140
(Au ₃)Cu ₁ / TiO ₂ -m	109
(Au ₃)Cu ₁ SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:3	151
(Au ₃)Cu ₁ SFG TiO ₂ -m SiO ₂ 1:5	152

Come si può notare dalle aree superficiali misurate, la sintesi mediate SFG di sistemi misti contenenti nanoparticelle preformate e TiO₂/SiO₂, permette di ottenere fotocatalizzatori ad area superficiale significativamente più alta che con la semplice impregnazione della titania. Questo effetto è particolarmente evidente con alto carico di SiO₂. L'inserimento delle nanoparticelle di Au sembra essere di maggior impatto rispetto ai sistemi misti Au/Cu ed i catalizzatori contenenti il sistema monometallico mostrano area superficiale di circa 20 m²/g più alta rispetto ai sistemi Au/Cu.

Prima della granulazione, le sospensioni contenenti TiO₂-m, SiO₂ e il sol metallico sono state studiate mediante misure di potenziale Z (Figura 4.18).

Figura 4.18 - Grafico di evoluzione del potenziale Z contro il pH



Dal grafico in Figura 4.18 si osserva che il potenziale zeta della $\text{TiO}_2\text{-m}$ è positivo fino a pH 8, mentre quello della SiO_2 e dei sols di nanoparticelle è negativo in tutto il range di pH studiato. La miscelazione di TiO_2 , silice e nanoparticelle porta a sospensioni stabili con potenziale Z negativo portando ad ipotizzare che nella sospensione la silice si vada a depositare sulla TiO_2 ricoprendola interamente.

4.4.2 Caratterizzazione dei sistemi ottenuti mediante Spray Freeze Granulation.

Dalle immagini SEM-FEG in Figura 4.19, Figura 4.20, Figura 4.21, Figura 4.22 è possibile osservare che la struttura dei catalizzatori SFG è quella di una microsfera molto porosa.

Figura 4.19 – SEM-FEG di $\text{Au}_3\text{Cu}_1/\text{TiO}_2\text{-m SiO}_2$ 1:3

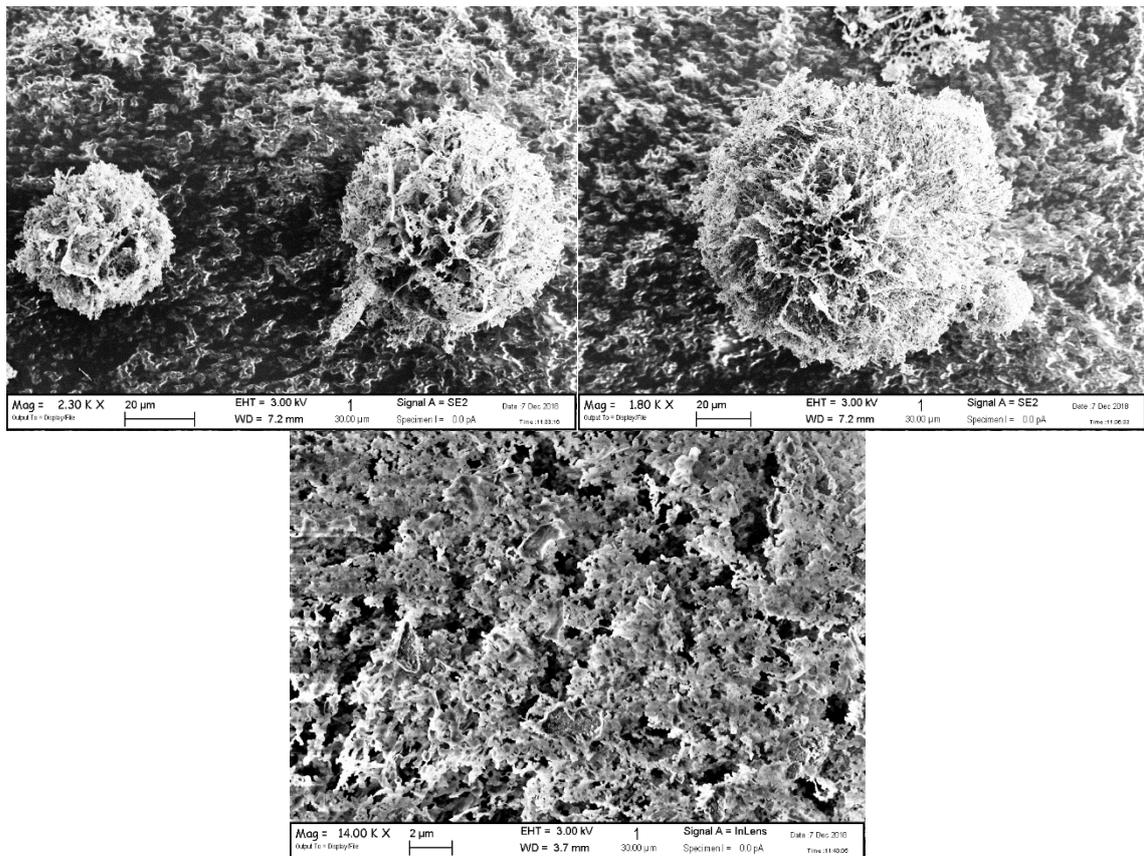


Figura 4.20 – SEM-FEG di $(Au_3)Cu_1/TiO_2-m SiO_2$ 1:3

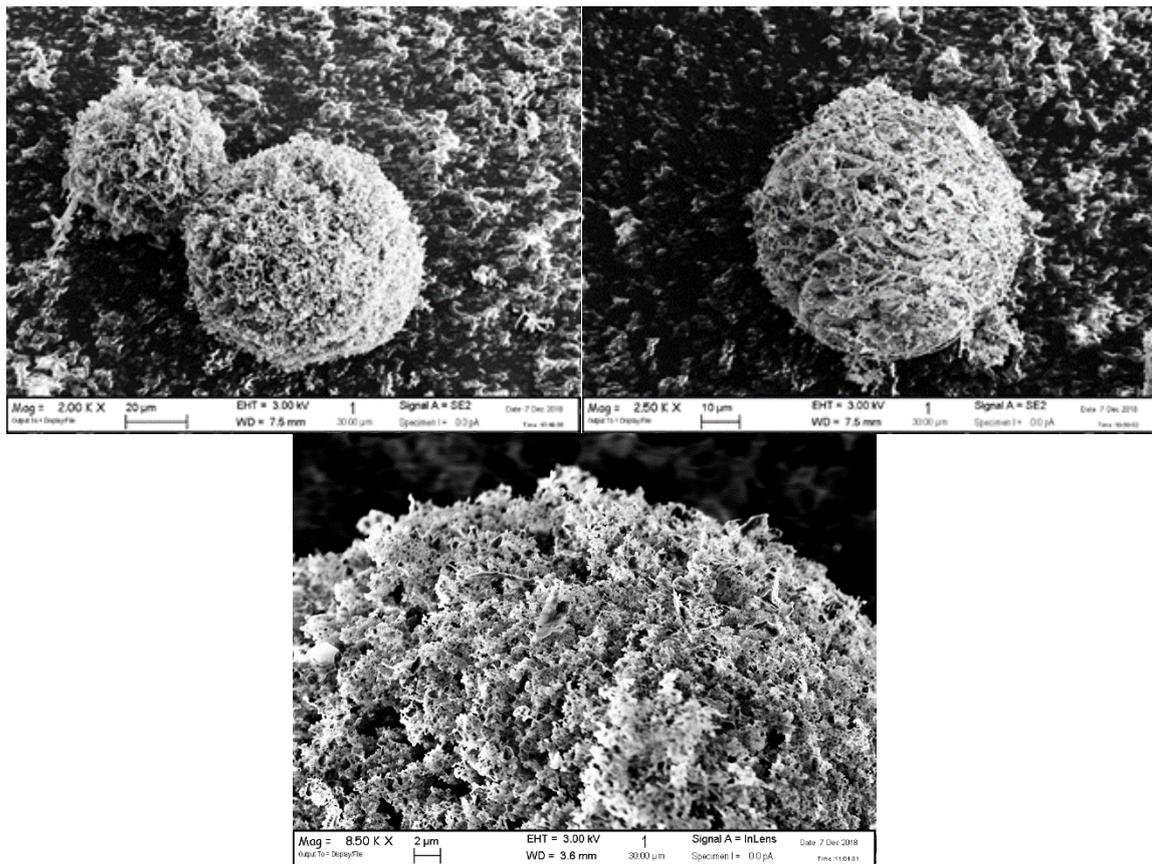
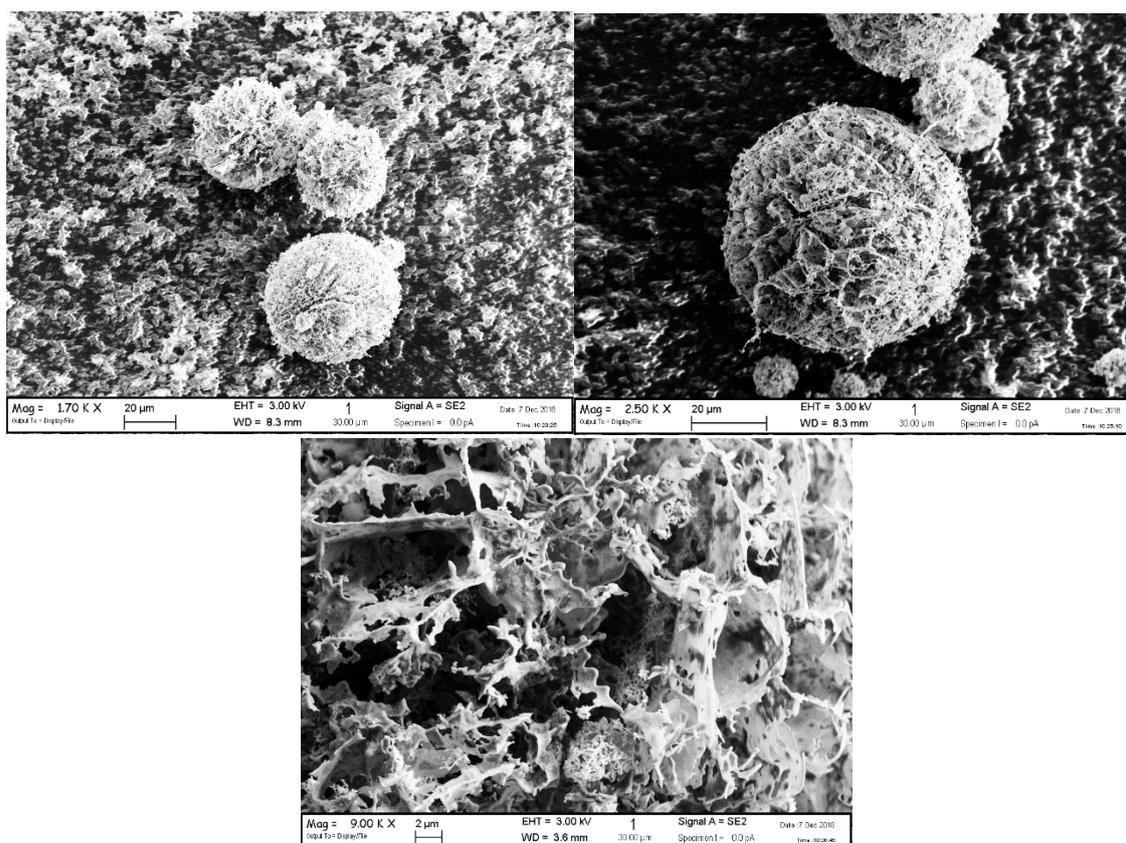


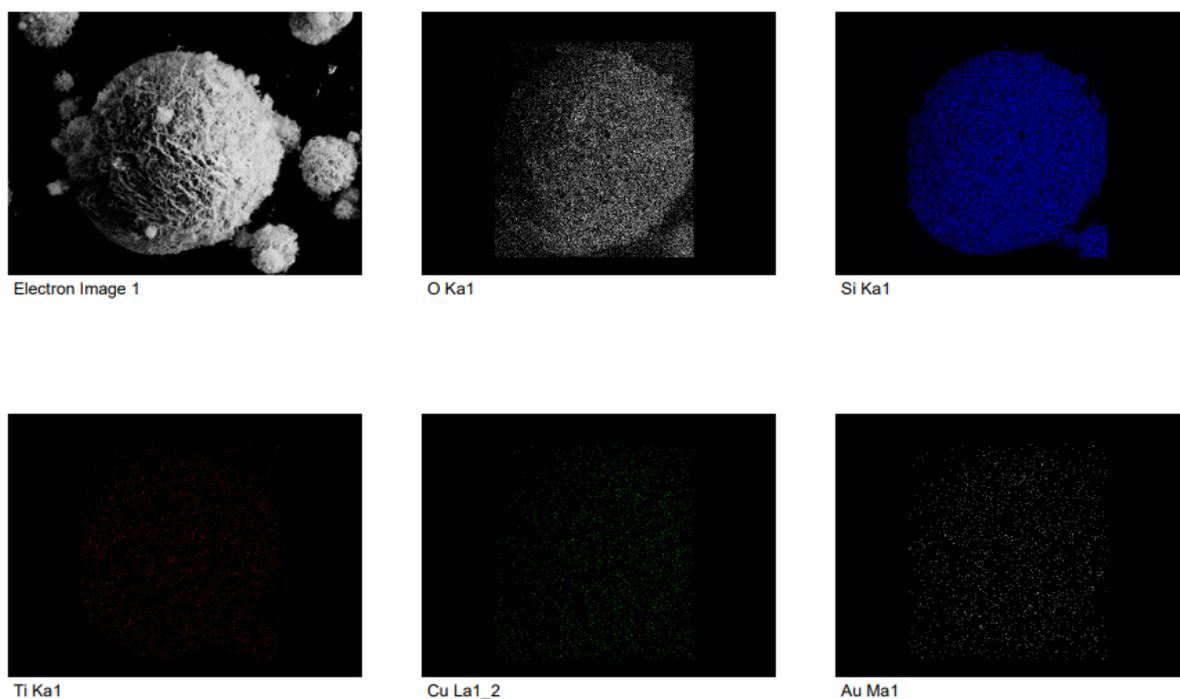
Figura 4.22 – SEM-FEG di $(Au_3)Cu_1/TiO_2-m SiO_2$ 1:5



Dalle Figura 4.19Figura 4.20Figura 4.21Figura 4.22 è possibile notare che sostanzialmente si ha una diversa compattazione dei granuli se si usano rapporti diversi tra TiO_2 e SiO_2 (1:3 e 1:5). Infatti, le microsferiche ottenute con rapporto 1:3 presentano una struttura più aperta di quelle a rapporto 1:5 che invece sono più chiuse. Lo stesso andamento è stato già osservato nella preparazione di TiO_2 SFG non decorata di una ricerca precedente², dove si è visto anche che la calcinazione influisce sul grado compattazione della struttura del granulo, e l'influenza è determinata dalla temperatura di calcinazione.

La distribuzione di silice, titania e metallo all'interno della nanopolvere è stata studiata mediante analisi EDX. In particolare, dalle mappe ottenute sul campione $(Au_3)Cu_1/TiO_2-m SiO_2$ 1:5 in Figura 4.23 si può vedere la distribuzione delle componenti. La distribuzione appare omogenea per SiO_2 , TiO_2 , Au e Cu mostrando che le diverse fasi disperse nella sospensione di partenza si distribuiscono omogeneamente nei granuli liofilizzati.

Figura 4.23 - Mappa EDX di $(Au_3)Cu_1/TiO_2-m SiO_2$ 1:5 SFG



Dal TEM in Figura 4.24 è possibile vedere la distribuzione del metallo nella polvere granulata e la dimensioni delle diverse componenti del sistema dopo liofilizzazione. Da queste immagini si nota come la titania preparata mediante microemulsione abbia una forma pressoché cubica, mentre la silice sia di forma più sferica. Le nanoparticelle di Au sono ben distribuite nel solido e la loro dimensione è approssimativamente 4 nm (Figura 4.24). Questo significa che la procedura di SFD non ha portato ad alcun accrescimento delle nanoparticelle preformate di partenza che mostravano un diametro di 4,1 nm.

Figura 4.24 - TEM di Au/TiO₂-m SiO₂ 1:3 SFG

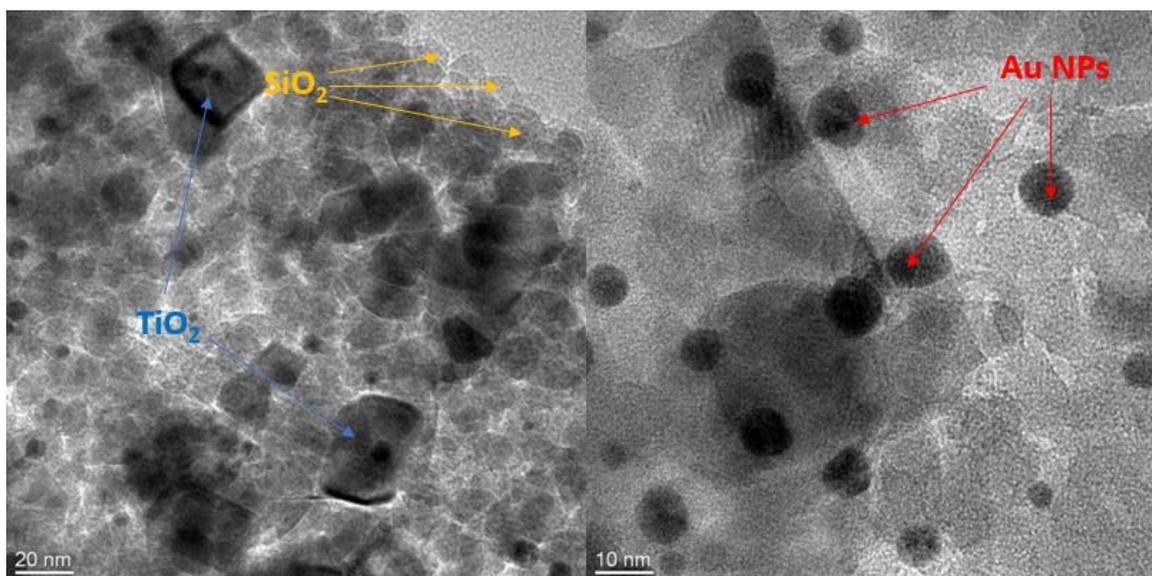
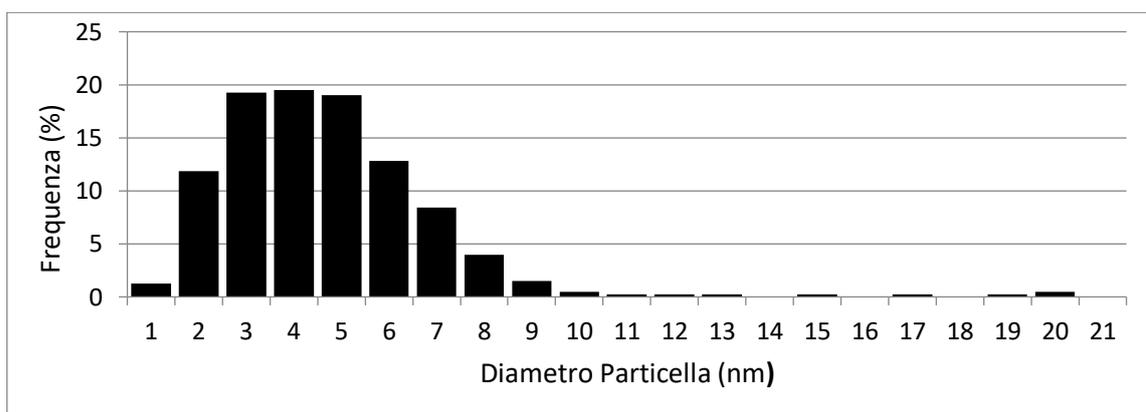


Figura 4.25 - Diametro medio delle nanoparticelle sulla superficie del catalizzatore SFG



4.4.3 Test Fotocatalitici

4.4.3.1 Introduzione

I test fotocatalitici sono stati condotti nelle medesime condizioni dei precedenti catalizzatori, così da avere un confronto valido e riproducibile, e lo studio dei risultati è stato elaborato su due fronti:

- Rapporto silicio/titanio nei catalizzatori
- Tipologia di decorazione dei catalizzatori

4.4.3.2 Influenza della presenza di SiO₂ nel fotocatalizzatore.

Nelle figure riportate di seguito vengono riassunti i risultati di confronto basati sui test fotocatalitici condotti a tempo di reazione di 1h, utilizzando materiali a base di TiO₂-m, nanoparticelle e SiO₂ a contenuto diverso. In particolare, il confronto si è basato su sistemi preparati inserendo le nanoparticelle preformate su ossidi misti di titanio e silicio a 2 differenti rapporti molari (1:3 e 1:5), preparati mediante SFG e su TiO₂-m, decorata mediante Incipient Wetness Impregnation.

Il confronto risulta utile per capire in che modo la presenza di SiO₂ influenzi le proprietà fotocatalitiche.

Dallo studio della Figura 4.26, dove viene riportato il confronto tra i fotocatalizzatori decorati con nanoparticelle monometalliche di Au, si osserva che la conversione è più alta utilizzando i sistemi contenenti ossido di silicio, in particolare per il sistema Au SFG TiO₂-m SiO₂ 1:3 (conversione HMF del 21%). Il sistema Au/TiO₂-m risulta però più selettivo e con un bilancio al carbonio migliore. Infatti, dalla Figura 4.27 risulta evidente che per i catalizzatori preparati mediante SFG mostrano una diminuzione della selettività in DFF e dell'FFCA ed un aumento nella produzione di sottoprodotti non identificati (indicati in figura con "altro").

Figura 4.26 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle di Au. [Au SFG TiO₂-m SiO₂ 1:5, Au SFG TiO₂-m SiO₂ 1:3, e Au/TiO₂-m]. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

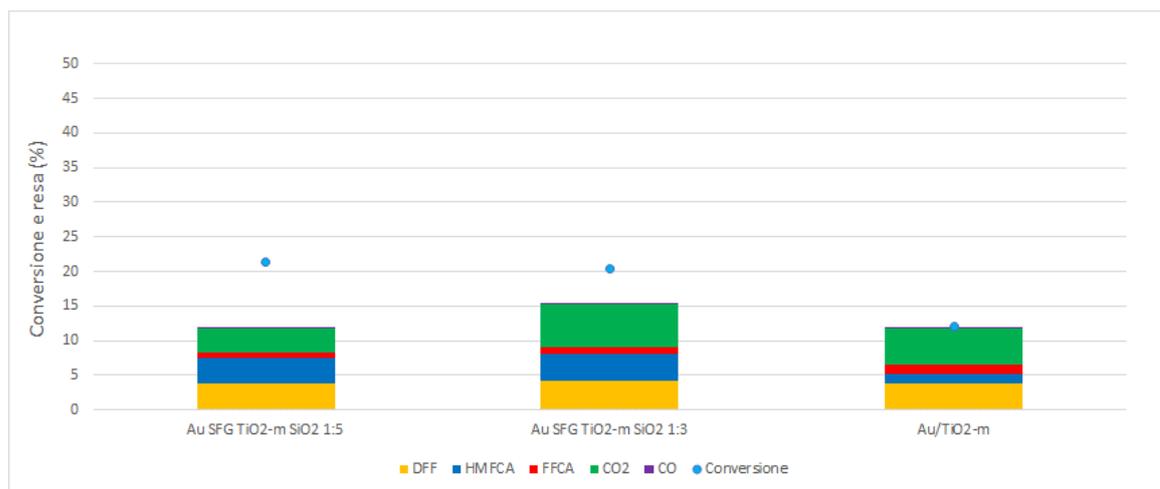
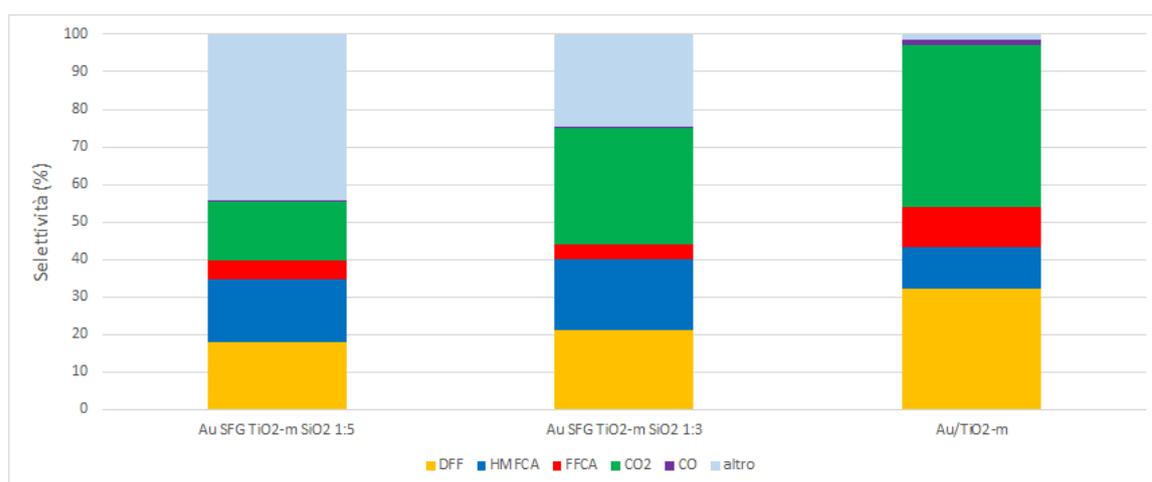


Figura 4.27 - Grafico di confronto sulla selettività per i prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle di Au. [Au SFG TiO₂-m SiO₂ 1:5, Au SFG TiO₂-m SiO₂ 1:3, e Au/TiO₂-m].



Nel caso dei sistemi decorati con nanoparticelle bimetalliche Au_3Cu_1 (Figura 4.28) il comportamento fotocatalitico è leggermente differente. I campioni mostrano infatti una maggiore conversione nel caso dell'inserimento di SiO_2 in un rapporto 1:3 (campione $Au_3Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:3) ma non per un rapporto 1:5, mentre le rese così come le selettività (Figura 4.29) sono minori per i catalizzatori preparati mediante SFG rispetto al catalizzatore impregnato.

Figura 4.28 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle di Au_3Cu_1 . [$Au_3Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:5, $Au_3Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:3, e $Au_3Cu_1/TiO_2\text{-}m$]. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura $30^\circ C$, Pressione 0,5 bar.

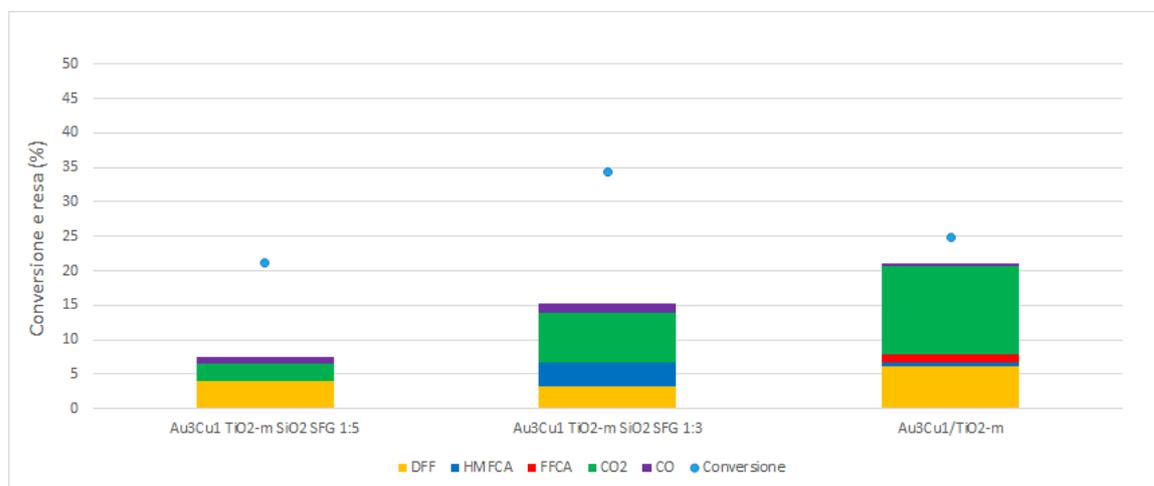
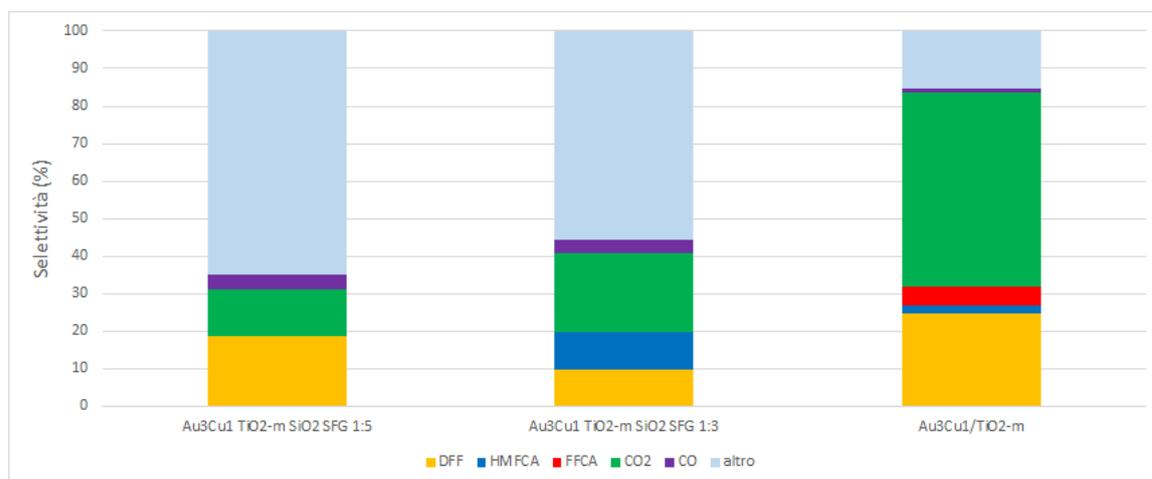


Figura 4.29 - Grafico di confronto sulla selettività per i prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle di Au_3Cu_1 . [Au_3Cu_1 TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:5, Au_3Cu_1 TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:3, e Au_3Cu_1/TiO_2 -m.]



Per quanto riguarda i catalizzatori decorati con le NPs del core shell (Au_3) Cu_1 (Figura 4.30 e Figura 4.31) si osserva lo stesso andamento osservato per l' Au e per l' Au_3Cu_1 : la conversione dell' HMF è infatti maggiore per gli ossidi misti, e in particolare per quello il cui rapporto tra TiO_2 e SiO_2 è 1:3. Le rese e le selettività invece diminuiscono nei catalizzatori preparati mediante SFG per quasi tutti i prodotti di ossidazione tranne che per gli intermedi HMFCa e CO, inoltre il bilancio al carbonio risulta migliore per il sistema preparato mediante impregnazione suggerendo che l' introduzione di SiO_2 nel sistema e l' aumento di area superficiale tendano a favorire sì la conversione dell' HMF ma a scapito della selettività nei prodotti di ossidazione selettiva.

Nel complesso questi risultati inducono a pensare che la presenza di silice nei sistemi favorisca l' aumento di reattività dei fotocatalizzatori, con un notevole incremento della conversione di HMF nei diversi materiali. L' attivazione è però prevalentemente a favore dei processi di ossidazione non selettivi che portano alla formazione di CO_2 ed altri sottoprodotti non identificati. Questi dati quindi, pur mostrando che la metodologia di preparazione dei granulati per via spray-freeze drying è interessante per l' ottenimento di polveri ad alta area superficiale, suggeriscono la necessità di ottimizzare la composizione dei foto catalizzatori per migliorarne la selettività nei prodotti di interesse.

Figura 4.30 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle core-shell $(Au_3)Cu_1$. [$(Au_3)Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:5, $(Au_3)Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:3, e $(Au_3)Cu_1/TiO_2\text{-}m$]. Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

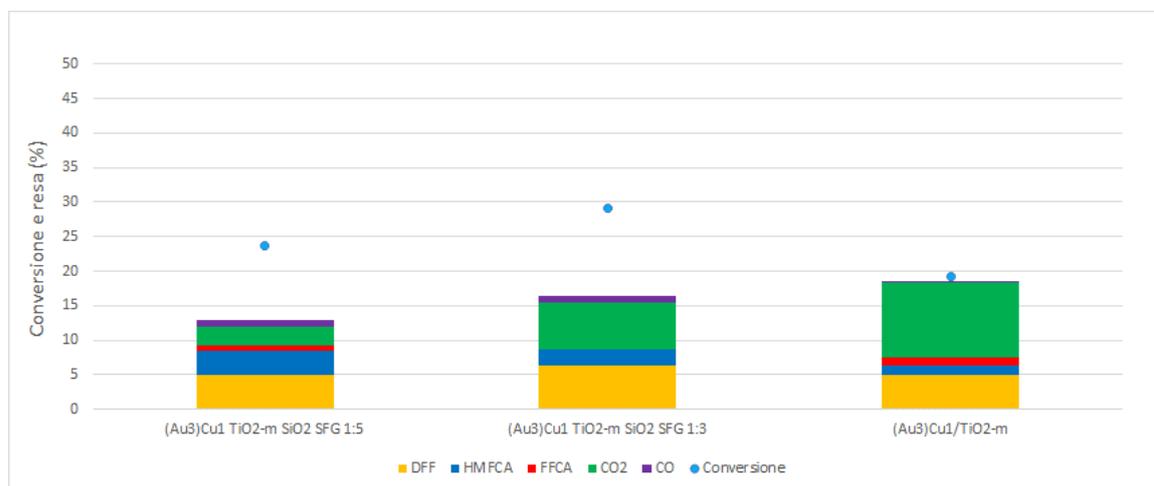
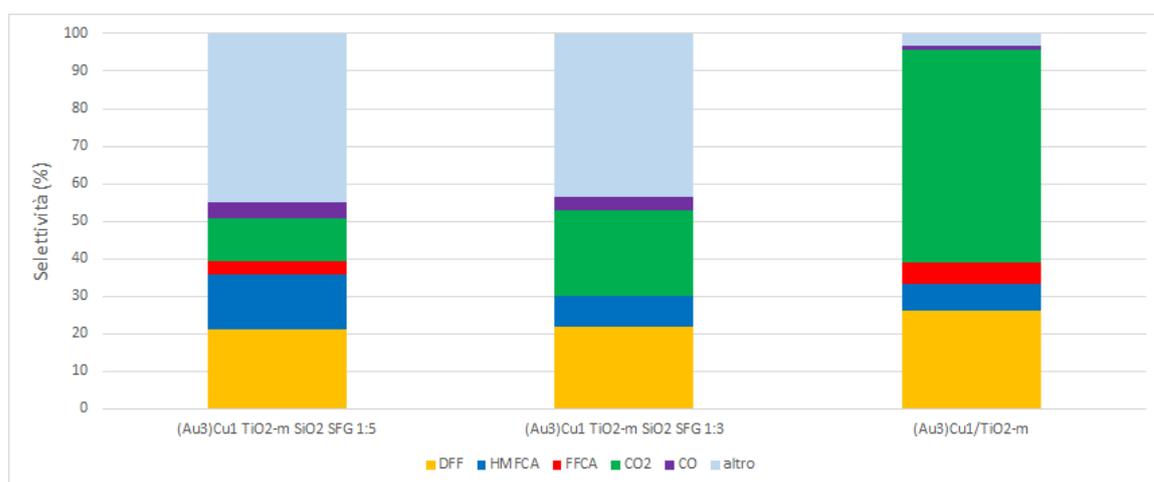


Figura 4.31 - Grafico di confronto sulla selettività per i prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati decorati con nanoparticelle core-shell $(Au_3)Cu_1$. [$(Au_3)Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:5, $(Au_3)Cu_1 TiO_2\text{-}m SiO_2$ SFG 1:3, e $(Au_3)Cu_1/TiO_2\text{-}m$].



4.4.3.3 *Influenza della composizione delle nanoparticelle metalliche*

Con lo scopo di capire se l'interazione tra nanoparticelle e ossido misto $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ portano agli stessi risultati dei precedenti ossidi di titanio impregnati per Incipient Wetness Impregnation, è stato condotto anche un confronto sulle diverse nanoparticelle decoranti selezionate tra le migliori dei precedenti test fotocatalitici.

I grafici che si riportano presentano conversione, resa e selettività a tempo di reazione 1h, per un ossido misto $\text{TiO}_2\text{-m SiO}_2$ a rapporto fisso (1:5 o 1:3), decorato con tre diverse classi di nanoparticelle:

- monometalliche (Au)
- lega (Au_3Cu_1)
- core shell ($(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$)

Dalla Figura 4.32 risulta che per i sistemi SFD con rapporto 1:5, questa volta la decorazione con $(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$ porta a conversione dell'HMF maggiore (24%), e a maggiori rese per quasi tutti i prodotti di ossidazione (DFP,FFCA, CO) con eccezione di FFCA e CO_2 . Au_3Cu_1 in lega come decorante ha invece le caratteristiche peggiori. Prendendo in considerazione le selettività (Figura 4.33) l'andamento è lo stesso delle rese. Questi dati non coincidono con quelli ottenuti precedentemente per i catalizzatori impregnati con Incipient Wetness Impregnation, il che lascia ipotizzare che qui ci sia una diversa interazione tra metallo e supporto che permette di favorire l'ossidazione selettiva per la decorazione con il core shell piuttosto che per la lega Au_3Cu_1 o l'Au sulla $\text{TiO}_2\text{-m SiO}_2$ 1:5 SFG.

Tuttavia, la situazione si ribalta per i catalizzatori di ossidi misti $\text{TiO}_2\text{-m: SiO}_2$ a rapporto 1:3 (Figura 4.34). Infatti, possiamo osservare che la conversione dell'HMF maggiore è ottenuta ad opera dell'ossido misto decorato con la lega Au_3Cu_1 . Per quanto riguarda le rese e le selettività (Figura 4.35) questa volta sono migliori per Au SFG $\text{TiO}_2\text{-m SiO}_2$ 1:3 tranne che per la DFP che risulta leggermente più alta per $(\text{Au}_3)\text{Cu}_1$ $\text{TiO}_2\text{-m SiO}_2$ SFG 1:3.

Le differenze tra questi risultati sono comunque abbastanza piccole e sembrano indicare un generale aumento della reattività in presenza di SiO_2 nei sistemi a scapito della selettività nei prodotti di interesse. Sarà quindi indispensabile procedere con un'ottimizzazione ulteriore delle fasi presenti nel sistema nel corso del futuro lavoro di ricerca.

Figura 4.32 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati con TiO_2/SiO_2 a rapporto 1:3 decorati con vari metalli (Au SFG TiO_2 -m SiO_2 1:5, Au_3Cu_1 TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:5, e $(Au_3)Cu_1$ TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:5). Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

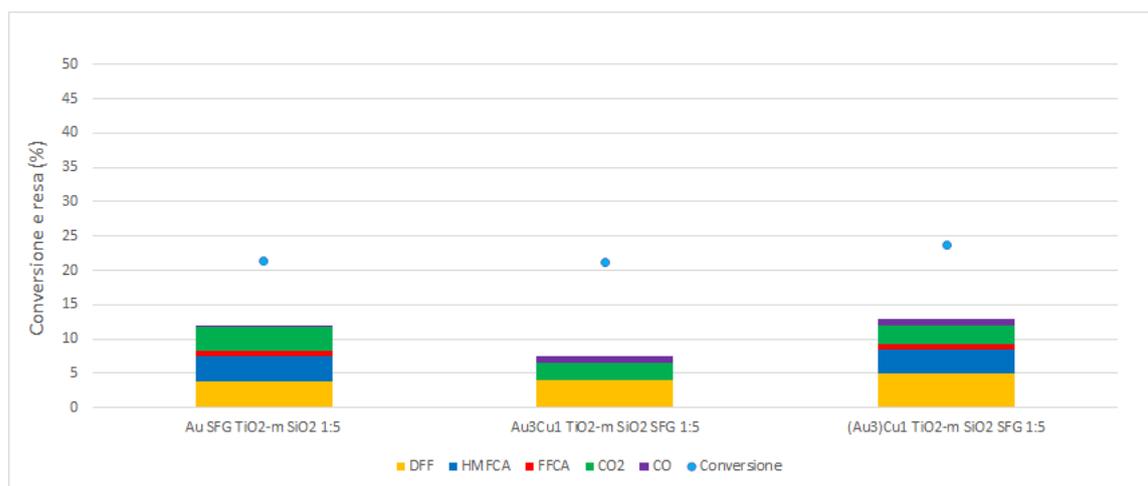


Figura 4.33 - Grafico di confronto sulla selettività per i prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati con TiO_2/SiO_2 a rapporto 1:5 decorati con vari metalli (Au SFG TiO_2 -m SiO_2 1:5, Au_3Cu_1 TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:5, e $(Au_3)Cu_1$ TiO_2 -m SiO_2 SFG 1:5).

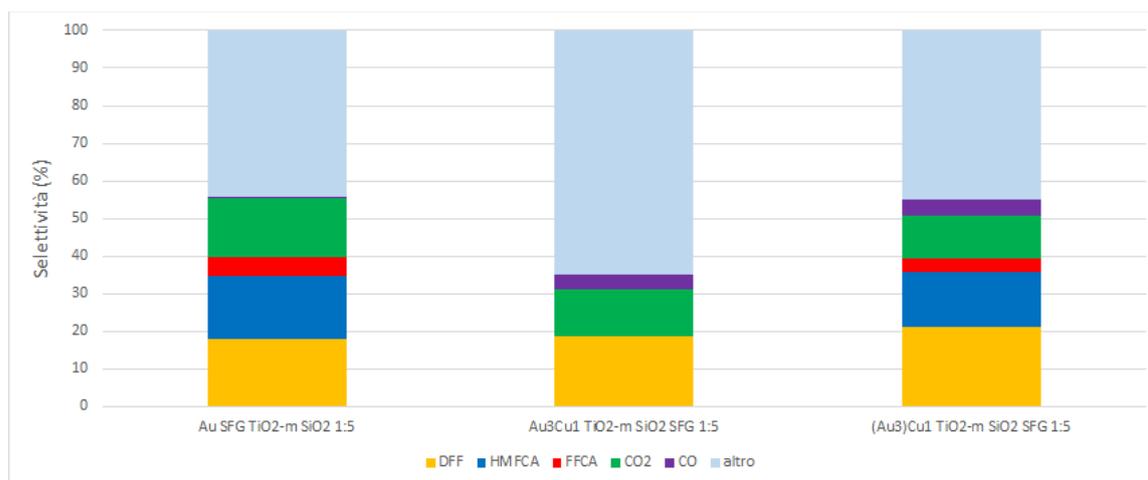


Figura 4.34 - Grafico di confronto sulla conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati con TiO_2/SiO_2 a rapporto 1:3

decorati con vari metalli. (Au SFG TiO_2 - m SiO_2 1:3, Au_3Cu_1 TiO_2 - m SiO_2 SFG 1:3, e $(Au_3)Cu_1$ TiO_2 - m SiO_2 SFG 1:3). Condizioni di reazione: Tempo di reazione 1 h, temperatura 30°C, Pressione 0,5 bar.

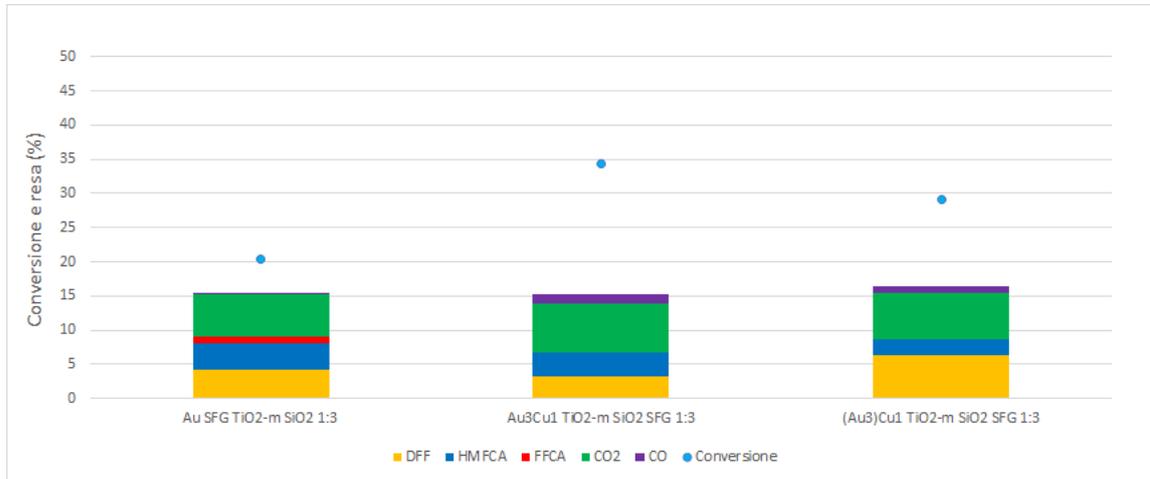
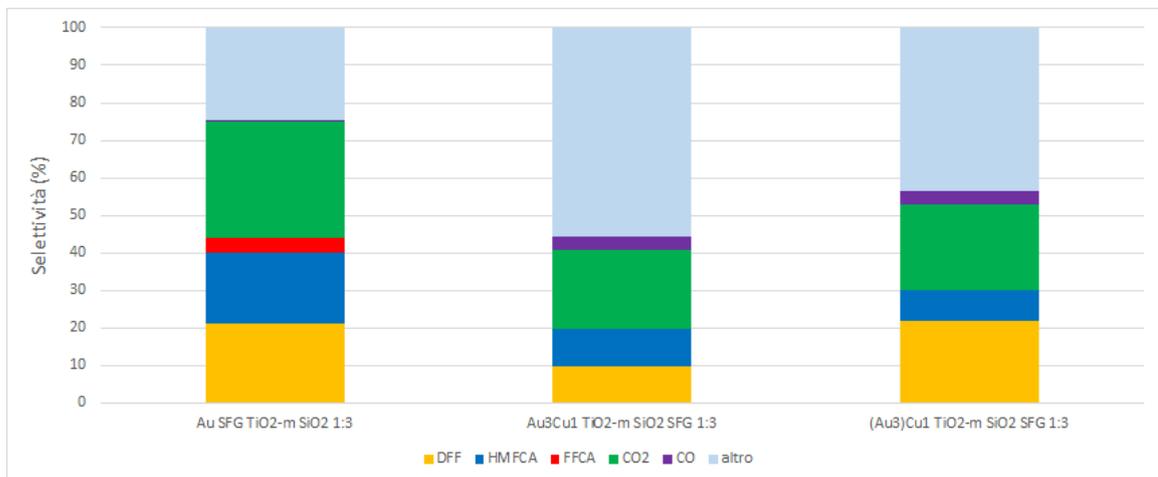


Figura 4.35 - Grafico di confronto sulla selettività per i prodotti di reazione nei test fotocatalitici per i campioni granulati con TiO_2/SiO_2 a rapporto 1:3 decorati con vari metalli. (Au SFG TiO_2 - m SiO_2 1:3, Au_3Cu_1 TiO_2 - m SiO_2 SFG 1:3, e $(Au_3)Cu_1$ TiO_2 - m SiO_2 SFG 1:3)



¹ Andersson M., Kiselev A., Österlund L., Palmqvist A.E.C., *Microemulsion-Mediated Room-Temperature Synthesis of High-Surface-Area Rutile and Its Photocatalytic Performance*. *J. Phys. Chem. C*, *111*, 6789–6797, (2007).

² A. Lolli, M. Blosi, S. Ortelli, A. L. Costa, I. Zanoni, D. Bonincontro, F. Carella, S. Albonetti, *Innovative synthesis of nanostructured composite materials by a spray-freeze drying process: efficient catalysts and photocatalysts preparation*. *Catalysis Today*, (2019) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.022>.

CONCLUSIONI

Durante questo lavoro di tesi sono state preparate nanopolveri di TiO_2 ad elevata area superficiale specifica, usando la tecnica della microemulsione ottimizzata su un quantitativo di 10 gr. Il tipo di sintesi impiegata è a micelle inverse in quanto il disperdente è organico e le micelle dove la TiO_2 cristallizza sono acquose. Le analisi XRD hanno confermato, dal confronto con i riflessi tipici, l'ottenimento di una TiO_2 composta prevalentemente da anatase. Il materiale preparato si è dimostrato maggiormente selettivo nella reazione di foto-ossidazione dell'HMF rispetto ad altre tipologie di TiO_2 commerciali (TiO_2 -P25 Evonik; TiO_2 -DT51 Millenium).

Analisi di spettroscopia Uv-Vis hanno evidenziato un assorbimento limitato all'UV.

Poiché l'attività di questi sistemi è però abbastanza bassa, e l'assorbimento della radiazione solare limitata alla zona dell'UV, la TiO_2 preparata è stata decorata con nanoparticelle preformate per verificare la possibilità di incrementarne l'attività e la selettività. Sono quindi state preparate sospensioni nanoparticellari di Au, Pd, Au/Cu e Au/Pd utilizzando un processo in fase acquosa caratterizzato da un basso impatto ambientale e da un'estrema versatilità. La sintesi sviluppata impiega glucosio come agente riducente in ambiente basico (per aumentare l'efficacia della riduzione) e PVP come stabilizzante (PVP). Le analisi DLS, XRD e TEM hanno evidenziato la presenza di nanoparticelle monodisperse di piccole dimensioni (3-5 nm) e di estrema riproducibilità, come è stato visto dalle analisi DLS delle stesse.

I fotocatalizzatori sono stati preparati decorando la TiO_2 -m con le nanoparticelle per mezzo di due tecniche: Incipient Wetness Impregnation (IWI) e Spray Freeze Granulation (SFG).

La corretta interazione, tra gli ossidi e le nanoparticelle nella sospensione da usare allo SFG è stata monitorata tramite misure di DLS e Potenziale Z.

La produzione di sistemi misti decorati mediante SFG ha portato alla formazione di granuli sferici porosi ad altissima area superficiale. La dispersione delle nanoparticelle è comunque risultata buona anche nei sistemi preparati mediante IWI.

Tutti i fotocatalizzatori stati testati nell'ossidazione selettiva dell'HMF utilizzando un simulatore solare. In un primo tempo le condizioni di reazione sono state ottimizzate per confrontare i sistemi nelle condizioni di massima selettività, portando alla decisione di

svolgere i test per tempi brevi (1h) per minimizzare i processi di decomposizione fotocatalitica

I seguenti test fotocatalitici si sono focalizzati sulla scelta dei migliori materiali per espletare questa funzione. Lo screening dei materiali preparati mediante IWI ha portato all'identificazione del decorazione con le nanoparticelle di Au e Au₃Cu₁ (sia lega che core shell che in lega) come quelli più interessanti per l'ottenimento dei prodotti di interesse (DFF, HMFCA, FFCA) come è possibile vedere in Figura 0.1 e Figura 0.2. In particolare, per la lega Au₃Cu₁ e il core shell sono state ottenute rese più alte anche se confrontabili con quelle dell'Au che tuttavia mostra le selettività verso i prodotti di reazione di ossidazione selettiva migliori e il minor carbon loss.

Figura 0.1 - Grafico di confronto di conversione dell'HMF e resa dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per tutti i catalizzatori IWI

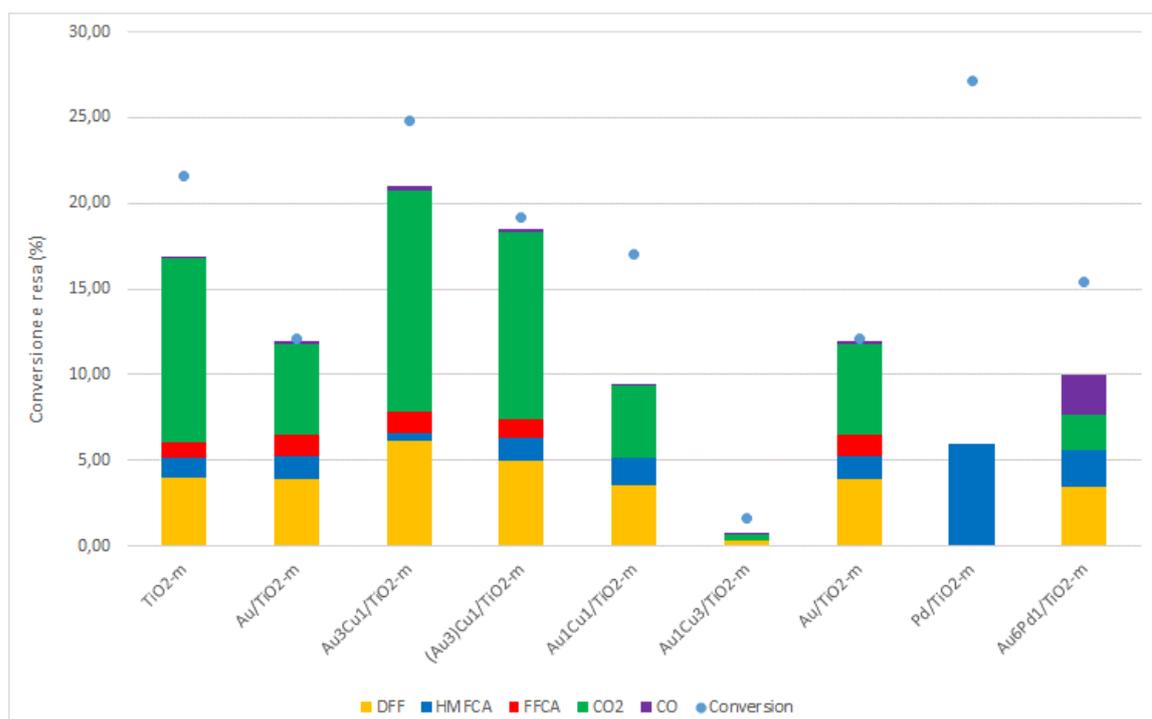
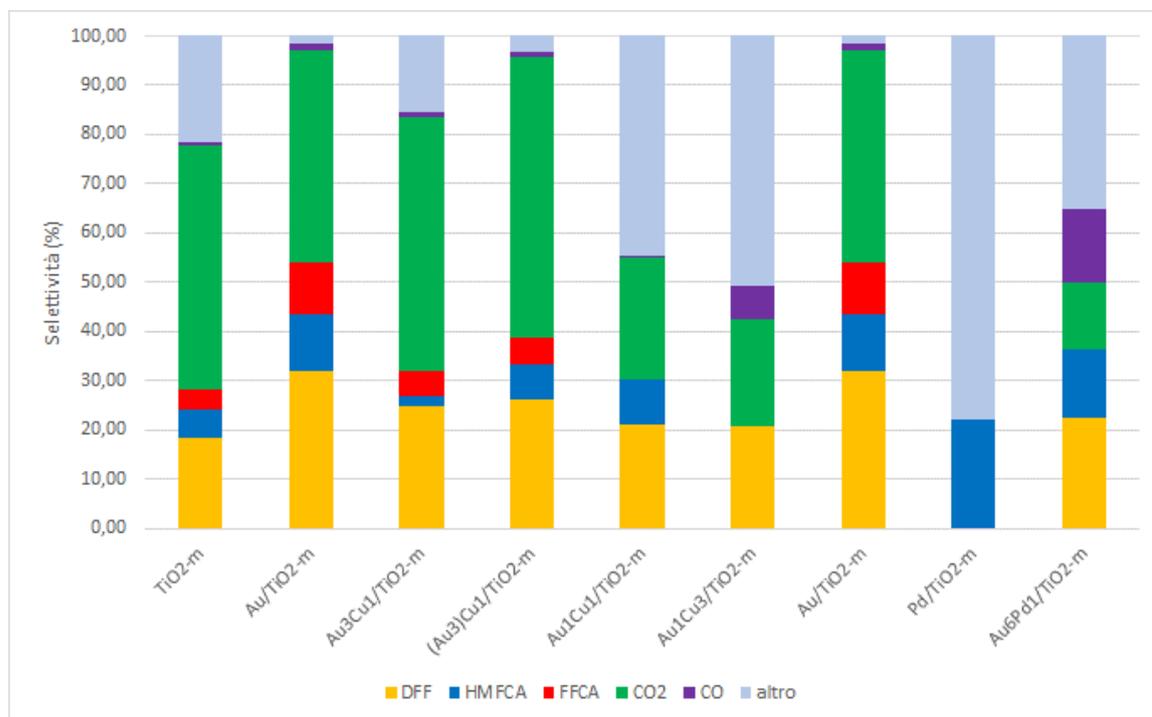


Figura 0.2 - Grafico di confronto sulla selettività dei prodotti di reazione nei test fotocatalitici per tutti catalizzatori IWI



Queste nanoparticelle sono state poi selezionate per l'ottimizzazione del processo di preparazione mediante Spray Freeze Granulation, con cui sono state preparate delle nanopolveri a struttura sferica, come si evince dal SEM-FEG ad alta area superficiale specifica (evidenziato dal BET). La distribuzione e l'interazione dei componenti è stata studiata dall'analisi TEM dove è stato visto che le nanoparticelle si depositano uniformemente sulla superficie dell'ossido misto di titanio e silicio.

Nel complesso i test fotocatalitici dei materiali SFG inducono a pensare che la presenza di silice nei sistemi favorisce l'aumento di reattività dei fotocatalizzatori, con un notevole incremento della conversione di HMF nei diversi materiali. L'attivazione è però prevalentemente a favore dei processi di ossidazione non selettivi che portano alla formazione di CO₂, CO ed altri sottoprodotti non identificati. Questi dati quindi, pur mostrando che la metodologia di preparazione dei granulati per via spray-freeze drying è interessante per l'ottenimento di polveri ad alta area superficiale, suggeriscono la necessità di ottimizzare la composizione dei fotocatalizzatori per migliorarne la selettività nei prodotti di interesse.